



(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 I588230 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 06 月 21 日

(21)申請案號：100149351

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 12 月 28 日

(51)Int. Cl.：

C09J183/04 (2006.01)

C09J7/02 (2006.01)

C08F2/02 (2006.01)

C08F2/04 (2006.01)

C08F220/18 (2006.01)

(30)優先權：2010/12/29

美國

61/427,932

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

美國

(72)發明人：庫瑪 拉梅須 查得 KUMAR, RAMESH CHAND (US)；麥奇 索傑 蘇珊娜
MACKEY, SONJA SUZANNE (US)；迪特曼 麥克 都恩 DETERMAN, MICHAEL
DUANE (US)；葛斯塔福森 唐納德 厄爾 GUSTAFSON, DONALD EARL
(US)；謝喬遠 TSE, KIU-YUEN (CN)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

WO 2010/056544A1

WO 2010/077487A2

審查人員：楊淑珍

申請專利範圍項數：33 項 圖式數：1 共 47 頁

(54)名稱

用於聚矽氧黏著物之低黏合性背膠及方法

LOW ADHESION BACKSIZE FOR SILICONE ADHESIVE ARTICLES AND METHODS

(57)摘要

本發明係關於一種低黏合性背膠(LAB)組合物，其包含與結晶(甲基)丙烯酸酯單體共聚形成共聚物之聚矽氧巨單體。該共聚物展現約-15°C至約 55°C之玻璃轉換溫度，及約 25°C至約 80°C之結晶熔融轉換。本發明係關於一種物件，其包含施覆於基底之第一主表面上之 LAB 組合物。在一些示例性實施例中，該物件係黏著物。在特定示例性實施例中，該物件係壓敏性黏著(PSA)物。在一些特定實施例中，該 PSA 物件包括施覆於相對 LAB 組合物之基底的第二主表面的聚矽氧黏著劑。本發明亦揭示製造及使用該 LAB 及該等物件之方法。

Low adhesion backsize (LAB) compositions including a silicone macromonomer co-polymerized with a crystalline (meth)acrylate monomer to form a copolymer. The copolymer exhibits a glass transition temperature of from about -15°C to about 55°C, and a crystalline melt transition of from about 25°C to about 80°C. Articles including the LAB composition applied to a first major surface of a substrate. In some exemplary embodiments, the article is an adhesive article. In certain exemplary embodiments, the article is a pressure-sensitive adhesive (PSA) article. In some particular embodiments, the PSA article includes a silicone adhesive applied to a second major surface of the substrate opposite the LAB composition. Methods of making and using the LAB and the articles are also disclosed.

指定代表圖：

符號簡單說明：

100 . . . 物件

110 . . . LAB

120 . . . 基底

130 . . . 黏著劑

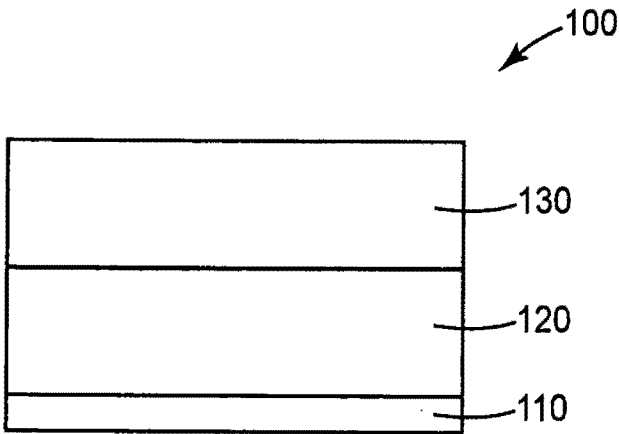


圖 1

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：100149351

※ 申請日：100.12.28

※IPC 分類：C09J ¹⁸³/₇₆₂ (2006.01)
C09J ⁷⁶²/₇₆₂ (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

用於聚矽氧黏著物之低黏合性背膠及方法

C08F ²⁶²/₂₆₂ (2006.01)
C08F ²⁶²/₂₆₂ (2006.01)
C08F ²⁶²/₂₆₂ (2006.01)
C08F ²⁶²/₂₆₂ (2006.01)

