



(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 I887320 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 06 月 21 日

(21)申請案號：109145003

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 12 月 18 日

(51)Int. Cl.: C08G77/455 (2006.01)

(30)優先權：2019/12/19 美國 62/950,788

2019/12/19 美國 62/950,806

(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：克魯格 琳西 蕾 KRYGER, LINDSEY RAE (US)；海斯 大衛 史考特 HAYS,
DAVID SCOTT (US)；班森 卡爾 艾德華 BENSON, KARL EDWARD (US)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 200909481A

CN 102482419A

CN 102482426A

CN 102712758A

CN 104685001A

審查人員：陳俊志

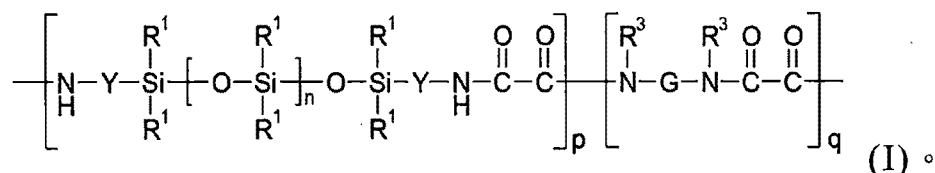
申請專利範圍項數：32 項 圖式數：0 共 60 頁

(54)名稱

聚矽氧聚乙二醯胺共聚物

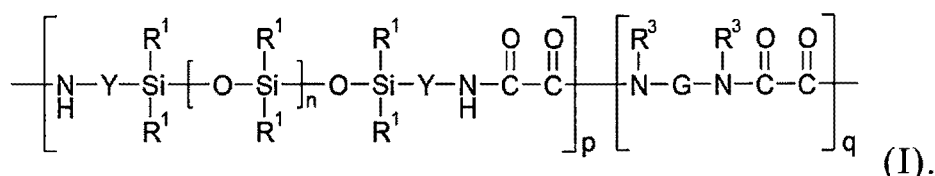
(57)摘要

聚矽氧聚乙二醯胺及聚矽氧聚乙二醯胺-醯肼共聚物包含至少兩個式 I 之重複單元



在此式中，各 R^1 獨立地係烷基、鹵烷基、芳烷基、烯基、芳基、或經烷基、烷氧基、或鹵基取代之芳基；各 Y 獨立地係伸烷基、伸芳烷基、或其組合；各 G 獨立地係鍵或二價殘基，該二價殘基等於式 $\text{R}^3\text{HN}-\text{G}-\text{NHR}^3$ 之二胺減去兩個 $-\text{NHR}^3$ 基團；各 R^3 獨立地係氫或烷基，或 R^3 與 G 且與其等所附接之氮一起形成雜環基團；各 n 獨立地係 0 至 300 之整數；各 p 獨立地係 1 至 25 之整數，且 p 之平均值係 1.3 或更大；且各 q 獨立地係 1 至 2 之整數，且 q 之平均值係不大於 1.05。

Silicone polyoxamide and silicone polyoxamide-hydrazide copolymers comprise at least two repeating units of formula I



In this formula, each R^1 is independently an alkyl, haloalkyl, aralkyl, alkenyl, aryl, or aryl substituted with an alkyl, alkoxy, or halo; each Y is independently an alkylene, aralkylene, or a combination thereof; each G is independently a bond or a divalent residue equal to a diamine of formula $R^3HN-G-NHR^3$ minus the two $-NHR^3$ groups; each R^3 is independently hydrogen or alkyl or R^3 taken together with G and with the nitrogen to which they are both attached form a heterocyclic group; each n is independently an integer of 0 to 300; each p is independently an integer of 1 to 25, and the average of p is 1.3 or greater; and each q is independently an integer of 1 to 2, and the average of q is no greater than 1.05.

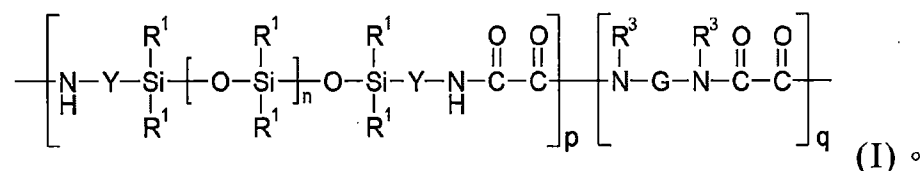
發明摘要

【發明名稱】 聚矽氧聚乙二醯胺共聚物

SILICONE POLYOXAMIDE COPOLYMERS

【中文】

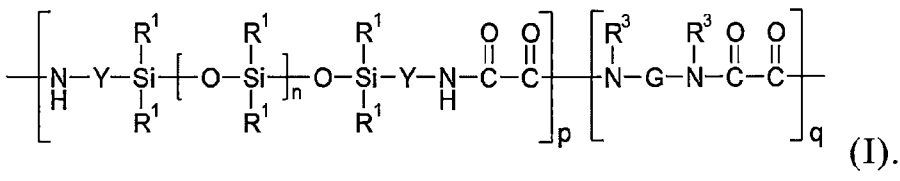
聚矽氧聚乙二醯胺及聚矽氧聚乙二醯胺-醯肼共聚物包含至少兩個式 I 之重複單元



在此式中，各 R^1 獨立地係烷基、鹵烷基、芳烷基、烯基、芳基、或經烷基、烷氧基、或鹵基取代之芳基；各 Y 獨立地係伸烷基、伸芳烷基、或其組合；各 G 獨立地係鍵或二價殘基，該二價殘基等於式 $\text{R}^3\text{HN-G-NHR}^3$ 之二胺減去兩個 -NHR^3 基團；各 R^3 獨立地係氫或烷基，或 R^3 與 G 且與其等所附接之氮一起形成雜環基團；各 n 獨立地係 0 至 300 之整數；各 p 獨立地係 1 至 25 之整數，且 p 之平均值係 1.3 或更大；且各 q 獨立地係 1 至 2 之整數，且 q 之平均值係不大於 1.05。

【英文】

Silicone polyoxamide and silicone polyoxamide-hydrazide copolymers comprise at least two repeating units of formula I



In this formula, each R¹ is independently an alkyl, haloalkyl, aralkyl, alkenyl, aryl, or aryl substituted with an alkyl, alkoxy, or halo; each Y is independently an alkylene, aralkylene, or a combination thereof; each G is independently a bond or a divalent residue equal to a diamine of formula R³HN-G-NHR³ minus the two -NHR³ groups; each R³ is independently hydrogen or alkyl or R³ taken together with G and with the nitrogen to which they are both attached form a heterocyclic group; each n is independently an integer of 0 to 300; each p is independently an integer of 1 to 25, and the average of p is 1.3 or greater; and each q is independently an integer of 1 to 2, and the average of q is no greater than 1.05.

【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】 聚矽氧聚乙二醯胺共聚物

SILICONE POLYOXAMIDE COPOLYMERS

相關案

【0001】 本案件係關於轉讓給本受讓人之同在審查中的臨時申請案，發明名稱為 SILICONE POLYOXAMIDE COPOLYMERS WITH AMINE-BASED END GROUPS，於 2019 年 12 月 19 日申請之美國臨時申請案第 62/950,806 號，該案之內容全文併入本文中。

【技術領域】

【先前技術】

【0002】 矽氧烷聚合物具有主要來自於矽氧烷鍵之物理及化學特性的獨特性質。此等性質包括低玻璃轉移溫度、熱及氧化穩定性、對紫外輻射之抗性、低表面能及疏水性、對許多氣體之高穿透性、及生物相容性。然而，矽氧烷聚合物常常缺乏拉伸強度。

【0003】 矽氧烷聚合物之低拉伸強度可藉由形成嵌段共聚物而改良。一些嵌段共聚物含有「軟(soft)」矽氧烷聚合物嵌段或鏈段及任何不同的「硬(hard)」嵌段或鏈段。聚二有機矽氧烷聚醯胺、聚二有機矽氧烷聚脲、及聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺共聚物係例示性嵌段共聚物。

【0004】 聚二有機矽氧烷聚醯胺已藉由胺基封端聚矽氧與短鏈二羧酸之縮合反應來製備。或者，此等共聚物已藉由羧基封端聚矽氧與

短鏈二胺之縮合反應來製備。因為聚二有機矽氧烷（例如，聚二甲基矽氧烷）及聚醯胺常具有顯著不同的溶解度參數，所以可能難以找到導致高聚合程度的用於生產基於矽氧烷之聚醯胺（特別是用聚有機矽氧烷鏈段之較大同系物）的反應條件。許多已知的基於矽氧烷之聚醯胺共聚物含有相對短的聚二有機矽氧烷（例如，聚二甲基矽氧烷）鏈段，諸如具有不大於 30 個二有機矽氧基（例如，二甲基矽氧基）單元之鏈段，或共聚物中之聚二有機矽氧烷鏈段的量相對低。亦即，所得共聚物中之聚二有機矽氧烷（例如，聚二甲基矽氧烷）軟鏈段的分率（即，以重量計的量）傾向於低。

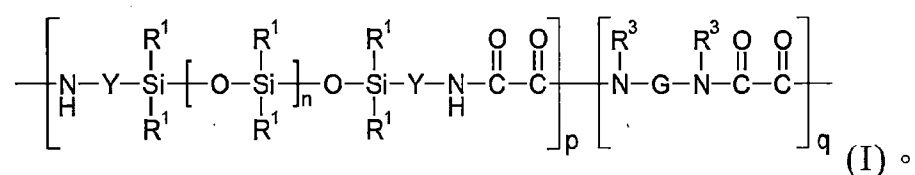
【0005】 聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺諸如在美國專利第 7,501,184 號（Leir 等人）中所揭示者係又另一種類型的嵌段共聚物。已知的聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺共聚物已藉由將二胺（諸如乙二胺）與前驅物混合而製成，該前驅物包括至少一個聚二有機矽氧烷鏈段及至少兩個草醯胺基(oxalylamino group)。所得共聚物具有交替的軟聚二有機矽氧烷鏈段(S)及硬乙二醯胺鏈段(H)（亦即，共聚物係(S-H)_n 型）。因此，與許多已知的聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺共聚物相比，該等聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺共聚物可含有相對大分率的聚二有機矽氧烷鏈段。此類聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺共聚物通常可經受高達 250°C 或更高的高溫，而不會明顯劣化。

【0006】 額外聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺共聚物係描述於美國專利第 7,981,995 號及第 8,124,713 號（Hays 等人）中。此類聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺共聚物特徵在軟鏈段(S)之間的硬鏈段(H)之分佈更

加隨機，其中硬鏈段的額外「連串(runs)」在所述應用中提供經改善的性質。

【0007】 鑒於前文，本案發明人認知到，雖然上述交替的軟鏈段與硬鏈段聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺共聚物相對於熱穩定性較低的熱塑性聚矽氧彈性體有所改善，但有利的是，能夠穩固控制共聚物鏈內之硬鏈段分布，同時加快或削減認為產生此類共聚物所必要之製程步驟。此外，所得共聚物於某些黏著劑組成物中之性能可藉由以所欲端基將中間物結構「加蓋」來增強，其允許額外應用定制，如申請人的同在審查中之申請案（發明名稱為「SILICONE POLYOXAMIDE COPOLYMERS WITH AMINE-BASED END GROUPS」，代理人事項編號(attorney matter number)為 82293US002）中所述。

【0008】 簡言之，在一個態樣中，本揭露提供聚矽氧聚乙二醯胺及聚矽氧聚乙二醯胺-醯肼共聚物，其包含至少兩個式 I 之重複單元：

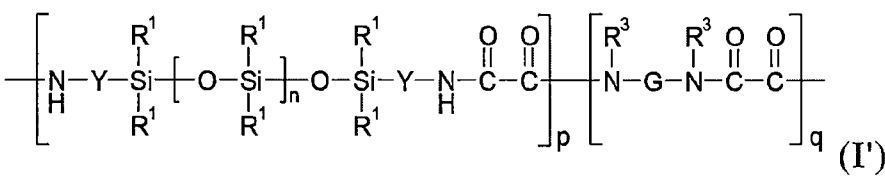


【0009】 在此式中，各 R^1 獨立地係烷基、鹵烷基、芳烷基、烯基、芳基、或經烷基、烷氧基、或鹵基取代之芳基；各 Y 獨立地係伸烷基、伸芳烷基、或其組合；各 G 獨立地係鍵或二價殘基，該二價殘基等於式 $\text{R}^3\text{HN}-\text{G}-\text{NHR}^3$ 之二胺減去兩個 $-\text{NHR}^3$ 基團；各 R^3 獨立地係氫或烷基，或 R^3 與 G 且與其等所附接之氮一起形成雜環基團；各 n 獨

立地係 0 至 300 之整數；各 p 獨立地係 1 至 25 之整數，且 p 之平均值係 1.3 或更大；且各 q 獨立地係 1 至 2 之整數，且 q 之平均值係 1.05 或更小。

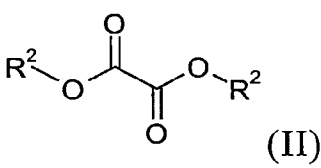
【0010】 聚矽氧聚乙二醯胺及聚矽氧聚乙二醯胺-醯肼共聚物具有硬鏈段及軟鏈段兩者。軟鏈段係由具有聚二有機矽氧烷鏈段 p 之基於聚矽氧的胺提供。硬鏈段係由含有鏈段 q 之乙二醯胺基團提供。

