

公告本

100 年 8 月 8 日修正本

修正本

發明專利說明書

(2011 年 8 月 8 日修正)

※ 申請案號： 93113946

※ 申請日期： 93.5.18

※IPC 分類： C08F 7/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

以無溶劑方式製造丙烯酸酯黏合物質所用之方法

METHOD FOR SOLVENTLESS PRODUCTION OF ACRYLATE-CONTACT-ADHESIVES

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

特薩股份有限公司

TESA SE

代表人：(中文/英文)

1. 安德斯史楚伯/ANDREAS STUBBE

2. 莎賓柯納/SABINE KOERNER

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國漢堡 20253 葵克伯恩街 24 號

Quickbornstrasse 24, 20253 Hamburg, Germany

國籍：(中文/英文)

德國/Germany

三、發明人：(共 3 人)

姓名：(中文/英文)

1. 潔西卡歐文/ERWIN, JESSICA

2.史蒂芬索爾納/ZOELLNER, STEPHAN

3.克勞斯馬索/MASSOW, KLAUS

國 籍：(中文/英文)

1.~3.德國/Germany

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.德國 2003.05.19 103 22 830.6

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。

2.史蒂芬索爾納/ZOELLNER, STEPHAN

3.克勞斯馬索/MASSOW, KLAUS

國 籍：(中文/英文)

1.~3.德國/Germany

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.德國 2003.05.19 103 22 830.6

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：

(一)發明所屬之技術領域

本發明關係一種改良方法，用於藉由無溶劑的聚合作用，連續製造丙烯酸酯壓感黏合物。

(二)先前技術

在工業上的黏合帶用途中常常採用聚丙烯酸酯壓感黏合物。聚丙烯酸酯較之於其他彈性體具有諸多優點。其對於紫外光、氧和臭氧非常安定。合成的或天然橡膠的黏合物含有太多雙鍵物，此使該等黏合物對於此所稱環境影響呈不安定。聚丙烯酸酯之再一優點為其存在於比較寬廣的溫度範圍之透明性和其可用性。

聚丙烯酸酯壓感黏合物一般上是在溶液中藉由一種自由基聚合作用而製成。聚丙烯酸酯通常是以溶液於塗抹架上塗於適當的載體上，繼予乾燥。聚合物因交聯而使內聚力升高。硬化作用則因熱或紫外光交聯或ES硬化(ES：電子輻射)而進行。因為通常溶劑不被回收而表示需要更多有機溶劑，增加環境負擔，上述方法被認為比較耗費成本而影響生態。

再者，製成無泡之高塗量接觸黏合帶是非常艱難的。

改善此等缺點者是使用熱熔法。壓感黏合物於熔融狀態被塗於載體上。

以此等新的技術，依然受到限制。在塗覆之前，先前在溶液中所製成之壓感黏合物，須在乾燥擠壓機中除去溶劑。藉由在乾燥擠壓機內所作濃縮，須除去聚合物溶液內

之溶劑以至於<2%之殘餘含量。因為聚合作用須在溶液中完成，須耗用大量有機溶劑而影響環境，仍然是一個影響環境的問題。而且，於後繼使用時，在黏合物內可能殘存之溶劑，能夠使有氣味存在。

因此發展出一種無溶劑的丙烯酸酯壓感黏合物的聚合使整個方法有明顯改善。然而因為強烈發熱之聚合作用與黏度上昇結合，仍有困難。高黏度可能引起混合的問題，以至散熱和反應進行的問題。乙烯基單體的自由基聚合為已知，且論述甚豐(Ullmann之工業化學百科，第2版，A21冊，1992，305頁，VCH Weinheim)。

EP 016 03 94 記述在一雙螺桿擠壓機中之聚丙烯酸酯無溶劑製法。依此方法所製成之丙烯酸酯熔質黏合物確實使部分凝膠含量達於55%，因此影響到進一步加工。高凝膠含量將使黏合物不再適於被覆。

用於消除此等缺點之溶液，提供具有平均低分子量和窄的分子量分佈的聚丙烯酸酯黏合物。由於低分子量含量之降低，寡聚體數量很少，黏合物之抗剪強度亦變小。

低分子量黏合物之製造適合使用各種聚合方法。技術之情況為加入調節劑，例如為醇類和硫醇(Makromoleküle, Hans-Georg Elias, 第5版, 1990, Hüthig & Wepf Verlag Basel)。調節劑減少分子量，然而加寬分子量分佈。

(三)發明內容

作為進一步受控制的聚合方法，使用原子轉移基聚合法 ATRP(Atom Transfer Radical Polymerization)，其間採

用作起始劑者，較佳為單官能基或二官能基之第二或第三鹵化物為宜，並對此等鹵化物之概念加上 Cu-、Ni-、Fe-、Pd-、Pt-、Ru-、Os-、Rh-、Co-、Ir-、Cu-、Ag-或 Au-錯合物 [EP 0 824 111；EP 0 826 698；EP 0 824 110；EP 0 841 346；EP 0 850 957]。ATRP 之各種可行性載於 US 5,945,491、US 5,854,364 和 US 5,789,487。一般是使用金屬觸媒，其在黏合物陳化的副作用有負面影響(凝膠化、酯化)。此外此等金屬觸媒為有毒，使黏合物有色，而且只能藉耗費甚鉅之沈降法從聚合物中除去。