LOW ADHESION BACKSIZE FOR SILICONE ADHESIVE ARTICLES
AND METHODS

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種低黏合性背膠(LAB)組合物，其包含與結晶(甲基)丙烯酸酯單體共聚形成共聚物之聚矽氧巨單體。該共聚物展現約-15°C至約55°C之玻璃轉換溫度，及約25°C至約80°C之結晶熔融轉換。本發明係關於一種物件，其包含施覆於基底之第一主表面上之LAB組合物。在一些示例性實施例中，該物件係黏著物。在特定示例性實施例中，該物件係壓敏性黏著(PSA)物。在一些特定實施例中，該PSA物件包括施覆於相對LAB組合物之基底的第二主表面的聚矽氧黏著劑。本發明亦揭示製造及使用該LAB及該等物件之方法。

三、英文發明摘要：

Low adhesion backsize (LAB) compositions including a silicone macromonomer co-polymerized with a crystalline (meth)acrylate monomer to form a copolymer. The copolymer exhibits a glass transition temperature of from about -15°C to about 55°C , and a crystalline melt transition of from about 25°C to about 80°C . Articles including the LAB composition applied to a first major surface of a substrate. In some exemplary embodiments, the article is an adhesive article. In certain exemplary embodiments, the article is a pressure-sensitive adhesive (PSA) article. In some particular embodiments, the PSA article includes a silicone adhesive applied to a second major surface of the substrate opposite the LAB composition. Methods of making and using the LAB and the articles are also disclosed.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

100 物件

110 LAB

120 基底

130 黏著劑

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】

本發明係關於低黏合性背膠組合物及相關的包括LAB組合物之聚矽氧黏著物。

【先前技術】

常用的黏性及壓敏性黏著帶已廣泛使用遠超半個世紀之久。此類型之產物，其典型的特徵為一側塗覆黏著劑之板背襯，該黏著劑在僅施用壓力時黏附於多種表面，但常以輥形式出售。為使該輥在不存在黏著劑至背襯另一側的非所需轉移下未捲繞，常提供具有低黏合性背膠之表面，黏著劑對其結合性不是很牢固。

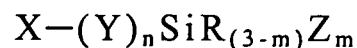
已知聚合釋離材料用於釋離物(例如，釋離襯墊)及黏著物(例如，黏著帶)中的釋離層以提供可輕易及利落地移除黏著劑之表面。例如，已知將聚合釋離材料施用於黏著帶(例如，封箱帶)之背面以可提供輥形式帶並藉由展開帶而輕易分配。

【發明內容】

簡言之，在一態樣中，本發明描述了一種低黏合性背膠(LAB)組合物，其包括與結晶(甲基)丙烯酸酯單體共聚以形成共聚物之聚矽氧大分子單體。該共聚物展現約-15°C至約55°C之玻璃轉換溫度，及約25°C至約80°C之結晶熔融轉換。在一些示例性實施例中，該共聚物之玻璃轉換溫度係至少約25°C。在特定的本發明較佳實施例中，該共聚物之結晶熔融轉換係至少約50°C，及視情況地且更佳地，該

玻璃轉換溫度係至少約 50°C。在另外的示例性實施例中，該共聚物之重量平均分子量係至少約 15 kDa。

在特定的示例性實施例中，該聚矽氧大分子單體係具有以下通式之乙烯基官能基聚矽氧巨單體：



其中：

X係可與 A 及 B 單體共聚之乙烯基，

Y係二價鍵聯基，其中 n 為 0 或 1，

m 為 1 至 3 之整數；

R 係氫、低碳數烷基(例如，甲基、乙基或丙基)、芳基(例如，苯基或經取代的苯基)、或烷氧基；及

Z係數量平均分子量大於約 1,000 並在共聚條件下實質上不具反應性之單價矽氧烷聚合部分。

在一些示例性實施例中，該結晶(甲基)丙烯酸酯單體係(甲基)丙烯酸之 C₁₂-C₂₄ 烷基酯。

在另外的示例性實施例中，任意前述 LAB 組合物可進一步包含有機溶劑，諸如(例如)乙酸乙酯。在一些此等其他示例性實施例中，有機溶劑存在量為 LAB 組合物之約 40 重量%至約 80 重量%。在其他示例性實施例中，LAB 組合物實質上不含任何有機溶劑。