【0011】 在另一態樣中，本揭露提供一種製造共聚材料之方法，該共聚材料包含至少兩個式 I' 之重複單元：

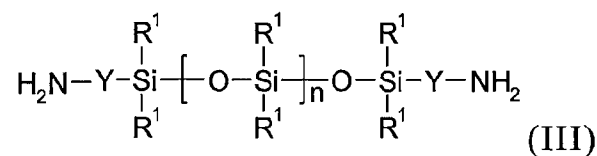


其中 R¹、Y、G、R³、n、p、及 q 係定義如上。

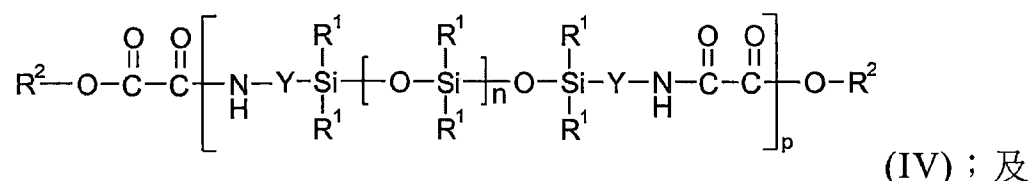
【0012】 該方法包含(a)將式 II 之草酸酯添加至溶劑中



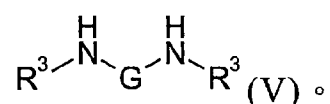
其中各 R² 獨立地係烷基、鹵烷基、芳基、或經烷基、烷氧基、鹵基、
烷氧基羰基取代之芳基、或透過 N 鍵結之 $\text{R}^4-\text{C}(=\text{N})-\text{R}^4$ ，其中各 R⁴ 獨立地係氫、烷基、或芳基，或 R⁴ 其等一起形成環；(b)使式 III 之聚二有機矽氧烷二胺反應，直到基本上無草酸酯餘留



以形成式 IV 之反應產物



(c)添加一或多種式 V 之二胺至式 IV 之反應產物中，以形成式 I' 之重複單元



【0013】 先前已知的製造聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺共聚物之方法，諸如美國專利第 7,501,184 號（Leir 等人）、第 8,764,881 號、第 7,981,985 號、及第 8,124,713 號（Hays 等人）中所揭示之方法可能需要昂貴的過量草酸酯，在某步驟需要進行再結晶，或者可能導致對於安裝及其他黏著劑應用而言為非所欲的流變特性。然而，本揭露之方法可用於製造特別適用於壓敏性黏著劑及安裝物品的共聚物，其需要較少的步驟及原料量來產生共聚物。

【0014】 本揭露進一步提供黏著劑組成物，其包括上述聚矽氧共聚物。本揭露之黏著劑組成物可包括聚矽氧聚乙二醯胺共聚物或聚矽氧聚乙二醯胺-醯肼共聚物、增黏樹脂、及可選地填料。黏著劑組成物

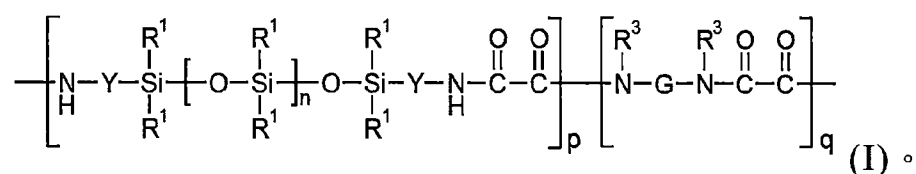
可係壓敏性及熱活化中之至少一者，該等用語係定義於下。在一些實施例中，黏著劑組成物包括聚矽氧聚乙二醯胺或聚矽氧聚乙二醯胺-醯肼共聚物中之至少一者、矽酸鹽增黏樹脂、及可選地無機粒子填料。黏著劑組成物可係拉伸離型或剝離離型，且可無損傷。

【發明內容】

【圖式簡單說明】 無

【實施方式】

【0015】 本揭露之聚矽氧聚乙二醯胺及聚矽氧聚乙二醯胺-醯肼共聚物包含至少兩個式 I 之重複單元：



【0016】 在此式中，各 R^1 獨立地係烷基、鹵烷基、芳烷基、烯基、芳基、或經烷基、烷氧基、或鹵基取代之芳基；各 Y 獨立地係伸烷基、伸芳烷基、或其組合；各 G 獨立地係鍵或二價殘基，該二價殘基等於式 $\text{R}^3\text{HN}-\text{G}-\text{NHR}^3$ 之二胺減去兩個 $-\text{NHR}^3$ 基團；各 R^3 獨立地係氫或烷基，或 R^3 與 G 且與其等所附接之氮一起形成雜環基團（例如， $\text{R}^3\text{HN}-\text{G}-\text{NHR}^3$ 係哌啶或類似者）；各 n 獨立地係 0 至 300 之整數；各 p 獨立地係 1 至 25 之整數，且 p 之平均值係 1.3 或更大；且各 q 獨立地係 1 至 2 之整數，且 q 之平均值係 1.05 或更小。

【0017】 適用於式 I 中之 R^1 的烷基一般具有 1 至 10、1 至 6、或 1 至 4 個碳原子。例示性烷基包括但不限於甲基、乙基、異丙基、正丙基、正丁基、及異丁基。適用於 R^1 的鹵烷基之對應烷基中，常常只有一部分之氫原子經鹵素置換。例示性鹵烷基包括氯烷基及氟烷基，該等氯烷基及氟烷基具有 1 至 3 個鹵原子及 3 至 10 個碳原子。適用於 R^1 的烯基常常具有 2 至 10 個碳原子。例示性烯基常常具有 2 至 8 個、2 至 6 個、或 2 至 4 個碳原子，諸如乙烯基、正丙烯基、及正丁烯基。適用於 R^1 的芳基常常具有 6 至 12 個碳原子。苯基係例示性芳基。芳基可未經取代或經下列取代：烷基（例如，具有 1 至 10 個碳原子、1 至 6 個碳原子、或 1 至 4 個碳原子的烷基）、烷氧基（例如，具有 1 至 10 個碳原子、1 至 6 個碳原子、或 1 至 4 個碳原子的烷氧基）、或者鹵基（例如，氯基、溴基、或氟基）。適用於 R^1 的芳烷基通常具有伸烷基（具有 1 至 10 個碳原子）及芳基（具有 6 至 12 個碳原子）。在一些例示性芳烷基中，芳基係苯基而伸烷基具有 1 至 10 個碳原子、1 至 6 個碳原子、或 1 至 4 個碳原子（即，芳烷基之結構係伸烷基-苯基，其中伸烷基係鍵結至苯基）。

【0018】 在一些實施例中，在式 I 之一些重複單元中，至少 40 百分比、且較佳地至少 50 百分比的 R^1 基團係甲基。例如，至少 60 百分比、至少 70 百分比、至少 80 百分比、至少 90 百分比、至少 95 百分比、至少 98 百分比、或至少 99 百分比的 R^1 基團可係甲基。剩餘的 R^1 基團可選自具有至少兩個碳原子之烷基；鹵烷基；芳烷基；烯基；芳基；或經烷基、烷氧基、或鹵基取代之芳基。

【0019】 式 I 中之各 Y 獨立地係伸烷基、伸芳烷基、或其組合。

合適的伸烷基一般具有至多 10 個碳原子、至多 8 個碳原子、至多 6 個碳原子、或至多 4 個碳原子。例示性伸烷基包括亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、及類似者。合適的伸芳烷基通常具有鍵結至具有 1 至 10 個碳原子之伸烷基的具有 6 至 12 個碳原子之伸芳基。在一些例示性伸芳烷基中，伸芳基部分係伸苯基。即，二價伸芳烷基係伸苯基-伸烷基，其中伸苯基係鍵結至具有 1 至 10 個、1 至 8 個、1 至 6 個、或 1 至 4 個碳原子之伸烷基。如本文中參照基團 Y 所使用，「其組合(a combination thereof)」係指選自伸烷基及伸芳烷基之二或更多種基團之組合。組合可係例如鍵結至單一伸烷基之單一伸芳烷基（例如，伸烷基-伸芳基-伸烷基）。在一個例示性伸烷基-伸芳基-伸烷基組合中，伸芳基係伸苯基且各伸烷基具有 1 至 10 個、1 至 6 個、或 1 個 4 個碳原子。

【0020】 式 I 中之各 G 獨立地係鍵或殘基單元，該殘基單元等於式 $R^3HN-G-NHR^3$ 之二胺化合物減去兩個胺基（即， $-NHR^3$ 基團）。當 G 係鍵時，共聚物係聚矽氧聚乙二醯胺-醯肼。在一些實施例中，G 係鍵且各 R^3 係氫。

【0021】 當 G 係殘基單元時，共聚物係聚矽氧聚乙二醯胺。二胺可具有一級或二級胺基。基團 R^3 係氫或烷基（例如，具有 1 至 10、1 至 6、或 1 至 4 個碳原子的烷基），或者 R^3 與 G 及與其等所附接之氮一起形成雜環基團（例如， $R^3HN-G-NHR^3$ 係哌啶）。在大部分

實施例中， R^3 係氫或烷基。在許多實施例中，二胺的胺基的兩者皆係一級胺基（即， R^3 基團皆係氫），且二胺具有式 $H_2N-G-NH_2$ 。

【0022】 在一些實施例中，G 係伸烷基、雜伸烷基、伸芳基、伸芳烷基、或其組合。合適的伸烷基常常具有 2 至 10、2 至 6、或 2 至 4 個碳原子。例示性伸烷基包括伸乙基、伸丙基、伸丁基、及類似者。合適的雜伸烷基常常係聚氧化烯，諸如具有至少 2 個伸乙基單元的聚氧乙烯、具有至少 2 個伸丙基單元之聚氧丙烯、或其共聚物。合適的伸芳烷基常含有鍵結至具有 1 至 10 個碳原子之伸烷基的具有 6 至 12 個碳原子之伸芳基。一些例示性伸芳烷基係伸苯基-伸烷基，其中伸苯基鍵結至具有 1 至 10 個碳原子、1 至 8 個碳原子、1 至 6 個碳原子、或 1 至 4 個碳原子之伸烷基。如本文中參照基團 G 所使用，「其組合 (a combination thereof)」係指選自伸烷基、雜伸烷基、伸芳基、及伸芳烷基之二或更多種基團之組合。組合可係例如鍵結至伸烷基之伸芳烷基（例如，伸烷基-伸芳基-伸烷基）。在一個例示性伸烷基-伸芳基-伸烷基組合中，伸芳基係伸苯基且各伸烷基具有 1 至 10 個、1 至 6 個、或 1 個 4 個碳原子。

【0023】 式 I 中之各下標 n 獨立地係 0 至 300 之整數。例如，下標 n 可係至多 275、至多 250、至多 200、至多 100、至多 80、至多 60、至多 40、至多 20、或至多 10 之整數。n 之值通常係至少 1、至少 2、至少 3、至少 5、至少 10、至少 20、或至少 40。例如，下標 n 可在 40 至 300、1 至 300、1 至 200、1 至 100、1 至 80、1 至 40、或 1 至 20 之範圍內。

【0024】 各下標 p 獨立地係 1 至 25 之整數。例如， p 值常常係至多 9、至多 8、至多 7、至多 6、至多 5、至多 4、至多 3、或至多 2 之整數。 p 之值可在 1 至 8、1 至 6、或 1 至 4 之範圍內。 p 之平均值係 1.3 或更大。

【0025】 軟鏈段(p)傾向於以數量平均分子量之多峰分布存在於式 I 之共聚物中。

【0026】 各下標 q 獨立地係 1 至 2 之整數，且實質上每個 q 係 1。在一些實施例中，各下標 q 係 1 之整數。 q 之平均值係 1.05 或更小。不希望受理論束縛，1.05 或更小之平均值 q 限制硬鏈段中的交聯數，而將本揭露之共聚物維持在低於膠凝點。在黏著劑組成物中使用此類共聚物可導致下列中之至少一者：增強剪切強度及改善對目標黏附體之剝離黏著力。

【0027】 未能將 q 之平均值保持在 1.05 或更小會導致過多硬鏈段連串（亦即，其中 q 係 2 或更多），而導致對於某些應用而言黏著劑組成物過硬且較非所欲。此類組成物在表面上可能不具充分膠黏性且/或可能無法充分浸透(wet out)。對於下文更深入描述之安裝應用而言，以大於 1.05 之 q 平均值為特徵的黏著劑組成物可係特別非所欲的。

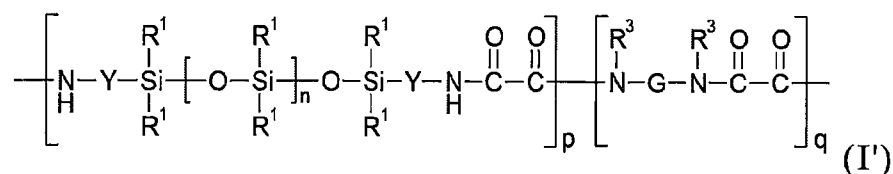
【0028】 可由用於製備下文之式 IV 之前驅物（在產生式 I' 之共聚物時）之組分比控制 q 及 p 之值。足夠莫耳量（例如，與式 II 之草酸酯化合物達到至少 0.56:1 之莫耳比所需的量）的式 III 之聚二有機矽氧烷二胺中之胺基傾向有利於形成式 IV 之前驅物，其當促成式 I' 之