一種進一步的變更是 RAFT 法(可逆片斷-加入鏈轉移-Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer)。此方法在 WO 98/01478 和 WO 99/31144 率先載述，然而此方法中的製造技法因為所獲轉化率極低，而且對於丙烯酸酯壓感黏合物所製聚合物之平均分子量太小，不適合用於壓感黏合物之製造。所記述之聚合物因而非可用作丙烯酸酯壓感黏合物。一種載於 DE 100 30 217 用 BDF 之方法得到改善。

在 US 4,581,429 中公開一種受控制的自由基聚合方法。此法使用如式 $R'R''N-O-X$ 之化合物作為起始劑，其中 X 代表一自由基，其為能夠聚合不飽和單體者。然而已證實此反應通常產率甚低。尤其對丙烯酸酯之聚合有問題，只有非常小的產率，而且分子量偏低。

在 WO 98/13392 中載述開鏈烷氧基胺化合物，其為有一對稱之取代基構形。EP 0 735 052 A1 公開一種具有狹窄

聚合分散性之熱塑性聚合物製法。

WO 96/24620 記述一種聚合方法，載述一種非常特別的自由基化合物，其如含磷之硝基氧。

WO 98/30601 公開一種基於咪唑啉基之特別硝醯物。

WO 98/4408 公開一種基於嗎啉、哌嗪酮和哌嗪二酮之特別硝醯物。

DE 199 49 352 A1 公開一種雜環烷氧基胺作為控制自由基聚合之調節劑。

烷氧基胺或對應之自由硝基氧等之適當進一步發展改善了聚丙烯酸酯的製造效率。[Hawker, C. J. 在 1997 春天於舊金山美國化學大會中之演講；Husemann, M. 在澳洲黃金海岸 IUPAC 世界聚合物會議中對「利用「活性」自由基聚合對聚合物改進的新途徑」演講(1998 年 7 月)]。

前面所提示之專利或演講已尋求駕御自由基聚合方法予以改善。雖然聚合方法形成需求，高反應性和高轉化率，同時有高分子量和低的聚合分散性均須實現。因為此中高分子量是接觸黏合用途所需要，對於丙烯酸酯壓感黏合物之共聚合尤為重要。此項需求已由 DE 100 36 801 A1 予以滿足，其間之聚合完成於在有機溶劑或以水為溶劑之聚合作用，所以再度顯現高溶劑消耗或溶劑分離等問題。

所以本發明之課題，是建立一種無溶劑的丙烯酸酯壓感黏合物製法以備用，得以除去所述技術現況之缺點或至最低程度。

令人驚異而發現，以調節物質加入，使聚丙烯酸酯之

分子量分佈狹窄，特別有利於在反應擠壓機內的無溶劑聚合程序，尤其是在一種行星輥組擠壓機內進行。

藉由各物質之加入，調整了聚合程序，並且更精確描述於進一步狀況，在行星輥組擠壓機中以無溶劑聚合成為具有狹窄分子量分佈的聚合物。因此在聚合物內的低分子量和高分子量分子部分明顯減少。由於高分子量部分的剔除而使流動黏度大為減少。故而導致在行星輥組擠壓機中有較佳之混合，並且改善熱的吸取和熱的散去。調整物質之加入，因而使在行星輥組擠壓機內之聚合作用產生具有狹窄分子量分佈的聚合物，令人驚奇發現藉由無溶劑聚合作用之方法將因而使對程序的變動特別不敏感。諸如溫度或轉數在程序中的波動，對於膠化顯然不居優勢。進而發現如是所製聚合物具有較高的交聯效率，對於黏合特性為有助益。

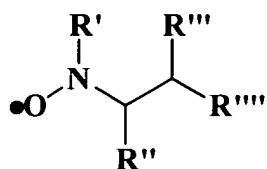
因此本發明關係一種在有聚合作用調節物質下從丙烯酸酯單體連續聚合成為聚丙烯酸酯的方法，其中至少在一聚合步驟之內進行於至少一具反應擠壓機中。反應擠壓機以行星輥組擠壓機為特別有利，尤其是一種注滿流體之行星輥組擠壓機。

較佳之聚合調節物質為選自硝基氧或 RAFT 調節劑，尤其烷氧基胺、三唑咪化合物、硫酯及/或硫代碳酸鹽為佳。

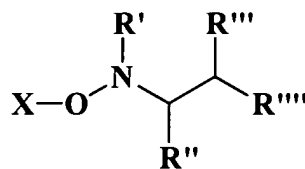
對在行星輥組擠壓機內之無溶劑聚合作用，特別適合之調節物質已證明為不對稱之烷氧基胺，如式 (II)，為與其

自由之硝基氧前置物與緩慢熱分解之偶氮或過氧化物起始劑之化合物。

用於自由基聚合之最佳起始劑系統是用如下各通式化合物之組合而成。



(I)