在任意前述 LAB 組合物之另外的示例性實施例中，共聚物進一步包含至少一與聚矽氧大分子單體及結晶(甲基)丙烯酸酯單體共聚之極性單體。在一些示例性實施例中，該至少一極性單體係選自丙烯腈、丙烯酸甲酯、丙烯酸、甲

基丙烯酸、甲基丙烯酸羥基乙酯、丙烯酸羥基丙酯及其等組合。在特定的本發明較佳實施例中，該至少一極性單體包括丙烯腈、丙烯酸甲酯及丙烯酸之混合物。在另外的示例性實施例中，該聚矽氧大分子單體係在自由基引發劑存在下與結晶(甲基)丙烯酸酯單體共聚。

在另一態樣中，本發明描述了一種物件，其包括施用於基底之一第一主表面之任意前述LAB組合物。在一些示例性實施例中，該物件為黏著物。在一示例性本發明較佳實施例中，該物件係無襯墊之黏著帶。

在特定的此等示例性物件實施例中，該基底係選自聚合膜、紙、編織布、非編織布及由非編織聚合纖維組成之網。在一些特定的此等示例性實施例中，該基底係聚合膜。在特定的示例性實施例中，該基底係聚對苯二甲酸乙二酯(PET)膜，且當LAB組合物與塗覆聚矽氧黏著劑之一第二PET膜接觸時，該物件展現小於約6 g/cm之剝離力，及當該聚矽氧黏著劑塗覆的PET隨後與玻璃接觸時，展現小於約73 g/cm之再黏合力。

在特定的此等示例性實施例中，該基底係紙，且當LAB組合物與塗覆聚矽氧黏著劑的紙接觸時，該物件展現小於約28 g/cm之剝離力，及當該聚矽氧黏著劑塗覆的紙隨後與玻璃接觸時，展現小於約64 g/cm之再黏合力。

在特定的本發明較佳示例性實施例中，該物件係黏著物，及較佳地壓敏性黏著(PSA)物。在特定的此等實施例中，該黏著物包括黏著劑，更佳地PSA，甚至更佳地聚矽

氧 PSA，其施用至相對 LAB 組合物之基板之一第二主表面。在一些示例性實施例中，該聚矽氧黏著劑包括輻射固化的聚矽氧膠，另外其中該聚矽氧膠包含交聯的聚二有機矽氧烷材料。

在一些此等示例性實施例中，聚矽氧黏著劑形成係藉由將含有聚二有機矽氧烷材料之組合物暴露於充足劑量下之電子束輻射及 γ 輻射中之至少一者以使該聚二有機矽氧烷材料交聯。在特定的此等示例性實施例中，該聚二有機矽氧烷材料包括聚二甲基矽氧烷。在一些特定的示例性實施例中，該聚二甲基矽氧烷係選自由一或多種矽烷醇封端的聚二甲基矽氧烷、一或多種非官能性聚二甲基矽氧烷及其等組合組成之群。在另外的此等示例性實施例中，該聚二甲基矽氧烷係由一或多種非官能性聚二甲基矽氧烷組成。

在另外的示例性實施例中，該聚矽氧黏著劑進一步包含矽酸鹽樹脂增黏劑。在另外的示例性實施例中，該聚矽氧黏著劑進一步包含聚(二甲基矽氧烷-草醯胺)線性共聚物。在特定的示例性實施例中，該聚二有機矽氧烷材料包括在 25°C 下具有不大於 1,000,000 mPa·sec 之動態黏度之聚二有機矽氧烷流體。在一些特定示例性實施例中，該聚二有機矽氧烷材料係由在 25°C 下具有不大於 100,000 厘拖之運動黏度之聚二有機矽氧烷流體組成。

在一些特定的本發明較佳實施例中，該聚矽氧黏著劑具有依據皮膚剝離黏合力程序測量之不大於 200 克每 2.54 釐米之 180 度自人類皮膚的剝離黏合力。在特定的示例性實