共聚物時，導致實質上大多數化合物的 q 等於 1（即，使得 q 之平均值係 1.05 或更小）。再者，聚矽氧胺對草酸酯之莫耳比（亦即，化學計量比）至少為 0.56:1 可有助於確保 p 大於或等於 1.3。

【0029】 式 I 之共聚物中之總胺對草酸酯之莫耳比一般係約 0.96:1.04。本揭露之共聚物傾向於不具式 $-R^a-(CO)-NH-$ 之基團，其中 R^a 係伸烷基。沿著共聚材料之主鏈的所有或幾乎所有羰基胺基係草醯基胺基（即， $-(CO)-(CO)-NH-$ 基團）之部分。

【0030】 亦即，沿共聚材料主鏈之任意羰基鍵結至另一羰基且係草醯基之部分。更具體而言，本揭露之共聚物具有複數個胺基草醯基胺基(aminoxalylamino)。

【0031】 可根據本揭露之方法，製備本揭露之聚矽氧聚乙二醯胺及聚矽氧聚乙二醯胺-醯肼共聚物（及其他聚矽氧聚乙二醯胺及聚矽氧聚乙二醯胺-醯肼共聚物）。可使用以下方法製造共聚材料，該共聚材料包含至少兩個式 I' 之重複單元：

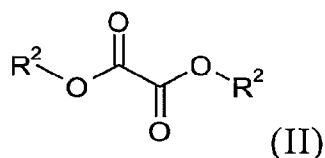


其中各 R^1 獨立地係烷基、鹵烷基、芳烷基、烯基、芳基、或經烷基、烷氧基、或鹵基取代之芳基；各 Y 獨立地係伸烷基、伸芳烷基、或其組合；各 G 獨立地係鍵或二價殘基，該二價殘基等於式 R^3HN-G-

NHR^3 之二胺減去兩個 -NHR^3 基團；各 R^3 獨立地係氫或烷基，或 R^3 與 G 且與其等所附接之氮一起形成雜環基團；各 n 獨立地係 0 至 300 之整數；各 p 獨立地係 1 至 25 之整數，且 p 之平均值係 1.3 或更大；且各 q 獨立地係 1 至 2 之整數，且 q 之平均值係 1.05 或更小。

【0032】 基團 R^1 、Y、G、及 R^3 之合適實例與以上針對式 I 所述者相同。

本揭露之方法之第一步驟包含將式 II 之草酸酯添加至溶劑中



其中各 R^2 獨立地係烷基、鹵烷基、芳基、或經烷基、烷氧基、鹵基、

烷氧基羰基取代之芳基、或透過 N 鍵結之 $\text{R}^4\text{-C(=N)-R}^4$ ，其中各 R^4 獨立地係氫、烷基、或芳基，或 R^4 其等一起形成環。

【0033】 式 II 之草酸酯中之兩個 R^2 基團可相同或不同。在一些方法中，兩個 R^2 基團係不同的，且與以下式 III 之聚二有機矽氧烷二胺具有不同的反應性。

【0034】 適用於 R^2 的烷基及鹵烷基常常具有 1 至 10、1 至 6、或 1 至 4 個碳原子。儘管可使用三級烷基（例如，三級丁基）及鹵烷基，但是常有一級或二級碳原子直接附接（即，鍵結）至相鄰氧基。例示性烷基包括甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、及異丁基。例示性鹵烷基包括氯烷基及氟烷基，其中相應烷基上之一些但非全部

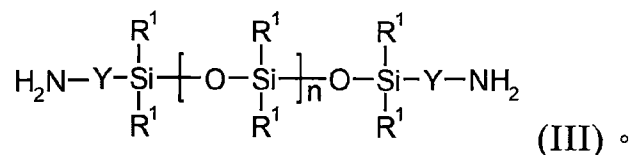
氫原子經鹵原子置換。例如，氯烷基或氟烷基可係氯甲基、2-氯乙基、2,2,2-三氯乙基、3-氯丙基、4-氯丁基、氟甲基、2-氟乙基、2,2,2-三氟乙基、3-氟丙基、4-氟丁基、及類似者。適用於 R^2 的芳基包括具有 6 至 12 個碳原子者，諸如例如苯基。芳基可未經取代或經烷基（例如，具有 1 至 4 個碳原子之烷基，諸如甲基、乙基、或正丙基）、烷氧基（例如，具有 1 至 4 個碳原子之烷氧基，諸如甲氧基、乙氧基、或丙氧基）、鹵基（例如，氯基、溴基、或氟基）、或烷氧基羰基（例如，具有 2 至 5 個碳原子之烷氧基羰基，諸如甲氧基羰基、乙氧基羰基、或丙氧基羰基）取代。

【0035】 式 II 之草酸酯可例如藉由式 R^2 -OH 之醇與草酰氯 (oxalyl dichloride) 的反應來製備。市售可得的式 II 之草酸酯（例如，來自 Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI、及來自 VWR International, Bristol, Ct）包括但不限於草酸二甲酯、草酸二乙酯、草酸二正丁酯、草酸二(三級丁基)酯、草酸雙(苯基)酯、草酸雙(五氟苯基)酯、草酸 1-(2,6-二氟苯基)-2-(2,3,4,5,6-五氯苯基)酯、及草酸雙(2,4,6-三氯苯基)酯。

【0036】 具體可用的式 II 之草酸酯包括例如酚之草酸酯、甲基乙基酮肟之草酸酯、丙酮肟之草酸酯、及三氟乙醇之草酸酯；目前後者之草酸酯係特佳的。

【0037】 合適的溶劑包括例如四氫呋喃、甲基三級丁基醚、甲苯、乙酸乙酯、二氯甲烷、氯仿、及類似者、或不干擾所欲反應之任何溶劑。

【0038】 在將草酸酯添加至溶劑時或已添加之後，添加式 III 之聚二有機矽氧烷二胺並與草酸酯反應

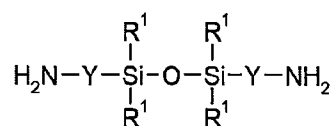


【0039】 式 II 之草酸酯對式 III 之聚二有機矽氧烷二胺的莫耳比通常控制為至少約 1:0.56。至少 1:0.56 之莫耳比可在一般觀察下確保式 II 之草酸酯在反應中完全消耗。如本文中所使用，「完全消耗(fully consumed)」及其變化型意指最初添加至溶劑中的草酸酯不大於 5%仍可用於反應，例如藉由氣相層析法所偵測。換言之，在反應期間，至少 95%、至少 96%、至少 97%、至少 98%、至少 99%、或至少 99.5%初始添加的草酸酯在反應期間轉化。不希望受理論束縛，式 II 之草酸酯的完全消耗在可行的情況下可藉由限制用於產生硬鏈段之「連串」的可用鍵位（亦即，其中 q 等於 2）協助將式 I 中之 q 維持在接近 1。

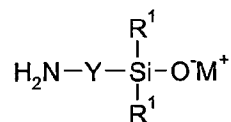
【0040】 式 III 之聚二有機矽氧烷二胺可藉由任何已知方法及合適的分子量製備，合適的分子量諸如在 1,000 至 20,000 g/莫耳之範圍內之數量平均分子量。在一些目前較佳實施例中，式 III 之聚二有機矽氧烷二胺具有約 1,000 g/mol 至約 15,000 g/mol 之數量平均分子量，且在其他目前較佳實施例中，式 III 之聚二有機矽氧烷二胺具有約 10,000 g/mol 至約 15,000 g/mol 之數量平均分子量。本案發明人發現，以具有小於 20,000 g/mol 之數量平均分子量的式 III 之聚二有機

矽氧烷二胺開始，使本揭露之共聚物中有相對較大的硬鏈段總數，此係相較於以例如 25,000 g/mol 或更大之數量平均分子量開始。不希望受理論束縛，共聚物中之硬鏈段數目不足（以具有大於約 23,000 g/mol 之數量平均分子量的式 III 之聚二有機矽氧烷二胺開始時一般為此情形）傾向於減少此類黏著劑之剪切保持強度及其他性能特性。此外，所得之組成物難以塗佈在於許多所欲的背襯及其他基材上。合適的聚二有機矽氧烷二胺及製造聚二有機矽氧烷二胺之方法係描述於例如美國專利第 3,890,269 號(Martin)、第 4,661,577 號（Jo Lane 等人）、第 5,026,890 號（Webb 等人）、第 5,276,122 號（Aoki 等人）、第 5,214,119 號（Leir 等人）、第 5,461,134 號（Leir 等人）、第 5,512,650 號（Leir 等人）、及第 6,355,759 號（Sherman 等人）。一些聚二有機矽氧烷二胺可商購自例如 Gelest Inc., Morrisville, PA。

【0041】 分子量大於 5,000 g/莫耳之聚二有機矽氧烷二胺可使用美國專利第 5,214,119 號（Leir 等人）、第 5,461,134 號（Leir 等人）、及第 5,512,650 號（Leir 等人）中所述之方法製備。一種所述方法涉及在反應條件及惰性氣氛下組合：(a)下式之胺官能性封端劑

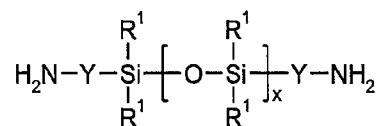


其中 Y 及 R¹ 與針對式 I'所定義者相同；(b)足夠的環狀矽氧烷，以與胺官能性封端劑反應以形成分子量小於 2,000 g/莫耳之聚二有機矽氧烷二胺；及(c)下式之無水胺基烷基矽醇鹽催化劑



其中 Y 及 R¹ 與式 I' 中所定義者相同，且 M⁺ 係鈉離子、鉀離子、銻離子、銣離子、或四甲基銨離子。繼續該反應，直至消耗掉實質上所有胺官能性封端劑為止，然後添加額外環狀矽氧烷以增加分子量。額外環狀矽氧烷常常緩慢地（例如，逐滴）添加。反應溫度常常在 80°C 至 90° 之範圍內進行，且反應時間為 5 至 7 小時。所得聚二有機矽氧烷二胺可具有高純度（例如，小於 2 重量百分比、小於 1.5 重量百分比、小於 1 重量百分比、小於 0.5 重量百分比、小於 0.1 重量百分比、小於 0.05 重量百分比、或小於 0.01 重量百分比的矽醇雜質）。可使用改變胺官能性封端劑對環狀矽氧烷之比率來變化所得式 III 之聚二有機矽氧烷二胺之分子量。

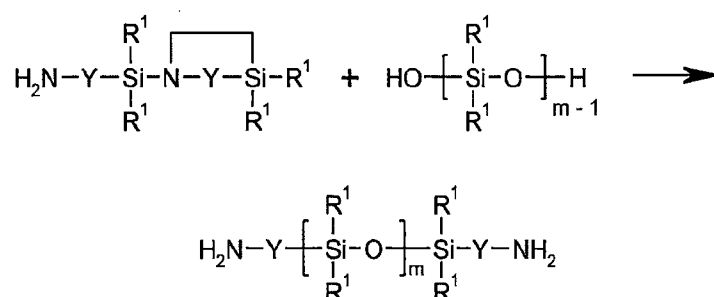
另一種製備式 III 之聚二有機矽氧烷二胺之方法包括在反應條件及在惰性環境下組合：(a) 下式之胺官能性封端劑



其中 R¹ 及 Y 與針對式 I' 所述者相同，且其中下標 x 係等於 1 至 150 之整數；(b) 足夠的環狀矽氧烷，以獲得平均分子量大於胺官能性封端劑之平均分子量之聚二有機矽氧烷二胺；及(c) 催化劑，其係選自氫氧化銻、矽醇銻、矽醇銣、聚矽氧烷醇銻、聚矽氧烷醇銣、及其混合物。

繼續該反應，直至消耗掉實質上所有胺官能性封端劑為止。於美國專利第 6,355,759 B1 號 (Sherman 等人) 中進一步描述此方法。此程序可用於製備任何分子量之聚二有機矽氧烷二胺。

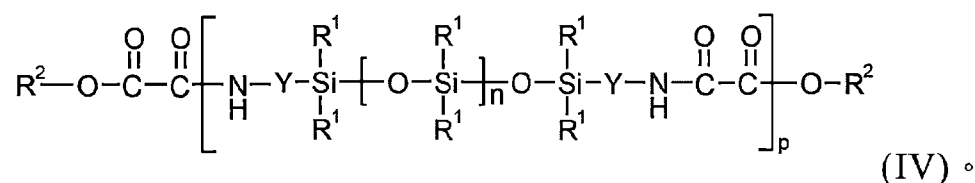
【0042】 於美國專利第 6,531,620 B2 號 (Brader 等人) 中描述又另一種製備式 III 之聚二有機矽氧烷二胺之方法。在此方法中，環狀矽氮烷係與具有羟基端基之矽氧烷材料反應，如以下反應中所示。



基團 R^1 及 Y 與針對式 I' 所述者相同。下標 m 係大於 1 之整數。

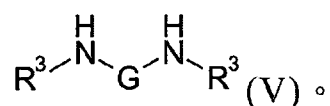
【0043】 聚二有機矽氧烷二胺之實例包括但不限於聚二甲基矽氧烷二胺、聚二苯基矽氧烷二胺、聚三氟丙基甲基矽氧烷二胺、聚苯基甲基矽氧烷二胺、聚二乙基矽氧烷二胺、聚二乙基矽氧烷二胺、聚二乙基矽氧烷二胺、聚二乙基矽氧烷二胺、聚(5-己烯基)甲基矽氧烷二胺、及其混合物。