(II)

其中：

◆ R'、R''、R'''、R''''各自獨立選擇，且為由：

- a) 分支或不分支之 C₁-至 C₁₈-烷基；C₃-至 C₁₈-烯基；C₃-至 C₁₈-炔基；
 - b) 以至少一個 OH 基或鹵原子或甲矽烷醚基取代之 C₁-至 C₁₈-烷基；C₃-至 C₁₈-烯基；C₃-至 C₁₈-炔基；
 - c) C₂-C₁₈-雜烷基，至少具有一個氧原子及/或一個 NR-基於碳鏈之中；其 R 選自 a)、b)或 d)至 g)各基之一；
 - d) 至少具有一酯基、胺基、碳酸基及/或環氧基及/或硫及/或硫化物，尤其是硫醚或二硫代化合物等所取代之 C₁-C₁₈-烷基、C₃-C₁₈-烯基、C₃-C₁₈-炔基；
 - e) C₃-C₁₂-環烷基；
 - f) C₆-C₁₀-芳基；
 - g) 水；
- 等所製成。

◆ X 是一個至少具有一個碳原子所成之基，其係能夠從 X 衍生自由基 X·，啓動烯烴不飽和單體之聚合者。

在此之鹵素較佳為 F、Cl、Br 或 I，更佳為 Cl 和 Br。其作為烷基、烯基和炔基之取代基者不論線性鏈抑或分支鏈皆為適合。

烷基之例，其含 1 至 18 個碳原子者，為甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第三丁基、戊基、2-戊基、己基、庚基、辛基、2-乙基-己基、第三辛基、壬基、癸基、十一烷基、十三烷基、十四烷基、十六烷基和十八烷基。

具有 3 至 18 個碳原子之烯基之例，為丙烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、異丁烯基、正-2,4-戊二烯基、3-甲基-2-丁烯基、正-2-辛烯基、正-2-十二碳烯基、異十二碳烯基和油醯基。

具有 3 至 18 個碳原子之炔基之例，為丙炔基、2-丁炔基、3-丁炔基、正-2-辛炔基和正-2-十八碳炔基。

有羥基取代之烷基之例為羥丙基、羥丁基或羥己基。

鹵素取代之烷基之例為二氯丁基、單溴丁基或三氯己基。

一種適合而在碳鏈中至少有一氧原子之 C₂-C₁₈-雜烷基，例如 -CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₃。

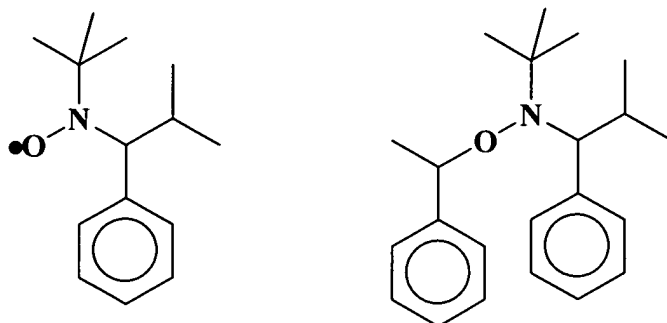
作為 C₃-C₁₂-環烷基者例如環丙基、環戊基、環己基或三甲基環己基。

作為 C₆-C₁₀-芳基者，例如苯基、萘基、苯甲基、或進

一步被取代之苯基，例如乙基、甲苯、二甲苯、三甲苯、異丙苯、二氯苯或溴甲苯。

以上所列僅為各種化合物基之舉例，非為實質之申請範圍。

在本發明一特佳實施例中由化合物 (Ia) 和 (IIa) 結合作為起始劑系統。



(Ia)

(IIa)

在本發明起始劑系統之一種極有利之進一步發展中，包括另加其他自由基起始劑於聚合作用，尤其是熱分解生成自由基之偶氮或過氧化起始劑，原則上對此仍為習知而用於丙烯酸酯之起始劑。以碳為中心之自由基之產生，載於 Houben Weyl, Methoden der Organischen Chemie (有機化學方法)，E19a 冊，第 60-147 頁。此等方法為用於此類中之較佳者。

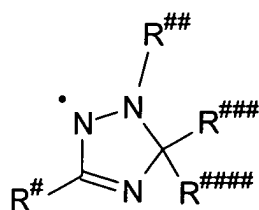
自由基源之例，為過氧化物、過氧化氫和偶氮化合物，若干典型自由基起始劑之非獨特實例，其如二硫酸過氧化鉀、過氧化二苯甲基、枯烯過氧化氫、過氧化環己酮、二-第三-丁基過氧化物、偶氮二異酸丁腈、環己基磺醯基

乙醯基過氧化物、二異丙基過碳酸酯、第三-丁基過辛酸酯、苯並薊那醇(Benzpinacol)。在一種極佳之配置中用 1,1'-偶氮-雙(環己腈)(Vazo 88™, 杜邦)。