施例中，該聚矽氧黏著劑具有20至200微米之厚度。

在另一態樣中，本發明描述了一種製造黏著物之方法，其包括將任意前述LAB組合物施用至基底之一第一主表面，並將聚矽氧黏著劑施用至相對LAB組合物的基底之一第二主表面。該LAB組合物包括與結晶(甲基)丙烯酸酯單體共聚以形成共聚物的聚矽氧大分子單體，其中該共聚物展現約-15°C至約55°C之玻璃轉換溫度，及約25°C至約80°C之結晶熔融轉換。在此方法之一些示例性實施例中，該聚矽氧大分子單體係以溶液聚合或塊狀聚合與結晶(甲基)丙烯酸酯單體共聚以形成共聚物。

多種出人意料之結果及優勢係於本發明之示例性實施例中獲得。在特定的示例性實施例中，可例如，藉由塗覆將依據本發明之LAB組合物輕易地施覆於基底之主表面，從而在基底之主表面上形成釋離表面。此等LAB塗覆的基底可特定用作黏著帶之釋離襯墊，或，在一些本發明較佳實施例中，可藉由將黏著劑施覆(例如藉由塗覆)於相對LAB的基底之主表面上製得無襯墊之黏著帶物件。

此外，在一些示例性實施例中，依據本發明之LAB組合物展現相對於用作醫療黏著劑之聚矽氧壓敏性黏著劑(PSA)之良好釋離性質。儘管已知聚矽氧PSA膠帶，及此等膠帶之一些實例係可購得，但已知的聚矽氧PSA膠帶需釋離襯墊，迄今為止尚不知無襯墊之聚矽氧PSA膠帶。此無襯墊之聚矽氧PSA膠帶物件尤其用於醫療黏著帶、傷口包紮物及其類似物。

極需無襯墊之聚矽氧PSA膠帶以避免移除及處置襯墊時出現的問題，或免去將膠帶施覆至表面之前將膠帶及襯墊切割成條的必要性。無襯墊之聚矽氧PSA膠帶可輕易地撕碎成條而無需切割，從而有利於醫師在治療期間將黏著帶輕易地應用於患者皮膚。

此並不精確且吾人並未涉及其！因此，在特定示例性實施例中，其中基底係聚對苯二甲酸乙二酯(PET)膜及PSA係聚矽氧黏著劑，當LAB組合物與一第二PET膜及/或聚矽氧黏著劑接觸時，PSA膠帶物展現小於約6 g/cm之剝離力，且當聚矽氧黏著劑隨後與玻璃接觸時，其展現小於約73 g/cm之再黏合力。在其他的示例性實施例中，其中基底為紙，當LAB組合物與紙及/或聚矽氧黏著劑接觸時，PSA膠帶物展現小於約28 g/cm之剝離力，且當矽氧烷黏著劑隨後與玻璃接觸時，其展現小於約64 g/cm之再黏合力。

概述了本發明之示例性實施例的多種態樣及優點。以上總結並不意欲描述本發明之當前特定示例性實施例之各闡述性實施例或各實施方案。以下圖示與實施方式利用文中所揭示的原理更具體地示例特定較佳實施例。

【實施方式】

圖中類似參照數值指示類似元件。文中圖形並不成比例，且在該等圖中，熱塑性聚合物複合電纜之組件在尺寸上修整以強調選定特徵件。

詞彙表

貫穿發明說明及申請專利範圍使用的特定術語(雖然大

部分熟知)可能需要一些解釋。應了解，如文中所用：

術語「(甲基)丙烯酸酯」就單體而言意指以醇與丙烯酸或甲基丙烯酸(例如，丙烯酸或甲基丙烯酸)之反應產物形成的乙烯基官能基烷基酯。

術語「(共)聚物」意指均聚物或共聚物。

術語「均勻的」意指當以宏觀尺度觀察時僅展現單一相之物質。

本發明之多種示例性實施例現將具體參照圖示進行描述。本發明之示例性實施例可在不脫離本發明之精神及範圍下呈現多種調整及改變。因此，應了解本發明之實施例並不限於下述示例性實施例，但受控於在申請專利範圍中闡述的限制條件及其等任意等效項。