【0044】 使草酸酯與聚二有機矽氧烷二胺之混合物反應，直到基本上沒有聚二有機矽氧烷二胺或草酸酯餘留（例如藉由氣相層析法測量）為止。形成所得反應產物，即前驅物式 IV



【0045】 所得反應混合物含有一些經酯加蓋之聚二有機矽氧烷二胺，其中 p 取決於所使用之草酸酯的量及所使用之溶劑的本質。反應混合物一般含有不大於微量（即，小於初始量之 5%）的未反應之式 II 之草酸酯（例如藉由氣相層析法判定）。

【0046】 接下來，添加一或多種式 V 之二胺至式 IV 之反應產物中，以形成式 I' 之重複單元



一般而言，以消耗幾乎全部（如非全部）餘留酯基團所需的需量添加二胺。此反應一般在催化劑存在下執行，儘管反應亦可在催化劑不存在下完成。合適的催化劑包括質子酸催化劑，諸如乙酸。

【0047】 式 III 之聚二有機矽氧烷二胺對（多種）式 V 之二胺的莫耳比（即胺莫耳比）常常小於或等於約 1:0.8。選擇胺莫耳比，使得式 I' 之共聚物中總胺對酯之莫耳比係約 1.0:1.0（即，0.96:1 至 1:1.04）。例如，胺莫耳比可在 1: 0.4 至 1: 0.75 之範圍內、在 1: 0.45 至 1: 0.7 之範圍內、在 1: 0.5 至 1: 0.65 之範圍內。可使用變化的胺莫耳比來例如改變總體分子量及硬鏈段「連串」的數目，這可影響所得共聚物之流變學。此外，可使用變化莫耳比來提供含草醯基胺基的端基或胺基端基，其取決於哪種反應物以莫耳過剩存在。

【0048】 式 V 之二胺有時被分類為有機二胺。有機二胺包括例如選自伸烷基二胺、雜伸烷基二胺、伸芳基二胺、伸芳烷基二胺、或

伸烷基-伸芳烷基二胺者。二胺僅具有兩個胺基，使得所得之聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺及聚乙二醯胺醯肼係直鏈嵌段共聚物，該等直鏈嵌段共聚物經常係彈性的、在高溫下熔融、且可溶於一些常見有機溶劑中。二胺不含具有多於兩個一級或二級胺基之多胺。亦可存在不與式 IV 之反應產物反應的三級胺。此外，在某些實施例中，二胺可不含任何羰基胺基；亦即，二胺不為醯胺。

【0049】 例示性聚氧化烯二胺（即，G 係雜原子為氧的雜伸烷基）包括但不限於可以商標名稱 JEFFAMINE D-230（即，具有 230 g/莫耳之平均分子量的聚氧丙烯二胺）、JEFFAMINE D-400（即，具有 400 g/莫耳之平均分子量的聚氧丙烯二胺）、JEFFAMINE D-2000（即，具有 2,000 g/莫耳之平均分子量的聚氧丙烯二胺）、JEFFAMINE HK-511（即，具有氧乙炔基團及氧丙炔基團兩者且具有 220 g/莫耳之平均分子量的聚醚二胺）、JEFFAMINE ED-2003（即，具有 2,000 g/莫耳之平均分子量的經聚環氧丙烷封端之聚乙二醇）、及 JEFFAMINE EDR-148（即，三乙二醇二胺）商購自 Huntsman, The Woodlands, TX 者。

【0050】 例示性伸烷基二胺（即，G 係伸烷基）包括但不限於乙二胺、丙二胺、丁二胺、六亞甲基二胺、2-甲基五亞甲基 1,5-二胺（亦即，可以商標名稱 DYTEK A 商購自 DuPont, Wilmington, DE）、1,3-戊二胺（可以商標名稱 DYTEK EP 商購自 DuPont）、1,4-環己二胺、1,2-環己二胺（可以商標名稱 DHC-99 商購自

DuPont)、4,4'-雙(胺基環己基)甲烷、及 3-胺基甲基-3,5,5 三甲基環己胺。

【0051】 例示性伸芳基二胺（即，G 係伸芳基，諸如伸苯基）包括但不限於間伸苯基二胺、鄰伸苯基二胺、及對伸苯基二胺。例示性伸芳烷基二胺（即，G 係伸芳烷基，諸如伸烷基-苯基）包括但不限於 4-胺甲基-苯胺、3-胺甲基-苯胺、及 2-胺甲基-苯胺。例示性伸烷基-伸芳烷基二胺（即，G 係伸烷基-伸芳烷基，諸如伸烷基-伸苯基-伸芳烷基）包括但不限於 4-胺甲基-苄胺、3-胺甲基-苄胺、及 2-胺甲基-苄胺。

【0052】 例示性胼（即，G 係鍵）包括但不限於胼及 N,N'-二胺基哌啶。

【0053】 在一些較佳實施例中，式 V 之二胺係選自由下列所組成之群組：1,2-二胺基乙烷、1,3-二胺基丙烷、1,4-二胺基丁烷、1,5-二胺基戊烷、2-甲基-1,5-戊烷二胺、1,6-二胺基己烷、及間萘二胺。

【0054】 可根據本揭露之方法，使用任何合適的反應器（例如，配備有攪動器的玻璃容器或標準釜）或製程來製備共聚材料。反應可使用分批製程(batch process)、半分批製程(semi-batch process)、或連續製程(continuous process)進行。例示性批次製程可在配備有諸如 Brabender 混合器之機械攪拌器的反應容器中進行，前提是處於熔融狀態之反應產物具有足夠地低的黏度以便從反應器排出。例示性半批次製程可在連續攪拌管、槽、或流體化床(fluidized bed)中進行。例示性

連續製程可在單螺旋或雙螺旋擠製機中進行，該雙螺旋擠製機係諸如刮面反向旋轉或共向旋轉雙螺旋擠製機。

【0055】 本揭露之聚矽氧聚乙二醯胺及聚矽氧聚乙二醯胺-醯肼共聚物係直鏈嵌段共聚物（即，其等包含硬嵌段及軟嵌段），且可係彈性的。基於共聚物之重量，可將聚矽氧聚乙二醯胺及聚矽氧聚乙二醯胺-醯肼共聚物調配成包括至少 93 重量百分比的聚二有機矽氧烷鏈段（即軟鏈段）。在其他實施例中，基於共聚物之重量，可將聚矽氧聚乙二醯胺共聚物調配成包括至少 94 wt.%、至少 95 wt.%、至少 96 wt.%、至少 97 wt.%、至少 98 wt.%、至少 99 wt.%、或至少 99.2 wt.%的聚二有機矽氧烷鏈段（即軟鏈段）。可藉由使用相對較低分子量的式 III 之聚二有機矽氧烷，來控制聚二有機矽氧烷鏈段中之二有機矽氧烷的重量百分比。

【0056】 本揭露之共聚物亦傾向於具有改善的熱穩定性。例如，在或低於約 220°C 下、在或低於約 260°C 下、或甚至在或低於約 300°C 下，本揭露之一些共聚物不會流動。為了本揭露的目的，共聚物流動溫度係定義為該共聚物足夠軟而使得其在 ARES 平行板流變儀（可購自 TA Instruments, New Castle, DE）中壓縮成 2 mm 厚度的溫度。

【0057】 本揭露之共聚物可係光學清透的。如本文中所使用，用語「光學清透的(optically clear)」係指對人眼係清透的材料。光學清透的共聚材料常常在 400 至 700 nm 波長範圍內具有至少 90 百分比之光透射率、小於 2 百分比之霧度、及小於 1 百分比之不透明度。光透射率及霧度兩者皆可以使用例如 ASTM-D 1003-95 之方法判定。

【0058】 此外，共聚物可具有低折射率。如本文中所使用，用語「折射率(refractive index)」係指材料（例如，共聚材料）之絕對折射率，且係電磁輻射在自由空間中之速度對電磁輻射在所關注材料中之速度的比率。該電磁輻射係白光。折射率係使用可商購自例如 Fisher Instruments of Pittsburgh, PA 之 Abbe 折射計測量。折射率之測量可在一定程度上取決於所使用之特定折射計。共聚材料通常具有在 1.41 至 1.50 之範圍內之折射率。

【0059】 本揭露之共聚物可自溶劑澆鑄或澆鑄並聚合為膜，模製或壓紋成各種形狀，或者擠製成膜。共聚材料之高溫穩定性使得其非常適合於膜形成之擠製方法。膜可係光學清透的。含有聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺嵌段共聚物之多層膜係描述於例如美國專利第 7,820,297 號（Benson 等人）。

【0060】 本揭露之共聚物可用於各種物品。例如，物品可包括含有本揭露之共聚物之層、及一或多個可選的基材。例如，本揭露之共聚物可呈層之形式，該層係相鄰於第一基材或位於第一基材與第二基材之間。即，物品可依下列順序配置：第一基材、含有本揭露之共聚物之層、及第二基材。如本文中所使用，用語「相鄰(adjacent)」係指第一層接觸第二層或位於靠近第二層處但藉由一或多個額外層與第二層分開。

【0061】 本揭露之共聚物亦可用作低黏著性背膠塗料。

以聚矽氧聚乙二醯胺共聚物為特徵的黏著劑組成物

【0062】 可將本揭露之聚矽氧聚乙二醯胺共聚物調配成黏著劑組成物，諸如含有增黏劑之壓敏性黏著劑及熱活化黏著劑。此類黏著劑組成物係進一步描述於例如美國專利第 7,371,464 號（Sherman 等人）及美國專利第 8,691,391 號（Sherman 等人）。可將本揭露之共聚物調配成拉伸離型及剝離離型組成物兩者。在以可拉伸離型黏著劑為特徵的實施例中，物品可藉由以小於 35°之角度將其拉伸而自基材或表面移除。在以可剝離離型（即，可剝離）黏著劑為特徵的實施例中，物品係單層或多層構造，且可藉由以 35°或更大之角度將其拉伸而自基材或表面移除。在一些實施例中，可釋離黏著劑可藉由拉伸與剝離離型機制之組合移除。

【0063】 此外，本揭露之共聚物可用作為熱熔黏著劑。一般而言，熱熔黏著劑含有少量或不含有增黏劑。熱熔黏著劑可例如用於將兩個表面接合在一起成為複合物。即，熱熔黏著劑可用於將第一基材接合至第二基材，其中熱熔黏著劑位於第一基材與第二基材之間。在施加至表面（諸如基材之表面）期間，熱熔黏著劑所欲地具有足夠的流動性，以完全潤濕表面且不會留下空隙（即使表面係粗糙的）。此黏著劑組成物一般在施加時具有低黏度，然後在冷卻時定型成固體。內聚強度會在冷卻時產生。替代地，可將熱熔融黏著劑組成物用溶劑或載劑調配，該溶劑或載體會充分降低黏度以允許表面潤濕。然後，可移除溶劑或載體以提供具有內聚強度的固體塗層。

【0064】 可將增黏劑、塑化劑、及其他性質改質劑調配成包括本揭露之共聚物之黏著劑組成物。較佳可選的添加劑不是可熱熔加工

的。即，其等在本揭露之共聚物熔融及流動的溫度下不會熔融及流動。

【0065】 可與聚合材料一起使用之增黏材料或塑化劑較佳地可以分子水平混溶（例如，溶解）於彈性材料或熱塑性彈性材料之任何或全部聚合鏈段中。適用於本揭露之增黏劑的實例包括但不限於聚矽氧流體、液體橡膠、烴樹脂、松香、天然樹脂（諸如，二聚化或氫化香脂及酯化松脂酸）、多萜、萜酚樹脂、酚甲醛樹脂、及松香酯。塑化劑的實例包括但不限於聚丁烯、石蠟基油、石蠟脂、及某些具有長脂族側鏈之苯二甲酸酯（諸如鄰苯二甲酸二-十三酯）。

【0066】 其他合適的增黏劑包括矽酸鹽增黏樹脂。合適的矽酸鹽增黏樹脂包括由以下結構單元構成之樹脂： M （即，單價 $R_3SiO_{1/2}$ 單元）、 D （即，二價 $R_2SiO_{2/2}$ 單元）、 T （即，三價 $RSiO_{3/2}$ 單元）、及 Q （即，四級 $SiO_{4/2}$ 單元）、及其組合。一般例示性矽酸鹽樹脂包括 MQ 矽酸鹽增黏樹脂、 MQD 矽酸鹽增黏樹脂、以及 MQT 矽酸鹽增黏樹脂。這些矽酸鹽增黏樹脂常具有在 100 至 50,000 之範圍內或在 500 至 15,000 之範圍內的數量平均分子量，且通常具有甲基 R 基團。

【0067】 MQ 矽酸鹽增黏樹脂係具有 $R_3SiO_{1/2}$ 單元（「 M 」單元）及 $SiO_{4/2}$ 單元（「 Q 」單元）之共聚樹脂，其中 M 單元係鍵結至 Q 單元，且 Q 單元之各者係鍵結至至少一個其他 Q 單元。 $SiO_{4/2}$ 單元（「 Q 」單元）中的一些單元係鍵結至羥基自由基，從而產生 $HOSiO_{3/2}$ 單元（「 TOH 」單元），藉以構成矽酸鹽增黏樹脂之矽鍵結羥基含量，而一些單元僅鍵結至其他 $SiO_{4/2}$ 單元。