式(II)化合物較佳用 0.0001 莫耳%至 1 莫耳%之量, 更佳自 0.0008 至 0.0002 莫耳%, 相對於單體。式(I)化合物較佳用 1 莫耳%至 10 莫耳%, 更佳為 3 至 7 莫耳%, 相對式(II)化合物。c)中之熱分解起始劑用 1 至 10 莫耳%之量為較佳, 較佳為自 3 至 7 莫耳%而相對於式(II)化合物之量。

反應之起始完成於藉式(II)起始劑成分之 X-O-鍵之分離。鍵之分離較佳利用超音波處理、加熱或在 γ 射線波長範圍內之電磁輻射, 或利用微波而發生。C-O-鍵之分離較佳用加熱法, 而且在 70 與 160°C 間之溫度實施。

在另一有利發展中, 起始劑系統至少用如下通式之三唑啉基化合物



(I)

其中 R[#]、R^{##}、R^{###}、R^{####}各自獨立選擇, 或相同而為:

- 分支或不分支之 C₁-至 C₁₈-烷基; C₃-至 C₁₈-烯基; C₃-至 C₁₈-炔基;
- C₁-至 C₁₈-烷氧基;
- 經由至少一個 OH-或一鹵素原子或一種甲矽烷醚取代之

- C₁-至 C₁₈-烷基；C₃-至 C₁₈-烯基；C₃-至 C₁₈-炔基；
- 具有至少一個氧原子及/或一個 NR^{####}基於碳鏈中之 C₂-至 C₁₈-雜烷基，其中 R^{####}可為一個所需之有機基，且特別是分支或不分支之 C₁-至 C₁₈-烷基、C₃-至 C₁₈-烯基、C₃-至 C₁₈-炔基；
 - 至少有一酯基、胺基、碳酸基、氰基、異氰基及/或環氧基及/或有硫取代之 C₁-C₁₈-烷基、C₃-C₁₈-烯基、C₃-C₁₈-炔基；
 - C₃-C₁₂-環烷基；
 - C₆-C₁₀-芳基；
 - 水；
- 等所構成。

(I)型之控制用劑(依上述製成之起始劑系統之三唑基化合物)，由如下進一步限定之化合物於一較佳情況中組成：

此中之鹵素較佳為 F、Cl、Br 或 I，更佳為 Cl 和 Br。作為在各種取代基中之烷基、烯基和炔基線型和分支之鏈皆為適合。

含有 1 至 18 個碳原子之烷基，例如為甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第三丁基、戊基、2-戊基、己基、庚基、辛基、2-乙基己基、第三辛基、壬基、癸基、十一烷基、十三烷基、十四烷基、十六烷基和十八烷基。

具有 3 至 18 個碳原子之烯基，例如為丙烯基、2-丁烯

基、3-丁烯基、異丁烯基、正-2,4-戊二烯基、3-甲基-2-丁烯基、正-2-辛烯基、正-2-十二烯基、異十二烯基和油鹽基。

具有 3 至 18 個碳原子之炔基，例如為丙炔基、2-丁炔基、3-丁炔基、正-2-辛炔基和正-2-十八炔基。

羥基取代之烷基，例如為羥丙基、羥丁基或羥己基。

鹵素取代之烷基，例如二氯丁基、單溴丁基、或三氯己基。

一種具有至少一個氧原子於碳鏈中而適合之 C_2-C_{18} -雜烷基，例如 $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_3$ 。

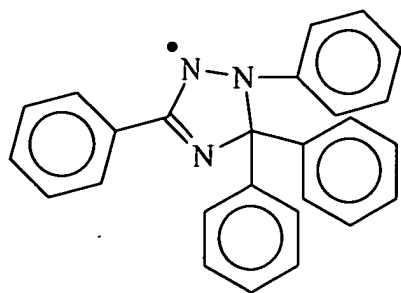
作為 C_3-C_{12} -環烷基者，舉例如環丙基、環戊基、環己基或三甲基環己基。

作為 C_6-C_{10} -芳香基，舉例如苯基、萘基、苯甲基、或其他被取代之苯基，例如乙基苯、丙基苯、對第三苯甲基等，甲苯、二甲苯、三甲苯、異丙苯、二氯苯或溴甲苯。

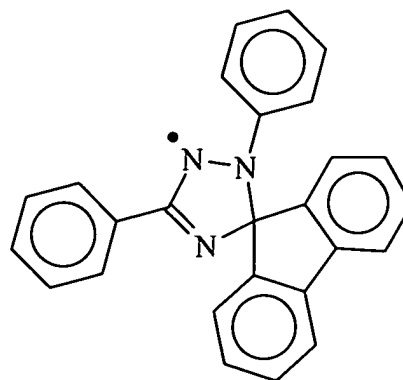
以上所舉僅為各種化合物基之例示，非為實質之申請範圍。

在一種特佳之前舉例示為三唑啉基化合物，其 $R^{###}$ 和 $R^{####}$ 為互相連結之螺旋化合物。

最好用 (Ia) 和 (Ib) 等化合物作為控制用劑。



(Ia)

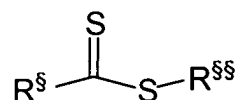


(Ib)