低黏合性背膠

本發明描述了一種低黏合性背膠(LAB)組合物，其包含與結晶(甲基)丙烯酸酯單體共聚合以形成共聚物之聚矽氧大分子單體。該共聚物展現約 -15°C 至約 55°C 之玻璃轉換溫度，及約 25°C 至約 80°C 之結晶熔融轉換。

在一些示例性實施例中，該共聚物之玻璃轉換溫度係至少約 25°C ，更佳地至少約 30°C ，甚至更佳地至少約 35°C ，仍更佳地至少約 40°C ，至少約 45°C ，或甚至至少約 50°C 。在特定的示例性實施例中，該共聚物之結晶熔融轉換係至少約 30°C ，至少約 35°C ，至少約 40°C ，至少約 45°C ，或甚至至少約 50°C 。在一項本發明之較佳實施例中，該共聚物之結晶熔融轉換係至少約 50°C ，及視情況地，該玻璃轉換

溫度係至少約 50°C。

在另外的示例性實施例中，該共聚物之重量平均分子量係至少約 15 kDa，更佳地至少約 20 kDa，甚至更佳地至少約 25 kDa。在任意前述之另外的示例性實施例中，該共聚物之重量平均分子量可高達 500 kDa、400 kDa、300 kDa、200 kDa、100 kDa 或甚至 50 kDa。