【0068】 此等樹脂係描述於例如 *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, vol. 15, John Wiley & Sons, New York, (1989), pp. 265-270 及美國專利第 2,676,182 (Daudt 等人) 號、第 3,627,851 號(Brady)、第 3,772,247 號(Flannigan)、以及第 5,248,739 號 (Schmidt 等人)。其他實例揭示於美國專利第 5,082,706 號 (Tangney) 中。上述樹脂通常在溶劑中製備。無水或無溶劑之 M 聚矽氧增黏樹脂可如美國專利第 5,319,040 號 (Wengrovius 等人)、第 5,302,685 號 (Tsumura 等人)、以及第 4,935,484 號 (Wolfgruber 等人) 中所述而製備。

【0069】 某些 MQ 矽酸鹽增黏樹脂可藉由美國專利第 2,676,182 號 (Daudt 等人) 中所述的二氧化矽水溶膠加蓋製程，如根據美國專利第 3,627,851 號(Brady)及第 3,772,247 號(Flannigan)修改而製備。此等修改的製程常常包括將矽酸鈉溶液之濃度及/或矽酸鈉中矽與鈉之比率、及/或將經中和矽酸鈉溶液加蓋之前的時間限制至通常比 Daudt 等人所揭示的值更低的值。在中和之後，常常盡快用諸如 2-丙醇的醇來穩定經中和之二氧化矽水溶膠，且用 $R_3SiO_{1/2}$ 矽氧烷單元加蓋。MQ 樹脂上矽鍵結羥基（亦即，矽醇）之含量可減小至不大於 1.5 重量百分比、不大於 1.2 重量百分比、不大於 1.0 重量百分比、或不大於 0.8 重量百分比，以上係基於矽酸鹽增黏樹脂之重量計。此可例如藉由使六甲基二矽氮烷與矽酸鹽增黏樹脂反應來完成。此種反應可例如利用三氟乙酸來催化。或者，三甲基氯矽烷或三甲基矽基乙醯胺可與矽酸鹽增黏樹脂反應，在此狀況下觸媒並非必要的。

【0070】 MQD 聚矽氧增黏樹脂係具有 $R_3SiO_{1/2}$ 單元（「M」單元）、 $SiO_{4/2}$ 單元（「Q」單元）、及 $R_2SiO_{2/2}$ 單元（「D」單元）之三聚物，諸如於美國專利第 2,736,721 號(Dexter)中所教示。在 MQD 聚矽氧增黏樹脂中， $R_2SiO_{2/2}$ 單元（「D」單元）之一些甲基 R 基團可經乙烯基($CH_2=CH-$)基團（「DVi」單元）置換。

【0071】 MQT 矽酸鹽增黏樹脂係具有 $R_3SiO_{1/2}$ 單元、 $SiO_{4/2}$ 單元、及 $RSiO_{3/2}$ 單元（「T」單元）之三聚物，諸如於美國專利第 5,110,890 號(Butler)及日本特許公開 HE 2-36234 中所教示。

【0072】 合適的矽酸鹽增黏樹脂可商購自下列來源，諸如 Dow Corning, Midland, MI；Momentive Performance Materials, Albany, NY；及 Rhodia Silicones, Rock Hill, SC。特別有用之 MQ 矽酸鹽增黏樹脂之實例包括可以商標名稱 SR-545 及 SR-1000 購得者，其等皆可商購自 Momentive Performance Materials, Albany, NY。此等樹脂通常在有機溶劑中供應並可在收到時用於本揭露之黏著劑之調配物中。黏著劑組成物中可包括兩種或更多種矽酸鹽樹脂之摻合物。

【0073】 壓敏性黏著劑或熱活化黏著劑可藉由將聚矽氧聚乙二醯胺及/或聚矽氧聚乙二醯胺-醯肼共聚物及矽酸鹽增黏樹脂與無機粒子或其他填料組合來調配。包括在黏著劑組成物中之無機粒子傾向於增強所得黏著劑之性能。更具體而言，無機粒子傾向於增加壓敏性黏著劑之內聚強度且傾向於增加橡膠態平坦區模數。無機粒子可均勻地或不均勻地分布在整個壓敏性黏著劑組成物中。無機粒子可係任何合適的金屬、金屬合金、金屬氧化物、陶瓷材料、或其混合物。無機粒子

常常選自但不限於氧化鋁、二氧化鈦、氧化鋅、二氧化矽、或類似者。

【0074】 在其他實施例中，無機粒子係發煙二氧化矽粒子。合適的發煙二氧化矽例如可以商標名稱 AEROSIL（例如，AEROSIL R972、R974、R976、R300、R380、R130、R150、R200、R202、R805、及 R812）商購自 Evonik Industries (Essen, Germany)，或可以商標名稱 CABOSIL（例如，CABOSIL TS-720、TS-610、TS-530、及 TS-500）商購自 Cabot (Alpharetta, GA)。發煙二氧化矽可具有任何合適的表面積。例如，表面積可在 1 至 500 $\text{m}^2/\text{克}$ 之範圍內、在 10 至 400 $\text{m}^2/\text{克}$ 之範圍內、或在 100 至 400 $\text{m}^2/\text{克}$ 之範圍內。發煙二氧化矽可具有任何合適的粒徑。在一些應用中，發煙二氧化矽具有小於 30 微米、小於 15 微米、小於 10 微米、小於 5 微米、及小於 1 微米之平均一次粒徑(primary particle size)。雖然可在某些實施方案中使用奈米級發煙二氧化矽，但是使用具有小於 200 奈米之平均一次粒徑的發煙二氧化矽可能導致基材損傷。儘管可使用疏水性或親水性發煙二氧化矽，但是常常使用疏水性發煙二氧化矽，因為此類粒子傾向於更好的分散於一般包括在各種組成物中之有機溶劑中。

【0075】 在其他實施例中，無機粒子係氣凝膠，諸如二氧化矽氣凝膠粒子（例如，碎氣凝膠或氣凝膠粉末）。二氧化矽氣凝膠粒子常常具有在奈米範圍內（例如，小於 100 奈米或小於 50 奈米）之孔隙，且具有等於至少 500 $\text{m}^2/\text{克}$ 之表面積。例示性氣凝膠二氧化矽粒子可具有小於 20 微米或小於 10 微米之平均粒徑。儘管二氧化矽氣凝膠粒子

之大小係大於光之波長，但是該等粒子常常係半透明的，且可用於形成相對清透（儘管其等可能並不被認為係光學清透的）之黏著劑層。半透明級及不透明級之例示性二氧化矽氣凝膠粒子可以商標名稱 NANOGEL 商購自 Cabot (Billerica, MA)。

【0076】 儘管無機粒子可經表面改質以有助於在聚矽氧聚合物或黏著劑組成物中之分散，但是無機粒子常常係未經表面改質的。無機粒子可係黏聚或非黏聚且聚集或非聚集的。無機粒子可具有任何所欲的粒徑或粒子形狀。若光學清透黏著劑物品係所欲的，則無機粒子常常經選擇以具有小於 1000 奈米之平均粒徑。例如，平均粒徑常常係小於 500 奈米、小於 200 奈米、小於 100 奈米、或小於 50 奈米。為了製備不需為光學清透之黏著劑物品，可使用較大的無機粒子。例如，無機粒子可具有至多 5 微米、至多 10 微米、至多 20 微米、至多 50 微米、或至多 100 微米之平均粒徑。

【0077】 黏著劑組成物可進一步可選地包括其他添加劑以提供所欲的性質。例如，可添加染料及顏料作為著色劑；可添加導電及/或導熱化合物以使黏著劑導電及/或導熱或抗靜電；可添加抗氧化劑及抗微生物劑；且可添加紫外光穩定劑及吸收劑，諸如受阻胺光穩定劑 (hindered amine light stabilizer, HALS)，以穩定黏著劑對抗紫外線劣化並阻擋某些紫外光波長穿過物品。其他添加劑包括但不限於助黏劑、額外的填料（例如，碳纖維、碳黑、玻璃珠、玻璃及陶瓷泡、玻璃纖維、礦物纖維、黏土粒子、有機纖維（諸如耐綸）、金屬粒子、

或未膨脹的聚合微球體)、膠黏性增強劑、發泡劑、烴類塑化劑、及阻燃劑。

【0078】 基於黏著劑組成物之總重量，本揭露之共聚物一般係以至少 20 wt.% 且不大於 80 wt.% 之量、或該範圍內之任意量存在於黏著劑組成物中。在某些實施方案中，可能較佳的是，基於黏著劑組成物之總重量，共聚物係以至少 30 wt.% 且不大於 75 wt.% 之濃度存在。

【0079】 基於黏著劑組成物之總重量，一般將增黏劑添加至組成物達至少 10 wt.%、在一些實施例中至少 30 wt.%、在一些實施例中至少 40 wt.%、在一些實施例中至少 50 wt.%。基於黏著劑組成物之總重量，增黏劑一般係以不大於 70 wt.%、不大於 65 wt.%、且在一些實施例中係不大於 60 wt.% 存在於組成物中。在本文之用於安裝應用之一般黏著劑組成物中，增黏劑係以不大於約 60 wt.% 且不小於 40 wt.% 存在於組成物中。不希望受理論束縛，在某些條件下，增黏劑之水平在約 60 wt.% 以上可意指增黏劑擔任組成物之連續相以有利於共聚物。具有形成連續相之增黏劑的黏著劑組成物傾向於展現出不良之黏著性、不良之黏著力、不良之剪切保持強度、及無法充分無損傷移除中之至少一者。

【0080】 一般而言，基於黏著劑組成物之總重量，將無機粒子（如果用作為填料）添加至約 0.1 重量%至約 20 重量%之水平、或該範圍內之任意量。在目前較佳的實施方案中，基於黏著劑組成物之總重量，將無機粒子添加至約 3 重量%至約 15 重量%、且更較佳地 5 重量%至 12 重量%之水平。

黏著劑物品

【0081】 黏著劑物品一般包括基材及相鄰於基材之至少一個表面的黏著劑層。本揭露之其他黏著劑物品可係無背襯或無基材。無背襯黏著劑構造係描述於例如美國公開案第 2016/0068722 號 (Schmitz-Stapela 等人) 中。黏著劑層包括本文所述之包括共聚物的黏著劑組成物。基材可包括單層材料或可係二或更多種材料之組合。

【0082】 基材可具有任何有用的形式，包括但不限於膜(film)、片材、薄膜(membrane)、濾器、非織造或織造纖維、中空或實心珠、瓶、盤、管(tube)、棒、管子(pipe)、或晶圓。基材可以係多孔的或非多孔的、剛性的或撓性的、透明的或不透明的、清透的或著色的、及反射性的或非反射性的。基材可具有平坦或相對平坦之表面，或可具有諸如井(well)、壓痕、通道、凸起、或類似者之紋理。基材可具有單層或多層材料。合適的基材材料包括例如聚合材料、玻璃、陶瓷、藍寶石、金屬、金屬氧化物、水合金屬氧化物、或其組合。

【0083】 合適的聚合基材材料包括但不限於聚烯烴（例如，聚乙烯雙軸向聚乙烯或高密度聚乙烯、及聚丙烯如雙軸向聚丙烯）、聚苯乙烯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯腈、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇、聚氯乙烯、聚甲醛、聚酯如聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚四氟乙烯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚碳酸酯、聚醯胺、螺綳、聚醯亞胺、聚胺甲酸酯、酚樹脂、多胺、胺基-環氧樹脂、聚酯、聚矽氧、基

於纖維素之聚合物、多醣、耐綸、氯丁橡膠、或其組合。一些聚合材料係發泡體、織造纖維、非織造纖維、或膜。

【0084】 合適的玻璃及陶瓷基材材料可包括例如矽、鋁、鉛、硼、磷、鋯、鎂、鈣、砷、鎵、鈦、銅、或其組合。玻璃一般包括各種類型的含矽酸鹽之材料。

【0085】 一些基材係離型襯墊。可將黏著劑層施加至離型襯墊，然後轉移至另一基材，諸如背襯膜或發泡體基材。合適的離型襯墊一般含有諸如聚酯或聚烯烴之聚合物或塗料紙。一些黏著劑物品轉移膠帶，該膠帶含有位於兩個離型襯墊之間的黏著劑層。例示性離型襯墊包括但不限於塗佈有氟矽酮之聚對苯二甲酸乙二酯，諸如在美國專利第 5,082,706 號(Tangney)中所揭示且可商購自 Loparex, Inc., Bedford Park, IL 者。襯墊可在其表面上具有微結構，將該微結構賦予黏著劑以在黏著劑層之表面上形成微結構。可移除襯墊以提供具有微結構化表面之黏著劑層。

【0086】 在一些實施例中，黏著劑物品係單面黏著劑膠帶，在該單面黏著劑膠帶中，黏著劑層係在諸如發泡體或膜的基材之單一主表面上。在其他實施例中，黏著劑物品係雙面黏著劑膠帶，在該雙面黏著劑膠帶中，黏著劑層係在諸如發泡體或膜的基材之兩個主表面上。雙面黏著劑膠帶之兩個黏著劑層可相同或不同。例如，一個黏著劑可係壓敏性黏著劑，且另一個可係熱活化黏著劑，其中至少一個黏著劑係基於本文所述之共聚物。可將各暴露的黏著劑層施加至另一個基材。

【0087】 黏著劑物品可含有額外層，諸如底漆、障壁塗層、金屬及/或反射層、連結層、及其組合。額外層可以位於基材與黏著劑層之間、相鄰於與黏著劑層相對之基材、或相鄰於與基材相對之黏著劑層。

【0088】 在一些實施例中，黏著劑物品可進一步包括可分離連接器。一些例示性可分離連接器係描述於例如美國專利第 6,572,945 號；第 7,781,056 號；第 6,403,206 號；及第 6,972,141 號。