起始劑系統化合物之較佳用量為自 0.001 莫耳%至 10 莫耳%，更佳為自 0.01 至 1 莫耳%之量，基於單體混合物。

方法之另一發展是使無溶劑聚合藉由以具有至少一種硫醇酯之自由基起始劑作為聚合調節劑之存在而進行。

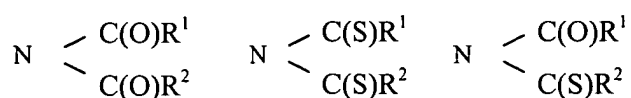
在本發明方法之一種特別有利之變更中是用如下通式之硫醇酯化合物：



其中 R^s 和 R^{ss} 各自獨立選用， R^s 為 i) 至 iv) 各組中之一種，而 R^{ss} 為 i) 至 iii) 各組中之一種：

i) C_1 - C_{18} -烷基、 C_1 - C_{18} -烯基、 C_2 - C_{18} -炔基，各為直鏈或分支；芳香基、苯基、苯甲基、脂肪族和芳香族雜環

ii) $-NH_2$, $-NH-R^1$, $-NR^1R^2$, $-NH-C(O)-R^1$, $-NR^1-C(O)-R^2$, $-NH-C(S)-R^1$, $-NR^1-C(S)-R^2$,



其中 R^1 和 R^2 各自獨立選自 i) 組各基，

iii) $-S-R^3$ 、 $-S-C(S)-R^3$ ，

其中 R^3 為從 i) 或 ii) 組中選出之一種基，

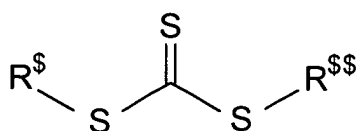
iv) $-O-R^3$ 、 $-O-C(O)-R^3$

其中 R^3 為從 i) 或 ii) 組中選出之一種基。

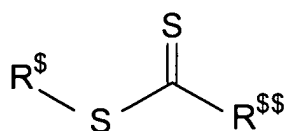
依此，加入之調節劑較佳為二硫醇酯和三硫代碳酸酯。在本發明方法另一較佳變更中所加硫醇酯之重量組分自 0.001% 至 5%，尤其自 0.025% 至 0.25%。此外，若自由基起始劑對硫醇酯之莫耳比自 50:1 與 1:1 之範圍內，尤其在 10:1 與 2:1 之間，則本發明之旨意極為完善。

因此，使用三硫代碳酸酯或二硫醇酯作為聚合調節劑非常有利於本發明之意向。

對於聚合作用較佳加入如通式之控制用劑：



(I)



(II)

其中

- $R^{\$}$ 和 $R^{\$\$}$ 各自獨立選用或為相同：
 - 分支或不分支之 C_1 -至 C_{18} -烷基； C_3 -至 C_{18} -烯基； C_3 -至 C_{18} -炔基；
 - H 或 C_1 -至 C_{18} -烷氧基；
 - 由至少一個 OH 基或一鹵素原子或一甲矽烷基醚取代之 C_1 -至 C_{18} -烷基； C_3 -至 C_{18} -烯基； C_3 -至 C_{18} -炔基；
 - 具有至少一個氧原子及 / 或一個 NR^* 基於碳鏈中之 C_2 - C_{18} -雜烷基；

- 至少具有一酯基、胺基、碳酸酯基、氰基、異氰基、及/或環氧基及/或有硫取代之 C_1-C_{18} -烷基； C_3-C_{18} -烯基； C_3-C_{18} -炔基；
- C_3-C_{12} -環烷基；
- C_6-C_{18} -芳基或苯甲基；
- 水；

等所構成。

(I)型控制用劑由下列各化合物組成於一種更為優良之狀態；

在此鹵素較佳為 F、Cl、Br 或 I，更佳為 Cl 和 Br。在各種取代基中作為烷基、烯基、和炔基者皆適合為直鏈和分支鏈。

作為烷基之例，其為含有 1 至 18 個碳原子，如甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第三丁基、戊基、2-戊基、己基、庚基、辛基、2-乙基己基、第三辛基、壬基、癸基、十一烷基、十三烷基、十四烷基、十六烷基和十八烷基。

作為具有 3 至 18 個碳原子之烯基者之例，如丙烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、異丁烯基、正-2,4-戊二烯基、3-甲基-2-丁烯基、正-2-辛烯基、正-2-十二烯基、異十二烯基和油醯基。

具有 3 至 18 個碳原子之炔基之例，為丙炔基、2-丁炔基、3-丁炔基、正-2-辛炔基和正-2-十八碳炔基。

羥基取代之烷基，例如羥丙基、羥丁基或羥己基。

鹵素所取代之烷基，例如二氯丁基、單溴丁基或三氯己基。

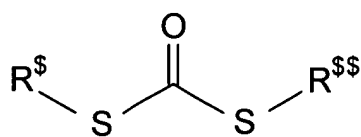
一種具有至少一個氧原子於碳鏈之適當 C_2-C_{18} -雜烷基，例如 $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_3$ 。