聚矽氧大分子單體

矽氧烷大分子單體係選自一或多種乙烯基官能基聚矽氧巨單體、巰基-官能基聚矽氧巨單體及其等組合。

乙烯基-官能基聚矽氧巨單體

在一些示例性實施例中，該聚矽氧大分子單體係具有通式 $X-(Y)_nSiR_{(3-m)}Z_m$ 之乙烯基-官能基聚矽氧巨單體，其中

X 為可與 A 及 B 單體共聚合之乙烯基，

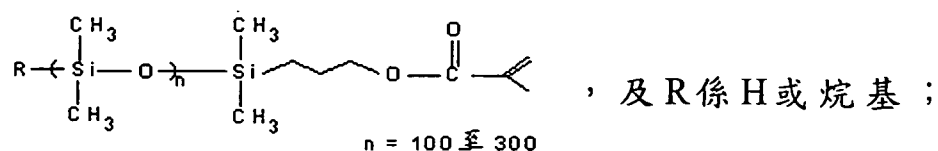
Y 係二價鍵聯基，其中 n 係 0 或 1，

m 係 1 至 3 之整數；

R 係氫、低碳數烷基(例如，甲基、乙基或丙基)、芳基(例如，苯基或經取代之苯基)、或烷氧基；及

Z 為數量平均分子量超過約 1,000 並在共聚合條件下實質上不具反應性之單價矽氧烷聚合部分。

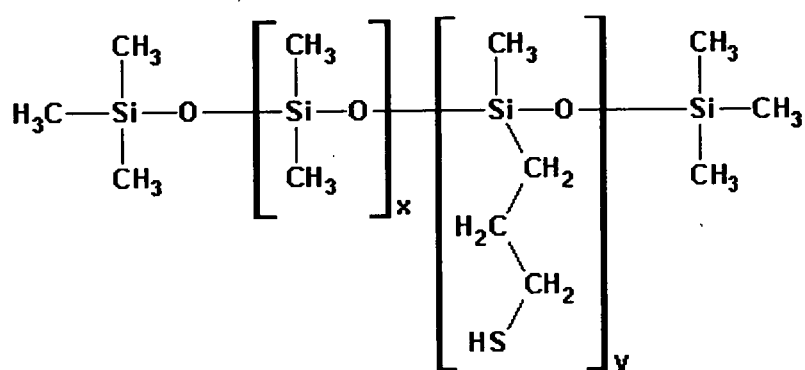
本發明之較佳乙烯基-官能基聚矽氧大分子單體具有通式：



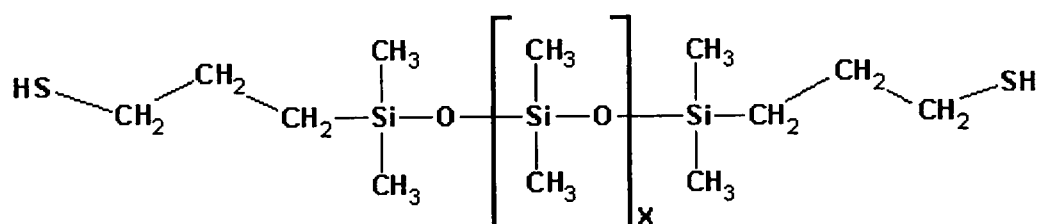
亦可使用此等乙烯基-官能基聚矽氧巨單體之任意組合。

巯基-官能基聚矽氧巨單體

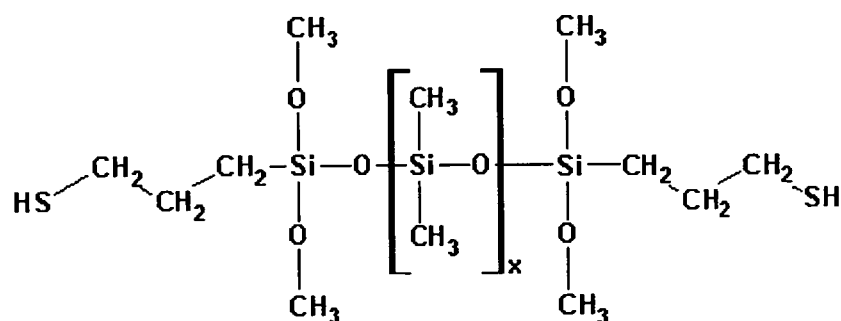
在一些示例性實施例中，該聚矽氧大分子單體係巯基-官能基聚矽氧巨單體。適宜之巯基-官能基聚矽氧巨單體係揭示於美國專利第5,032,460號中，其全部揭示內容係以引用之方式併入文中。本發明之較佳巯基-官能基聚矽氧大分子單體具有以下其中一通式：



$$x=20-1000 \text{ 及 } y=1-10 ;$$



$$x=20-1000 ;$$



$$x=20-1000 .$$

可使用此等巯基-官能基聚矽氧巨單體之任意組合。

適宜之巰基-官能基聚矽氧巨單體包括二甲基聚矽氧共聚物流體，其除習知甲基取代基之外含有巰基丙基側鏈或末端鏈，係購自 Genesee Polymers Corp., Burton, MI (例如 GP-71-SS、GP-367、GP-655、GP-656、GP-710、GP-970等) 或 Shin-Etsu Chemical Co, Tokyo, Japan(例如，KF-2001)。

結晶(甲基)丙烯酸酯單體

適宜之結晶(甲基)丙烯酸酯單體包括(例如)熔融轉化高於室溫(22°C)之單體、寡聚物或預聚物。一般而言，該結晶(甲基)丙烯酸酯單體包括長鏈烷基封端之一級醇的酯，其中末端烷基鏈具有至少12至約24個碳原子之長度，及(甲基)丙烯酸，較佳丙烯酸或甲基丙烯酸。一般所選擇的該結晶(甲基)丙烯酸酯單體為(甲基)丙烯酸之C₁₂-C₂₄烷基酯。

適宜之結晶(甲基)丙烯酸酯單體包括(例如)丙烯酸烷基酯，其中烷基鏈含有多於11個碳原子(例如，丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸十三烷基酯、丙烯酸十四烷基酯、丙烯酸十五烷基酯、丙烯酸十六烷基酯、丙烯酸十七烷基酯、丙烯酸十八烷基酯、丙烯酸十九烷基酯、丙烯酸二十烷基酯、丙烯酸二十二烷基酯及其類似物)，及甲基丙烯酸烷基酯，其中該烷基鏈含有多於11個碳原子(例如，甲基丙烯酸十二酯、甲基丙烯酸十三酯、甲基丙烯酸十四酯、甲基丙烯酸十五酯、甲基丙烯酸十六酯、甲基丙烯酸十七酯、甲基丙烯酸十八酯、甲基丙烯酸十九酯、甲基丙烯酸二十酯、甲基丙烯酸二十二酯及其類似物)。本發明之較