【0089】 本揭露之一些黏著劑物品具有優異之剪切強度。本揭露之一些實施例具有大於 1800 分鐘之剪切強度，如根據 ASTM D3654-82、並根據以下靜態剪切測試方法修改而加以測量。本揭露之一些實施例具有大於 10,000 分鐘之剪切強度，如根據修改的 ASTM D3654-82 所測量。本揭露之一些實施例具有大於 50,000 分鐘之剪切強度，如根據修改的 ASTM D3654-82 所測量。

【0090】 可用於本揭露之黏著劑物品中的一些黏著劑具有約 -125 °C 至 15°C 之玻璃轉移溫度，如由 $\tan \delta$ 峰值之動態機械分析所判定。可用於本揭露之黏著劑物品中的一些黏著劑在 25°C 下具有約 400,000 Pa 或更小、或 300,000 或更小之儲存模數，如藉由動態機械分析所判定。

【0091】 在一些實施例中，黏著劑在多層載體之第一或第二主表面的至少一者上之厚度係約 1 μm 至約 1 mm。

【0092】 本揭露之一些黏著劑物品在至少一個方向上具有大於 50%之斷裂伸長率。本揭露的一些黏著劑物品在至少一個方向上具有介於約 50%與約 1200%之間的斷裂伸長率。

【0093】 本揭露之一些黏著劑物品具有足夠高的斷裂抗拉強度，使得該黏著劑物品在以 35°或更小的角度自黏附體移除之前不會破裂。

【0094】 本揭露之一些黏著劑物品具有較低的剝離力，以使該黏著劑物品更容易移除（例如介於約 25 oz/in 至約 50 oz/in 之間的力）。本揭露之一些黏著劑物品可具有較高的剝離力，以允許使用者在無意外分離的情況下處置黏著劑物品（例如介於約 50 oz/in 至 100 oz/in 之間的力）。本揭露之一些實施例具有介於約 20 oz/in 至 90 oz/in 之間的剝離力。本揭露之一些實施例具有介於約 30 oz/in 至 70 oz/in 之間的剝離力。

【0095】 本揭露之一些黏著劑物品具有足夠高的斷裂抗拉強度，使得該黏著劑物品在以 35°或更大的角度自黏附體移除之前不會破裂。

【0096】 本揭露之一些黏著劑物品可自基材、牆壁、或表面（大致上，黏附體）移除而無損傷。如本文中所使用，用語「無損傷 (without damage/damage-free)」或類似者意指可將黏著劑物品自基材分離而不會對漆料、塗層、樹脂、覆蓋物、或下面的基材造成可見損傷、及/或留下殘餘物。例如，基材之可見損傷可呈下列之形式：對基材之任何層造成刮痕、撕裂、脫層、斷裂、碎裂、應變、起泡、冒泡、及類似者。可見損傷亦可為變色、弱化、光澤度變化、霧度變化、或基材外觀的其他變化。

【0097】 一種製作黏著劑物品之方法一般包括提供基材、及將黏著劑組成物施加至該基材之至少一個表面。黏著劑組成物可藉由各種各樣的製程（諸如例如溶液塗佈、溶液噴灑、熱熔塗佈、擠出、共擠出、層壓、及圖案塗佈）施加至基材。黏著劑組成物常常係作為黏著劑層以 0.02 克/154.8 cm² 至 2.4 克/154.8 cm² 之塗層重量施加至基材表面。

【0098】 本揭露之黏著劑物品可暴露於後處理步驟，諸如固化、交聯、模切、加熱以引起物品之膨脹（例如，就地發泡(foam-in-place)）、及類似者。

【0099】 以本揭露之黏著劑組成物為特徵的黏著劑物品可以各種方式使用。在一些實施例中，將黏著劑物品施加、附接於、或壓入黏附體。以這種方式，黏著劑物品接觸黏附體。在離型襯墊存在的情況下，在將黏著劑物品施加、附接於、或壓入黏附體之前移除離型襯墊。在一些實施例中，在將黏著劑物品施加、附接於、或壓入黏附體之前，用酒精擦拭至少一部分的黏附體。

【0100】 黏著劑物品可用於潮濕或高濕度環境中，諸如在浴室中可見到者。例如，可將彼等黏附至馬桶（例如，馬桶水箱）、浴缸、水槽、及牆壁。黏著劑物品可用於淋浴間、更衣室、蒸汽室、游泳池、熱水浴缸、及廚房（例如，廚房水槽、洗碗機、及後防濺(back splash)區域、冰箱、及冷卻器）。黏著劑物品係亦可用於低溫應用，包括戶外應用及冰箱。可用的戶外應用包括將諸如標誌的物品黏合至戶外表面，諸如窗、門、及車輛。

【0101】 黏著劑物品（即，在黏著劑膠帶或單一物品中者）可以任何有用的形式提供，包括例如膠帶、條帶、片材（例如，穿孔片材）、標籤、捲筒、帶材、圓盤、及套組（例如，用於安裝的物體及用於安裝該物體的黏著劑膠帶）。同樣地，多個黏著劑物品可以任何合適的形式（包括例如膠帶、條帶、片材（例如，穿孔片材）、標籤、捲筒、帶材、圓盤、套組、堆疊、板體(tablet)、及其組合）於任何合適的包裝（包括例如施配器、袋、盒、及紙盒）中提供。

【0102】 為了自該黏附體移除該黏著劑物品，該黏著劑物品之至少一部分係自該黏附體剝離或拉離。在一些實施例中，拉伸角度為 35° 或更小。在其中存在突片的實施例中，使用者可抓握該突片並使用該突片自該黏附體釋離或移除該黏著劑物品。

【0103】 黏著劑物品可用於將各種物件及物體安裝至表面，諸如塗漆乾牆、灰泥、混凝土、玻璃、陶瓷、玻璃纖維、金屬、或塑膠。可安裝的物件包括但不限於壁掛、收納架、支架、籃子、容器、防滑墊、裝飾品（例如，節日裝飾品）、日曆、海報、施配器、線夾、車身側面模製品(body side molding on vehicle)、手提把手、標誌應用（諸如道路標誌）、車輛標記、運輸標記、及反光片。

【0104】 黏著劑物品可用於將品項及材料（諸如防滑墊或抗疲勞墊）安裝到地板表面或浴缸或淋浴間的底部，或將諸如區域地毯(area rug)的品項固定到地板上。黏著劑物品可用於各種接合及組裝應用，包括諸如黏附至少兩個容器（例如，盒）以便之後分離。黏著劑物品可用於各種緩衝及隔音應用，諸如用於放置在物體下方的緩衝材料、

隔音片材、振動阻尼、以及其組合。黏著劑物品可用於各種閉合應用，包括容器閉合件（例如，盒閉合件，用於食品容器的閉合件、及用於飲料容器的閉合件）、尿布閉合件、及外科罩布閉合件。黏著劑物品可用於各種熱絕緣應用。黏著劑物品係可用於各種密封應用，諸如用於液體、蒸氣（例如，水氣）、及灰塵的墊圈。黏著劑物品係可用於各種標籤，諸如可移除標籤（例如，便箋、價格標籤、及容器上的識別標籤），並且用於標誌。黏著劑物品可用於各種醫療應用（例如，繃帶、傷口護理、及諸如在醫院環境中的醫療裝置標記）。黏著劑物品可用於各種緊固應用，諸如將一個物體（例如，花瓶或其他易碎物體）緊固到另一個物體（例如，桌子或書架）。黏著劑物品係可用於各種固定應用，諸如將鎖定機構的一或多個組件緊固到一基材（例如，將一幼兒安全鎖黏附到衣櫃或櫥櫃）。黏著劑物品可用於各種篡改指示(tamper indicating)的應用（例如，物品之篡改指示）。亦可將黏著劑物品結合至各種其他構造體中，構造體包括但不限於磨料物品（例如，用於打磨）、用於打磨和拋光應用的物品（例如，擦光襯墊、盤襯墊、手墊、及拋光墊）、路面標記物品、地毯（例如，地毯的背襯）、及電子裝置（例如，將電池固定在手機或 PDA（個人數位助理）的外殼內以防止非所要的移動）。

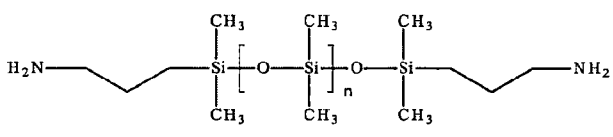
【0105】 前面依據發明人所預知的實施例描述本揭露，為此可獲得可實現的描述，雖然本揭露之非實質性修改現在尚未預知，但是仍可代表其等效物。

實例

【0106】 這些實例僅用於闡釋之目的，並非意圖限制隨附申請專利範圍之範疇。除非另有說明或從上下文中顯而易見，否則本說明書中之實例及其餘部分中的份數、百分率、比率等皆依重量計。

材料

【0107】 除非另有說明，否則溶劑係獲自 EMD Chemicals, Gibbstown, NJ。

縮寫	說明及來源
PDMS 二胺	下式之聚二甲基矽氧烷二胺  具有介於大約 10,000 g/莫耳(5 k)與 15,000 g/莫耳(15 k)之間的數量平均分子量，其係根據美國專利第 5,214,119 號製備。
BTFE0	雙(2,2,2-三氟乙基)草酸酯係根據美國專利第 8,765,881 號所製備。
EtOAc	乙酸乙酯係獲自 Honeywell (Morrisville, NJ)，並在使用前用 4 Å 分子篩乾燥。
AcOH	乙酸，其獲自 Alfa Aesar (Ward Hill, MA)。
EDA	乙二胺，其獲自 Alfa Aesar (Ward Hill, MA)。
MQ 樹脂	Momentive SR545, Momentive Performance Materials LLC (Waterford, NY)
IPA	異丙醇，其獲自 VWR International LLC (Radnor, PA)

測試方法

判定 PDMS 二胺之胺當量(Amine Equivalent Weight, AEW)的滴定方法

【0108】 在四氫呋喃(THF)中，使用標準化 HCl (0.1N)，並針對溴酚藍終點進行滴定，以判定 PDMS 二胺之胺當量(AEW)。

固有黏度(IV)

【0109】 在 LAUDA PVS 1 黏度系統（獲自 Lauda-Brinkman (Delran, NJ)）上，利用尺寸為 50 的毛細管黏度計（件號 9721-A00）（或獲自 Cannon Instrument Company (State College, PA)）；或者在自動化小型 PV-HX 單浴稀釋溶液聚合物黏度計上，用尺寸為 0B 的黏度計管（件號 12.0548）（獲自 Cannon Instrument Company (State College, PA)），於 27°C 下執行固有黏度測量。將所有聚合物樣本以 EtOAc 溶液（在 0.2 克/分升之濃度下）進行分析，並將 IV 測量以分升/克(dL/g)之單位記述。

氣相層析法(GC)

【0110】 在 HP-6890 系列儀器上使用 HP-1 管柱（30 m × 0.250 mm，1.0 微米）（獲自 Agilent (Santa Clara, CA)）上，執行氣相層析分析。樣本未經稀釋並以 30 wt % 聚合物於乙酸乙酯中的溶液注入。

測試黏附體

【0111】 將乾牆板（獲自 Materials Company, Metzger Building, St. Paul, MN）以 Behr PREMIUM PLUS ULTRA®底漆及漆料 2 合 1 Flat Egyptian Nile (FEN)（獲自 Behr Process Corporation, Santa Ana,

CA) 、 Sherwin-Williams DURATION®, Interior Acrylic Latex Ben Bone 白漆 (BB) (獲 自 Sherwin-Williams Company, Cleveland, OH) 、 或 Valspar Reserve 具有緞面光澤之高級藍 (Superior Blue with Satin Sheen) (BO) (購自 Lowes) 塗漆。

【0112】 塗漆程序：漆料之第一次塗佈係使用漆料滾筒施加於板，接著在環境條件下風乾 24 小時。在環境條件下施加漆料之第二次塗佈並乾燥 24 小時。將板置於設定為 50°C 的強制通風烘箱中 7 天。隨後，接著直到使用前將板儲存於環境條件下。

【0113】 使用測量為 2 in × 2 in (5.1 cm × 5.1 cm) 之玻璃板及塗漆乾牆板進行剪切強度測試。使用測量為 6 in × 12 in (15.2 cm × 30.5 cm) 之玻璃板及塗漆乾牆板在 72°F/75RH% 下進行剝離黏著力及包裝重量主張測試。

靜態剪切測試方法

【0114】 根據標題為「壓敏性膠帶之固持力(Holding Power of Pressure-Sensitive Tapes)」的 ASTM D3654-82 的方法加上以下修改來判定靜態剪切。從測試樣本中移除（一或多個）離型襯墊（當存在時）。在 72°F (22°C) 及 50% 相對濕度 (CTH) 下，藉由以 12 in/min (30.48 cm/min) 之速率將 15 lb. (6.8 kg) 手持輥在具有 0.5 in × 0.5 in (1.91 cm × 1.91 cm) 尺寸之測試樣本之長度上通過兩次，將樣本透過黏著劑組成物黏附至測試基材。出於附接負載之目的，將具有 0.75 in