用作 C_3-C_{12} -環烷基者，例如環丙基、環戊基、環己基或三甲基環己基。

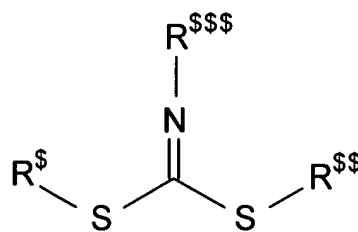
作為 C_6-C_{18} -芳基者，例如苯基、萘基、苯甲基、4-第三丁基苯甲基或另再被取代之苯基，如乙基、甲苯、二甲苯、三甲苯、異丙基苯、二氯苯或溴甲苯。

以上所列僅作各種化合物基之例，實際上非為申請之範圍。

再如以下各型化合物亦適合作為控制用劑



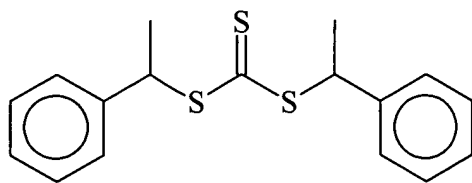
(III)



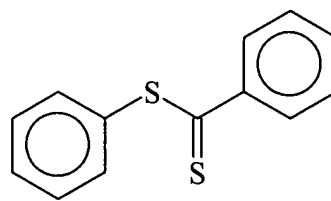
(IV)

其中 $R^{$$$}$ 可以包括上述之 R^s 和 $R^{s\$}$ 基，獨立選擇。

在本發明一特佳實施形態中，採用化合物 (Ia) 和 (IIa) 作為控制用劑。



(Ia)



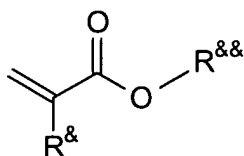
(IIa)

在用上述控制自由基所進行聚合作用之化合物中，較佳為加入另外含有其他用於聚合作用自由基起始劑之起始劑系統，尤其是含有熱分解以構成自由基之偶氮或過氧化起始劑者。原則上習知之起始劑皆適合用於所有丙烯酸酯。以碳為中心之自由基之產生載於 Houben Weyl 之 *Methoden der Organischen Chemie*, E 19a 冊，第 60-147 頁。此等方法較適合用於類似情形。

在本發明方法之一種極有利之進一步發展中，另再含有用於聚合作用之自由基起始劑，尤其為熱分解起始劑。特別是構成自由基之偶氮或過氧化起始劑。其為在聚合作用之前或在進行中加入，另加之起始劑至少在兩個方法步驟中完成。

本發明之目的進一步為一種丙烯酸酯黏合物之製造方法，在其中一種單體混合物，其係由烯烴不飽和化合物，特別是由(甲基)丙烯酸及/或其衍生物組成者，在加入上述本發明起始劑系統下以自由基聚合而成。

作為單體混合物，較佳者由如通式之丙烯酸單體組成



其中 $\text{R}^{\&} = \text{H}$ 或 CH_3 ，而 $\text{R}^{\&\&} = \text{H}$ 或一種具 1 至 20 個碳原子之烷基醚。

(四) 實施方式

在本發明方法之一個有利實施方式中，用達於 30 重量

%組份之增加乙烯基化合物作為單體，尤其是選自如下一組中之一或多種乙烯基化合物：

乙烯基酯、乙烯基鹵化物、亞乙烯基鹵化物、腈烯不飽和烴。

作為此類乙烯基化合物，在此列舉如乙烯基乙酸酯、N-乙烯基甲醯胺、乙烯基吡啶、丙烯醯胺、丙烯酸、羥乙基丙烯酸酯、羥乙基(甲基)丙烯酸酯、乙基乙烯基醚、氯乙烯、偏二氯乙烯、丙烯腈、馬來酸酐、苯乙烯，不必列舉而予限制。再者，所有其他乙烯基化合物，不但已列於上舉組內者；所有不在所示化合物類別中之其他乙烯基化合物，皆可使用。

對於聚合作用所用各單體之選擇，須使所成聚合物能夠被用作工業可用之黏合劑，尤其是使所成聚合物具有黏合特性，載於 Donatas Satas 之 "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology" (Van Nostrand, New York 1989)。對此等用途，所成聚合物之靜力玻璃轉變溫度較佳為低於 25°C。

所製成聚合物較佳具有自 50,000 至 600,000 克/莫耳之平均分子量，更佳在 100,000 與 500,000 克/莫耳之間。平均分子量之測定是用粒度排阻層析法 (SEC-Size Exclusion-Chromatography) 或基板支設雷射-解吸/離子化-質譜法 (MALDI-MS) 測得。

依該方法所製成丙烯酸酯壓感黏合物隨反應條件具有 $M_w/M_n < 4.5$ 之聚合分散度。

其已發現，在擠壓機內以無溶劑法製成聚丙烯酸酯壓感黏合物為有利。尤其以行星輥組擠壓機已證明適合此等方法。在行星輥組擠壓機中之聚合作用，比較在雙螺桿擠壓機具有例如膠化傾向極低之好處，尤其在加入調節物劑和可作共聚合之光起始劑者，確知膠化傾向特別微小。因此產生對於進一步加工具有極佳特性之窄分佈聚丙烯酸酯熔質壓感黏合物，使交聯更有效率。