佳結晶(甲基)丙烯酸酯單體包括丙烯酸十八烷基酯、甲基丙烯酸十八烷基酯、丙烯酸二十二烷基酯、及甲基丙烯酸二十二烷基酯。

可選的極性單體

在任意前述LAB組合物之其他示例性實施例中，該共聚物視情況進一步包含至少一與聚矽氧大分子單體及結晶(甲基)丙烯酸酯單體共聚合之極性單體。可選擇的極性單體為丙烯腈、丙烯酸、甲基丙烯酸、(甲基)丙烯酸之 C_1 - C_4 烷基酯、及/或(甲基)丙烯酸之羥基-官能基 C_1 - C_4 烷基酯。

適宜之極性單體包括(例如)丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯。在一些本發明之較佳實施例中，該至少一極性單體係選自丙烯腈、丙烯酸甲酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸羥乙酯、丙烯酸羥丙酯及其等組合。在特定的本發明較佳實施例中，該至少一極性單體包括丙烯腈、丙烯酸甲酯及丙烯酸之混合物。

自由基引發劑

在一些本發明的較佳實施例中，聚矽氧大分子單體係在自由基引發劑存在下與結晶(甲基)丙烯酸酯單體共聚。在本發明之聚合方法中有用的引發劑為該項技術熟練者所熟知且詳述於章節20 & 21 *Macromolecules*, 第2卷, 第2版, H. G. Elias, Plenum Press, 1984, New York。

許多可能的熱自由基引發劑係於乙烯基單體聚合技術中已知並可用於本發明。本文可用的典型的熱自由基聚合引

發劑包括但不限於有機過氧化物、有機氫過氧化物、產生自由基之偶氮基引發劑、過酸及過酸酯。

有用的有機過氧化物包括但不限於諸如過氧化苯甲醯、過氧化異丙苯、過氧化第三丁基、過氧化環己酮、過氧化戊二酸、過氧化月桂醯、過氧化甲基乙基酮、過氧化氫、過氧化二-第三戊基、過氧化苯甲酸第三丁基酯、2,5-二甲基-2,5-二-(第三丁基過氧化基)己烷、2,5-二甲基-2,5-二-(第三丁基過氧化基)己炔-3、及過氧化二異丙苯之化合物。

有用的有機氫過氧化物包括但不限於諸如氫過氧化第三戊基、氫過氧化第三丁基、及氫過氧化異丙苯之化合物。

有用的偶氮化合物包括但不限於2,2'-偶氮-雙-(異丁腈)、二甲基2,2'-偶氮-雙-(異丁酸酯)、偶氮-雙-(二苯甲烷)、4-4'-偶氮-雙-(4-氯基戊酸)、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙腈)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)、及2,2'-偶氮雙(環己腈)。

有用的過酸包括但不限於過乙酸、過苯甲酸及過硫酸鉀。

有用的過酸酯包括但不限於過碳酸二異丙基酯。

其中特定引發劑(特定言之過氧化物、氫過氧化物、過酸及過酸酯)可藉由添加適宜之催化劑而引發分解而非熱分解。引發之此氧化還原法描述於Elias，章節20中。

較佳地，出於溶解性及控制反應速率之原因，使用的引發劑包括熱分解的偶氮或過氧化物化合物。最佳地，出於

成本及合適之分解溫度之原因，使用的引發劑包含偶氮引發劑。有用的偶氮化合物引發劑包含但不限於由DuPont製造的VAZO化合物，諸如VAZO 52 (2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈))、VAZO 64 (2,2'-偶氮雙(2-甲基丙腈))、VAZO 67(2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈))及VAZO 88 (2,2'-偶氮雙(環己腈))，所有均購自 E.I. DuPont deNemours Corp. (Wilimington, DE)。