× 4 in (1.91 cm × 10.16 cm)之尺寸之金屬氣相塗佈的聚酯膜接合至黏著劑測試樣本之一側。

【0115】 在 22°C 及 50%相對濕度下，使測試樣本在測試基材上停留 1 小時；然後對金屬氣相塗佈的聚酯膜施加 2.2 lb. (1 kg)的重量。在高濕度實驗的情況下，在 Thermotron 濕度室中在 90°F/90%RH (32.2C/90%RH)下，使樣本於測試基材上停留 1 小時，並在相同環境中針對測試持續時間進行測試。以分鐘記錄失效時間，並記述所有測試樣本之根據標準之 10.1 節之程序 A 及 C 所計算的平均值。測試三個樣本，並記錄三個樣本的平均失效時間及各樣本的失效模式。當三個樣本中之至少一者在測試終止的時間未失效時，值係用大於符號（即，>）記述。

包裝重量主張測試(Package Weight Claim, PWC)

【0116】 使用多層複合膠帶樣本來完成包裝重量主張測試。使用中等大小 COMMAND 實用鉤（類型 17001ES，可購自 3M Company, St. Paul, MN）執行測試。將測試樣本切割成 5/8 in × 2 in (1.6 cm × 5.1 cm)的條帶。首先用手將測試樣本之第一黏著劑側施加至基材（即塗漆乾牆、瓷磚、或玻璃），然後藉由以 12 in/min (30.48 cm/min)之速率將 15 lb. (6.8 kg)手持輥在樣本之長度上通過兩次，將第一黏著劑側黏附至基材。在下一個步驟中，將 COMMAND 實用鉤之底板或安裝基座施加至測試樣本之相對第一黏著劑側。最後，將鉤附接至底板。將樣本安裝在垂直位置上，並使其在環境條件（介於 69 至 72°F

(21 至 22°C) 及 10 至 40%相對濕度之間，取決於一年中的時間) 下於測試基材上停留 60 分鐘，然後將負載附接至測試樣本 (3lb 的重量)。懸掛樣本直到失效或直到已經過 30 天。當觀察到鉤物品完全自測試基材脫離 (黏著劑不再黏附至測試基材表面) 時，指示為失效。表格中的包裝重量主張數據係提供為重量固持力 (天)。數據係 3 個測試的平均。

【0117】 一些包裝重量測試係在 72°F/75%RH 條件下，在經 FEN、BB、或 BO 塗漆之乾牆上以中等大小 COMMAND 實用鉤 (條帶大小：5/8" × 2"，可購自 3M Company) 執行。

【0118】 一些包裝重量測試亦在淋浴噴霧室中在 95%RH 下使用水溫為 105°F至 120°F (41°C至 49°C) 的連續 H₂O 噴霧來進行。在此測試中使用中等大小 COMMAND 實用鉤 (條帶大小：5/8" × 2"，可購自 3M Company)。將樣本黏附至白色上釉陶瓷壁磚(White Glazed Ceramic Wall Tile) (Interceramic, Carrollton, TX)，且樣本上的負重係 3 lbs。

襯墊剝離離型測試

樣本係在 CTH 條件下測試。

鬆側：

【0119】 使用樣品剃刀切割器切割 2.54 cm 寬且大約 20 cm 長的黏著劑轉移膠帶於襯墊上之樣本。將如下所述製備之至少 4 個轉移黏著劑膠帶平鋪在彼此之頂部上，使得各個條帶上之黏著劑側與下一個

條帶之襯墊側接觸。使用 3M Double Coated Paper Tape 410M（可購自 3M Company, St. Paul, MN, USA）將至少兩個條帶之堆疊縱向施加至剝離黏附力測試機（IMASS SP-2100 測試機，獲自 IMASS, Inc., Accord, MA）之平台表面上。將頂部條帶以 180 度角度以例如 60 in/min (152.4 cm/min) 自下面的襯墊剝離。將自其等下面的對應物剝離三個條帶所需之平均力記錄為鬆側襯墊釋離（依克/吋）。

緊側：

【0120】 使用樣品剃刀切割器切割 2.54 cm 寬且大約 20 cm 長的黏著劑轉移膠帶於襯墊上之樣本。使用 3M Double Coated Paper Tape 410M（可購自 3M Company, St. Paul, MN, USA）將切割樣本縱向施加至剝離黏附力測試機（IMASS SP-2100 測試機，獲自 IMASS, Inc., Accord, MA）之平台表面上。將離型襯墊以 180 度角度以例如 12 in/min (30.5 cm/min) 自黏著劑剝離。將自黏著劑剝離三個襯墊所需之平均力記錄為緊側襯墊釋離（依克/吋）。

剝離黏著力試驗

【0121】 剝離黏著力測試係藉由下列方法執行。先將經氣相塗佈之金屬化 PET 施加至轉移膠帶。然後，使用樣品剃刀切割器，切割多個條帶的 2.54 cm 寬且大約 20 cm 長之樣本。在移除襯墊且接著用 4.5lb 輥向下滾壓後，將至少 3 個具有 PET 背襯的轉移黏著劑膠帶施加至玻璃黏附體。除非結果表中另有說明，否則在測試之前，將黏附

樣本在 72°F(22°C)及 50%RH (CTH)條件下老化至少 1 小時的停留時間。除非另有指示，使用剝離黏著力測試器（IMASS SP-2100 測試器，獲自 IMASS, Inc., Accord, MA），以 12 in/min (30.5 cm/min)之十字頭速度(crosshead speed)，將條帶自板剝離。測量剝離力，並觀察板以查看是否有可見黏著劑殘餘物餘留在板上。表中之剝離數據表示三次測試之平均值。

製備黏著劑轉移膠帶

【0122】 將壓敏性黏著劑組成物刮刀塗佈在具有氟烷基聚矽氧離型表面之紙襯墊帶材上。紙襯墊帶材速度為 2.75 公尺/min。在塗佈後，使該帶材通過具有三個溫度區之 11 公尺長（總停留時間 4 分鐘）之烘箱。在區 1（2.75 公尺）之溫度為 57°C；在區 2（2.75 公尺）之溫度為 80°C；在區 3（約 5.5 公尺）之溫度為 93°C。經乾燥之黏著劑的厚度(caliper)係大約 2.5 至 3.0 密耳厚。然後將黏著劑轉移黏著劑膠帶儲存在環境條件下。

多層複合膠帶製備

【0123】 針對剪切及包裝重量主張，將實例組之轉移黏著劑層壓至膜-發泡體-膜複合物，並模切出所欲之大小及幾何形狀。具體而言，將測試黏著劑組成物黏附至與 COMMAND 條帶產品（31 密耳 6 lb.發泡體，發泡體之兩側上具有 1.8 密耳聚乙烯膜）上找到者類似的複合膜-發泡體-膜構造之兩側。先前用 3M 助黏劑 4298UV (3M

Company, St. Paul, MN)將膜-發泡體-膜構造之兩側塗底漆，之後進行黏著劑層壓。

【0124】 將經黏著劑塗佈的膜-發泡體-膜複合物之樣本模切成 0.5 in × 0.5 in (1.27 cm × 1.27 cm)以用於剪切測試，或模切成 5/8 in × 2 in (1.59 cm × 5.08 cm)以用於包裝重量主張測試。

共聚物及黏著劑組成物

聚矽氧聚乙二醯胺共聚物

實例 1

使用 BTFE0 (於 EtOAc 溶液中)製備並表徵聚矽氧聚乙二醯胺

【0125】 將 3 加侖夾套不鏽鋼反應器 (配備有機械攪拌器、氬入口、熱電偶、及傾斜管)裝入 EtOAc (3972.90 g)及 BTFE0 (54.55 g)。將反應器置於正 Ar 壓力下 (透過大型油起泡器)，並在室溫下攪拌。在攪拌的同時，裝入 13k PDMS 二胺 (AEW = 6630 g/mol，1699.88 g，256.4 mmol 的-NH₂)。將反應器密封並在室溫下攪拌 1 h，此時藉由氣相層析法確認 BTFE0 完全消耗。接著，將夾套溫度增加至 70°C 達 30 min，然後添加 AcOH (0.1945 g)及 EDA (5.0735 g)。將反應器在 Ar 氣氛下密封並保持在 70°C 之夾套溫度下 66 h，此時觀察到反應混合物黏度顯著增加。判定所得聚合物之樣本之 IV 為 1.08 dL/g (0.2 g/dL 於 EtOAc 中，27°C)。

實例 2 至 6

【0126】 使用不同起始 PDMS 二胺之胺當量、催化劑量、及相對化學計量（如表 1 中所概述），根據實例 1 製備新穎的聚矽氧聚醯胺共聚物。

表 1：聚矽氧聚醯胺共聚物

實例	PDMS 二胺 MW (標稱) (g/mol)	軟鏈段長度 (標稱) (g/mol)	PDMS 二胺:草酸酯 (莫耳比率)	PDMS 二胺:硬鏈段二胺 (莫耳比率)	總胺:總酯 (莫耳比率)	ppm AcOH (相對於 EtOAc)	IV
2	13 k	20 k	0.60	0.66	0.976	24	1.08
3	13 k	20 k	0.60	0.66	0.982	499	1.04
4	15 k	20 k	0.56	0.77	0.967	50	1.05
5	15 k	20 k	0.56	0.77	0.986	50	0.97
6	15 k	20 k	0.56	0.79	1.014	50	1.07

實例 7

【0127】 將 3 加侖夾套不鏽鋼反應器（配備有機械攪拌器、氬入口、熱電偶、及傾斜管）裝入 EtOAc (5184 g)及 BTFE0 (71.3245 g)。將反應器置於正 Ar 壓力下（透過大型油起泡器），並在室溫下攪拌。在攪拌的同時，裝入 13k PDMS 二胺（AEW = 6515 g/mol，2200.80 g，337.78 mmol 的-NH₂）。將反應器密封並在室溫下攪拌 1 h，此時藉由氣相層析法確認 BTFE0 完全消耗，然後添加 AcOH (0.259 g)。將一部分此母料排入 32 oz 瓶(523.59 g)，並添加 EDA（8.1276 g 的甲苯溶液，15.34 mmol-NH₂）。將瓶密封並置於 70°C 下之 Launder-O-Meter（可購自 Atlas Electric Devices Co., Chicago, IL）中 60 h，此時將內容物冷卻至環境溫度。反應提供了澄清無色的

彈性體溶液，判定該彈性體溶液之 IV 為 1.04 dL/g（0.2 g/dL 於 EtOAc 中，27°C）。

實例 8 至 10

【0128】 針對不同的相對化學計量，根據實例 7 製備新穎的聚矽氧聚醯胺共聚物，以改變 PDMS 鏈段之鏈延伸量（平均 $p = 1.33$ 至 2.32）（如表 2 中所概述）。

表 2：聚矽氧聚醯胺共聚物

實例	PDMS 二胺 MW (標稱) (g/mol)	軟鏈段長度 (標稱) (g/mol)	PDMS 二胺:草酸酯 (莫耳比率)	PDMS 二胺:硬鏈段二胺 (莫耳比率)	總胺:總酯 (莫耳比率)	ppm AcOH (相對於 EtOAc)	IV
8	13 k	20 k	0.60	0.62	0.975	50	1.10
9	13 k	25 k	0.65	0.51	0.972	50	1.21
10	13 k	30 k	0.69	0.42	0.975	50	1.22

實例 11

【0129】 在正氮壓力下，將 12 L 樹脂釜裝入 BTFEO (94.60 g) 及 EtOAc (5962 g)。將反應混合物在室溫下攪拌，並在 70 分鐘的期間內添加 10 k PDMS 二胺(AEW = 5273 g/mol, 2553 g, 484.13 mmol – NH₂)。在完成添加後，將反應混合物在室溫下攪拌 2 h 45 min，此時藉由氣相層析法確認 BTFEO 完全消耗。將一部分此母料添加至 32 oz 瓶(579.25 g)，並添加 EDA（8.6149 g 的甲苯溶液，17.11 mmol–NH₂）。將瓶密封並置於 70°C 下之 Launder-O-Meter（可購自 Atlas Electric Devices Co., Chicago, Ill.）中 36 h，此時將內容物冷卻至環

境溫度。反應提供了澄清無色的彈性體溶液，判定該彈性體溶液之 IV 為 1.09 dL/g (0.2 g/dL 於 EtOAc 中，27°C)。

實例 12

【0130】 將 3 加侖夾套不鏽鋼反應器（配備有機械攪拌器、氬入口、熱電偶、HYDRAMOTION 振動黏度計、及傾斜管）裝入 EtOAc (4331.69 g)及 BTFE0 (59.9026 g)。將反應器置於正 Ar 壓力下（透過大型油起泡器），並在室溫下攪拌(200 rpm)。在攪拌的同時，裝入 13k PDMS 二胺 (AEW = 6564 g/mol，1855.03 g，282.59 mmol 的-NH₂)。將反應器密封並在室溫下攪拌 1 h，此時藉由氣相層析法確認 BTFE0 完全消耗。接著，將夾套溫度增加至 70°C 達 1 h，然後添加 AcOH (0.2119 g)及 EDA (5.6623 g)。將反應器在 Ar 氣氛下密封並保持在 70°C 之夾套溫度下，同時進行製程中黏度測量。在 3 h 又 45 min 後，製程中黏度計讀數為 850 單位，並裝入額外 EDA (0.3933 g)。將攪拌速率降低(96 rpm)，並使批次冷卻至室溫整夜。反應提供了澄清無色的彈性體溶液，判定該彈性體溶液之 IV 為 0.953 dL/g (0.2 g/dL 於 EtOAc 中，27°C)。