在行星輥組擠壓機內的聚合作用比在習用者停留之時間為短，是不能預見的，使在行星輥組擠壓機內的聚合作用當中所加入之聚合作用調節物質得以製成可以交聯良好之聚丙烯酸酯熔質壓感黏合物。

很小的聚合分散性為在行星輥組擠壓機內聚合作用之優點，由於行星輥組擠壓機之優異表現，加強突出的混合特性。藉由調節物質之加入，產生具有較小聚合分散度之聚合物，其優點是完成於無溶劑之聚合作用。在無溶劑聚合作用中所扮演的決定角色是黏度，在無溶劑聚合所得很小之聚合分散度獲得有利的黏度範圍。聚合分散度較大時黏度同樣升高，因此使在反應器內之散熱可能性以及混合作用被降低。此等性質對於無溶質聚合的確實施行有決定性之意義。一如聚合分散度對黏度的正面影響，較高的轉化率可能因而使凝膠化傾向也大為減少，轉而對黏著物作為熔質壓感黏合物之用途極為重要。

行星輥組擠壓機因其突出的加熱特性以及溫度導向的極度多樣可能性而特別適合無溶劑聚合作用。

所用擠壓機最好是連續操作。生成物流的局部回流，所謂迴路操作，也可使有利。最有益者為在一種以流體注滿行星輥組擠壓機而製造無溶劑聚丙烯酸酯壓感黏合物。注滿流體使無氣環境之保持以及方法流程之最佳利用得以簡化。此外，將免除可能困擾聚合程序進行之各相界面。

各單體可以個別或以混合物加入至聚合反應器。藉由預先混合，尤其是可共聚合之光起始劑，將可確保反應混合物之平均分佈。然而原則上無論在反應器內之混合，或是可在一前置連續混合器內將各個分流匯集，其為可用動力驅動者，或是在靜態混合器內或在微混合器內。

其他材料例如起始劑、聚合調節劑，以及其他各單體，成為分流，沿著反應器的程序階段而加入。在使用行星輥組擠壓機時，其係由多個前後設置之輥組圓筒構成，可使各加入物經由在輥組圓筒之連接突緣中之開口加入而完成。

後加入適當起始劑或起始劑混合物可達成高轉化率，不致同時引起因高的初始自由基濃度所導致之低分子量或聚合物的膠化。

在程序的接續發展中，在行星輥組擠壓機內聚合後之聚合物，在一脫氣擠壓機內將如未轉化之單體之揮發性成分除去。如此可在組份測定之後再導入分流物。

在程序之進一步發展中，在聚合作用和可以視需要而排氣之後之聚合物，視需要添加一或多種添加物，可在聚合擠壓機中及/或在後置的組合擠壓機內完成，用熔體被覆

於一載體而以無凝膠者為較佳(「無凝膠」是指以習知所用塗覆裝置和專家為此目的所熟悉之塗覆裝置，其能滿足該物質之可被覆性之要求者，尤其對於可塗覆性，在利用習用塗覆噴嘴或用輥輪施用而塗覆時，具有平均(均勻)塗覆層而無不均勻性或條紋為優良者)。

然後其較佳者，聚合物經能量輻射及/或熱使交聯，尤其是在載體上塗覆之後。

前述有利方法經整合如下所示：

- 一種單體混合物之聚合作用程序，除含有各單體外尚有調節(甲基)丙烯酸基之聚合作用之物質，
- 其中之聚合作用是在無溶劑之程序中完成，
- 其為可以利用一種行星輥組擠壓機者，
- 由於控制用劑之加入，聚合分散度可達由 1.2 至 4.5，尤其是小於 4，
- 聚合程序可以繼予一種排氣程序，
- 聚合物可以直接被進一步加工，無須回收溶劑，
- 聚合物以熔質被塗覆而無凝膠，而且
- 塗覆之後用能量輻射及/或加熱使交聯。

對於以本發明方法製成之聚丙烯酸酯作為壓感黏合物用途，聚丙烯酸酯宜與至少一種樹脂作適當混合。作為加入之助黏樹脂為所有熟知且文獻中所載述之黏著樹脂而無例外。所指者之代表如：蒞烯-、茛基-、和松香等樹脂，其不相稱的、氫化的、聚合的、酯化的等之衍生物和鹽；脂肪族和芳香族烴樹脂、萜烯樹脂和萜烯酚樹脂、以及 C5-

、C9-和另一烴樹脂。此等樹脂與其他樹脂之任意組合可予加入以求調整所得黏合物之特性符合所期望。一般上是加入與對應之聚丙烯酸酯相容(可溶)之樹脂，尤其加入各種脂肪族、芳香族、烷基芳香族之烴樹脂，以單一單體為基礎之烴樹脂、氫化烴樹脂。有官能基之烴樹脂、以及天然樹脂。已在 Donatas Satas 之 "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology" (壓感黏著劑技術手冊) (Nostrand, 1989) 中明顯指示之已知製法。