自聚矽氧聚乙二醯胺之壓敏性黏著劑配方

實例 13 至 22

【0131】 聚矽氧聚乙二醯胺彈性體係根據實例 1 或 11 製備及分離，並如表 3 中所概述製備。將聚矽氧聚乙二醯胺彈性體與 MQ 樹脂

(Momentive SR-545，63%於甲苯中) 組合，使得彈性體/MQ 比係 50/50 (w/w 乾燥固體)，並進行稀釋使得整體固體含量係 35%，且溶劑摻合物係 76/24 (w/w)的 EtOAc/IPA。根據上述測試方法獲得剪切、襯墊釋離、及剝離黏著力數據。數據歸納於表 4 至表 6 中。

表 3：PSA 組成

PSA 實例	彈性體實例
13	1
14	2
15	3
16	4
17	5
18	6
19	7
20	8
21	9
22	10

表 4：剪切數據

PSA 實例	彈性體實例	在 FEN 上之剪切 CTH (min) 初始	在 FEN 上之剪切 CTH (min) 2 wk	在 FEN 上之剪切 CTH (min) 6 wk	在玻璃上之剪切 CTH (min) 初始	在玻璃上之剪切 CTH (min) 2 wk	在玻璃上之剪切 CTH (min) 6 wk
13	1	>28587					
14	2	>28587					
15	3	>28587					
16	4	>116881			30240		
17	5	>119730			36000		
18	6	>116879			>30240		
19	7	>25000	329	413	653	109	342
20	8	>23890	295	309	1499	132	415
21	9	4973	114	224	1142	107	188
22	10	606	163	133	764	140	275

表 5：襯墊釋離數據

PSA 實例	彈性體 實例	以克為單 位的襯墊 釋離 (緊側) 初始	以克為單 位的襯墊 釋離 (緊側) 在 120F 下 老化 2 wk	以克為單 位的襯墊 釋離 (緊側) 在環境下 老化 4 wk	以克為單 位的襯墊 釋離 (緊側) 在環境下 老化 6 wk	以克為單 位的襯墊 釋離 (緊側) 在 120F 下 老化 4 wk	以克為單 位的襯墊 釋離 (緊側) 在 120F 下 老化 6 wk
13	1	14	24				
14	2	10	20				
15	3	9	19				
16	4	21	14		13	20	
17	5	18	15		13.6	20	
18	6	57	53		58.3	75	
19	7	23		191		294	
20	8	73		203		308	
21	9	105		307		381	
22	10	123		263		426	

表 6：剝離黏著力數據

PSA 實例	彈性體實例	剝離黏附力 (24hr 停留在玻璃上)
13	1	50.3
14	2	46.1
15	3	47.3
16	4	33.1
17	5	39.0
18	6	55.3
19	7	N.T.
20	8	N.T.
21	9	N.T.
22	10	N.T.

比較例 1

【0132】 將具有磁性攪拌棒之 16 oz 廣口瓶裝入 BTFEO (2.73 g) 及 EtOAc (176.73 g)。將廣口瓶在室溫下攪拌，並逐份添加 13 k PDMS 二胺(AEW = 6592.1 g/mol, 75.81 g, 11.50 mmol -NH₂)。在完成添加後，將廣口瓶密封並在室溫下攪拌 1 h。藉由氣相層析法確認 BTFEO 不完全消耗。接著，將廣口瓶打開，並添加 AcOH (85 μL)及 EDA (2.6790 g 的甲苯溶液，9.98 mmol -NH₂)。將廣口瓶密封並置

於滾筒上 3 d。反應提供了略微混濁且高彈性的彈性體溶液，判定該彈性體溶液之 IV 為 1.36 dL/g (0.2 g/dL 於 EtOAc 中，27°C)。

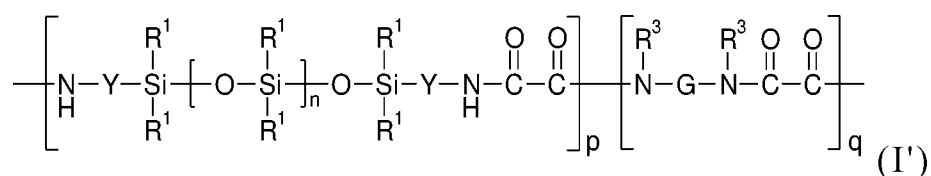
【0133】 本文所引用之公開案的完整揭露之全文係併入本文以供參照，如同其個別併入一般。本揭露中的各種修改與變更對於所屬技術領域中具有通常知識者將為顯而易見且不悖離本揭露之範圍與精神。應理解，本揭露不意欲受到本文所提出之說明性實施例及實例過度地限制，且此等實例及實施例僅係以舉例方式呈現，其中本揭露之範疇僅意欲由本文提出如下之申請專利範圍所限制。

【符號說明】 無

申請專利範圍

【請求項1】

一種製造共聚材料之方法，該共聚材料包含至少兩個式I'之重複單元：



其中：

各 R^1 獨立地係烷基、鹵烷基、芳烷基、烯基、芳基、或經烷基、烷氧基、或鹵基取代之芳基；

各Y獨立地係伸烷基、伸芳烷基、或其組合；

各G獨立地係鍵或二價殘基，該二價殘基等於式 $\text{R}^3\text{HN}-\text{G}-\text{NHR}^3$ 之二胺減去兩個 $-\text{NHR}^3$ 基團；

各 R^3 獨立地係氫或烷基，或 R^3 與G且與其等所附接之氮一起形成雜環基團；

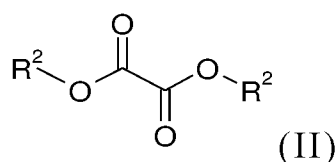
各n獨立地係0至300之整數；

各p獨立地係1至25之整數；且

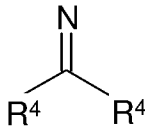
各q獨立地係1至2之整數，且q之平均值係不大於1.05，

該方法包含：

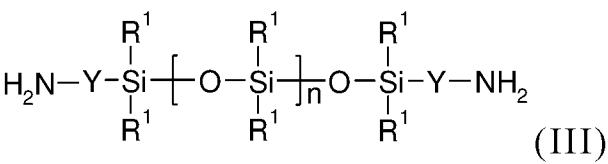
(a) 將式II之草酸酯添加至溶劑中



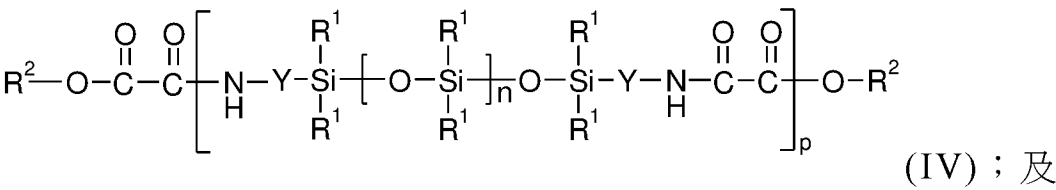
其中：

各R²獨立地係烷基、鹵烷基、芳基、或經烷基、烷氧基、鹵基、烷氧基羰基取代之芳基、或透過N鍵結之, 其中各R⁴獨立地係氫、烷基、或芳基，或其等R⁴一起形成環；

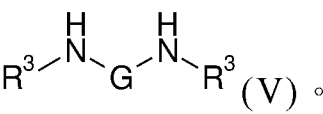
(b) 使該草酸酯與式III之聚二有機矽氧烷二胺反應，直到基本上無草酸酯餘留



以形成式IV之反應產物



(c) 添加一或多種式V之二胺至該式IV之反應產物中，以形成式I'之重複單元



【請求項2】

如請求項1之方法，其中該式II之草酸酯係選自由下列所組成之群組：酚之草酸酯、甲基乙基酮肟之草酸酯、丙酮肟之草酸酯、及三氟乙醇之草酸酯。

【請求項3】

如請求項1之方法，其中該溶劑係選自由下列所組成之群組：四氫呋喃、甲基三級丁基醚、甲苯、乙酸乙酯、二氯甲烷、及氯仿。

【請求項4】

如請求項1之方法，其中該式III之聚二有機矽氧烷二胺具有約1000 g/mol至約20,000 g/mol之數量平均分子量。

【請求項5】

如請求項4之方法，其中該式III之聚二有機矽氧烷二胺具有約10,000 g/mol至約17,000 g/mol之數量平均分子量。

【請求項6】

如請求項1之方法，其中該式II之草酸酯對該式III之聚二有機矽氧烷二胺之莫耳比係至少1:0.56。

【請求項7】

如請求項1之方法，其中該式II之草酸酯在與該式III之聚二有機矽氧烷二胺反應時完全消耗。

【請求項8】

如請求項1之方法，其中該方法係在質子酸催化劑存在下執行。

【請求項9】

如請求項8之方法，其中該催化劑包含乙酸。

【請求項10】

如請求項8或9之方法，其中該催化劑係在步驟(c)時添加。

【請求項11】

如請求項1之方法，其中基於該式I'之共聚物之重量，該共聚物包括至少比93重量百分比的聚二有機矽氧烷鏈段p。

【請求項12】

如請求項11之方法，其中基於該式I'之共聚物之重量，該共聚物包括至少比95重量百分比的聚二有機矽氧烷鏈段p。

【請求項13】

如請求項1之方法，其中該式V之二胺係選自由下列所組成之群組：1,2-二胺基乙烷、1,3-二胺基丙烷、1,4-二胺基丁烷、1,5-二胺基戊烷、2-甲基-1,5-戊烷二胺、1,6-二胺基己烷、及間萘二胺。

【請求項14】

如請求項1之方法，其中式III之聚二有機矽氧烷二胺對該式V之二胺的莫耳比通常係小於或等於約1:0.8。

【請求項15】

如請求項1之方法，其中該式III之聚二有機矽氧烷二胺對該式V之二胺對該式II之草酸酯的莫耳比係約0.6:0.4:1。

【請求項16】

如請求項1之方法，其中該式III之聚二有機矽氧烷二胺對該式V之二胺對該式II之草酸酯的莫耳比係約0.66:0.33:1。

【請求項17】

如請求項1之方法，其中各R¹係甲基。

【請求項18】

如請求項1之方法，其中各Y係具有1至10個碳原子之伸烷基、鍵結至具有1至10個碳原子之伸烷基的伸苯基、或鍵結至具有1至10個碳

原子之第一伸烷基且鍵結至具有1至10個碳原子之第二伸烷基的伸苯基。

【請求項19】

如請求項1之方法，其中G係伸烷基、雜伸烷基、伸芳基、伸芳烷基、或其組合。

【請求項20】

如請求項1之方法，其中各R³係氫。

【請求項21】

一種物品，其包含使用如請求項1之方法所形成之式I'之共聚物，其中該物品係壓敏性黏著劑、膜、混合物、或低黏著性背膠。

【請求項22】

一種黏著劑組成物，其包含使用如請求項1之方法所形成之式I'之共聚物、矽酸鹽增黏樹脂、及可選地無機粒子填料。

【請求項23】

如請求項22之黏著劑組成物，其中該黏著劑係可拉伸離型的。

【請求項24】

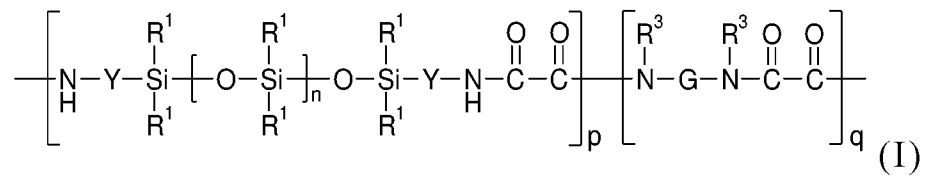
如請求項22之黏著劑組成物，其中該黏著劑組成物係可剝離的。

【請求項25】

如請求項22至24之黏著劑組成物，其中該黏著劑組成物可自黏附體移除而無損傷。

【請求項26】

一種共聚材料，其包含至少兩個式I之重複單元：



其中：

各 R^1 獨立地係烷基、鹵烷基、芳烷基、烯基、芳基、或經烷基、烷氧基、或鹵基取代之芳基；

各 Y 獨立地係伸烷基、伸芳烷基、或其組合；

各 G 係二價殘基，其等於式 $\text{R}^3\text{HN}-\text{G}-\text{NHR}^3$ 之二胺減去兩個 $-\text{NHR}^3$ 基團；

各 R^3 獨立地係氫或烷基，或 R^3 與 G 且與其等所附接之氮一起形成雜環基團；

各 n 獨立地係0至300之整數；

各 p 獨立地係1至25之整數，且 p 之平均值係1.3或更大；且

各 q 獨立地係1至2之整數，且 q 之平均值係1.05或更小。

【請求項27】

如請求項25之共聚物，其中基於該式I之共聚物之重量，該共聚物包括至少比93重量百分比的聚二有機矽氧烷鏈段 p 。

【請求項28】

如請求項26之共聚物，其中基於該式I'之共聚物之重量，該共聚物包括至少比95重量百分比的聚二有機矽氧烷鏈段 p 。

【請求項29】

如請求項25之共聚物，其中該等聚二有機矽氧烷鏈段 p 之數量平均分子量係介於約10,000 g/mol與約25,000 g/mol之間。

【請求項30】

一種黏著劑組成物，其包含如請求項25至28之共聚物、矽酸鹽增黏樹脂、及可選地無機粒子填料。

【請求項31】

如請求項29之黏著劑組成物，其中該黏著劑係可拉伸離型的。

【請求項32】

如請求項29之黏著劑組成物，其中該黏著劑組成物係可剝離的。