在一進一步之有利發展中，於壓感黏合物加入一或多種助塑劑，例如低分子量聚丙烯酸酯、酞酸酯、鯨油助塑劑、或軟性樹脂。

丙烯酸酯熱熔質可以進一步與一或多種黏合物混合，其如抗陳化劑、光保護劑、抗臭氣劑、脂肪酸、樹脂、成核劑、膨脹劑、組合化用劑及/或加速劑等。進一步可以用一或多種填充料如纖維、碳黑、氧化鋅、二氧化鈦、實心或空心玻璃(微)粒，其他材料所成之微粒、矽酸、矽酸鹽和白堊土加入，也可以用未封阻之異氰酸酯為添加物。

尤其作為壓感黏合物用途，其對於本發明方法為較佳者，聚丙烯酸酯最好以熔質在載體或載體材料上被覆塗層。

然後聚丙烯酸酯物質於本方法之一妥善變更中作為熱熔物質以塗層塗覆於載體或載體材料上。

用於例如在黏膠帶中作為壓感黏合物之載體材料者，是用專家所熟悉而習用之材料，如薄膜(聚酯、PET(聚乙二

醇酞酸酯)、PE(聚乙烯)、PP(聚丙烯)、BOPP(雙軸向拉伸之PP)、PVC(聚氯乙烯)、絨毛、泡體、織物和織物膜層以及離型紙(玻璃紙、HDPE(高密度PE)、LDPE(低密度PE))。此所列舉者並非全部。

其特別完善而用作壓感黏合物者，在載體或載體材料上塗覆後之聚丙烯酸酯被交聯。接觸黏合膠帶之製作是以上述各聚合物與交聯劑作適當混合。交聯作用可以加熱或用能量輻射較完善方式為之，在後一種情形中尤其用電子束(ES)或在加入適合之光起始劑後用紫外光照射引發。

依本發明方法之較佳輻射交聯物質例如為雙或多官能基丙烯酸酯、或雙或多官能基胺基甲酸酯、或雙或多官能基異氰酸酯、或雙或多官能基環氧化物。然而在此亦可用其他為專家所熟悉所有其他雙或多官能基化合物，其在此中使聚丙烯酸酯交聯。適合作為光起始劑者較佳為 Norrish I 型或 II 型分裂體，其間之若干屬於兩類之實例可為二苯甲酮-、乙醯苯酚-、苯偶醯-、苯偶姻-、羥烷基酚-、苯基環己基酮-、蔥醌-、噻噸酮-、三嗪-、或芴酮之衍生物，其中所列舉者非為全部。

再者，請求以依本發明方法所製聚丙烯酸作為壓感黏合物用途之專利。

尤其以所述製成之聚丙烯酸酯壓感黏合物供作有優點之黏膠帶之用途，其中聚丙烯酸酯壓感黏合物為可塗覆於載體之一或雙面。

(五)圖式簡單說明

無

五、中文發明摘要：

一種在有聚合作用調節劑物質存在下，連續聚合丙烯酸系單體使成聚丙烯酸酯之方法，其中至少有一步驟進行於一種反應擠壓機之內。

六、英文發明摘要：

A process for continuous polymerization of polyacrylate from acrylic acid monomer, in the presence of adjusting material for polymerization. Wherein at least one step of polymerization is performed in the reaction excluder.

第 093113946 「以無溶劑方式製造丙烯酸酯黏合物質所用之方法」專利案

(2011年8月8日修正)

十、申請專利範圍：

1. 一種在有聚合反應調節物質存在下連續聚合丙烯酸單體成爲聚丙烯酸酯之方法，其中至少有一聚合步驟施行於至少一反應式行星型輥組擠壓機之內。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中聚合反應調節劑物質選自硝基氧 - 及 / 或 RAFT(Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer-可逆片斷加入鏈轉移)調節劑。
3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中硝基氧及 / 或 RAFT 調節劑選自由烷氧基胺、三唑啉基化合物、硫酯及 / 或硫代碳酸酯所構成之群組。
4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中聚丙烯酸酯具有不多於 4.5 之聚合分散度 $D=M_w/M_n$ 。
5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中聚丙烯酸酯重量平均分子量爲 50,000 至 600,000 克 / 莫耳。
6. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中聚丙烯酸酯重量平均分子量爲 100,000 至 500,000 克 / 莫耳。
7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該至少一個聚合步驟是以本質聚合作用實施，無溶劑加入而完成。
8. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該反應式行星型輥組擠壓機爲以流質注滿之行星型輥組擠壓機。

9. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中沿反應式行星型輥組擠壓機之下游加入其他物質，其中該物質為起始劑、單體、可共聚合之光起始劑，以及聚合作用調節劑。
10. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在聚合作用程序之後繼予排除氣體。
11. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在聚合作用和後續排除氣體之後，以熔質而無凝膠，塗覆於載體上。
12. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中聚合物於載體上塗層之後，由高能量輻射及/或加熱而被交聯。
13. 如申請專利範圍第 1 至 12 項中任一項之方法，其中在聚合作用之前及/或在其間，加入熱分解而形成自由基之起始劑，其中該起始劑是偶氮及/或過氧化起始劑。

七、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

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無