當將該或該等引發劑與該等單體混合時，溫度將高於混合物開始實質性反應時的溫度(由於實質上絕熱的條件，溫度上升之速率典型上大於約 $0.1^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$)。此溫度在文中定義為「失控起始溫度」，其取決於多種因素，包含所反應的單體、單體相對量、所使用的特定引發劑、所使用的引發劑量、及反應混合物中任意聚合物、非反應性稀釋劑或填料、及/或任意溶劑之量。

舉例而言，隨著引發劑量增加，反應混合物之失控起始溫度將降低。溫度低於失控起始溫度時，聚合量實際上可忽視。在失控起始溫度時，假定不存在反應抑制劑並在實質上絕熱反應條件下，自由基聚合反應以有意義之速率開始進行且溫度將開始加速上升，開始該失控反應。

依據本發明，典型上使用足量的引發劑以將聚合反應進行至所期溫度及轉化率。若使用太多引發劑，將製造過量的低分子量聚合物，因此擴大分子量分佈。低分子量組分會降低聚合物產物性能。若使用太少的引發劑，聚合反應不會明顯進行且反應將停止或將以不實際速率進行。

使用的單獨引發劑之較佳量取決於多種因素，包括其效率、其分子量、單體分子量、單體反應熱、所含其他引發劑之類型及量等。典型上，引發劑使用總量為單體總重量之約0.0005重量%至約0.5重量%且較佳約0.001重量%至約0.1重量%。

可選添加劑

在任意前述實施例中，可視情況將一或多種添加劑加入LAB組合物中。此等可選添加劑包括(例如)有機溶劑、非反應性稀釋液及/或填料。

有機溶劑

如先前所述，在本發明之聚合方法中視需要使用有機溶劑。在一些示例性實施例中，出於降低反應黏度以有效攪拌及熱轉移之原因，宜使用有機溶劑。若在自由基聚合反應中使用，該有機溶劑可為在約-10°C至約50°C之溫度範圍內呈液體之任意物質，具有約2.5以上之介電常數，並不干擾用以將引發劑分解以形成自由基的能源或催化劑，對於反應物及產物而言呈惰性，且在其他方面對反應無負面影響。

用於聚合方法的有機溶劑典型上具有大於約2.5之介電常數。有機溶劑具有約2.5以上之介電常數的這一需求確保聚合混合物在反應期間保持實質上均質，使聚矽氧大分子單體、結晶(甲基)丙烯酸酯單體、引發劑與任意可選自由基可聚合極性單體之間發生所期望的反應。較佳地，該有機溶劑係介電常數約4至約30之極性有機溶劑以提供聚

合混合物最佳溶劑化能力。

適宜之極性有機溶劑包括但不限於酯，諸如乙酸乙酯、乙酸丙酯及乙酸丁酯；酮，諸如甲基乙基酮及丙酮；醇，諸如甲醇及乙醇；及此等中一或多者之混合物。本發明之較佳有機溶劑係乙酸乙酯。

其他有機溶劑亦可與此等極性有機溶劑組合。例如，儘管脂肪烴及芳香烴通常自身不用作溶劑，原因在於其等可導致乙烯基聚合段自溶液沉澱，導致非水性分散聚合，此等烴溶劑可與其他更多極性有機溶劑混合，只要該混合物的淨介電常數大於約2.5。

有機溶劑(若使用)量一般為反應物及溶劑總重量的約30至80重量百分比(重量%)。較佳地，出於在合適之產物黏度下得到快速反應時間及高分子量的原因，有機溶劑量係反應物及溶劑總重量的約40至約65重量%。在一些本發明的較佳實施例中，有機溶劑存在量為LAB組合物之約40重量%至約80重量%。在此等示例性實施例中，LAB組合物共聚物形成較佳係藉由溶液聚合，更佳係藉由實質上均質的混合物之溶液聚合。

溶液聚合在本發明中較佳。然而，聚合可藉由其他已知技術進行，諸如懸浮聚合、乳液聚合及塊體聚合。因此，在其他示例性實施例中，LAB組合物實質上可不含任何有機溶劑。在此等示例性實施例中，LAB(共)聚物形成較佳係藉由在未添加有機溶劑下之塊體聚合。

非反應性稀釋劑

在一些示例性實施例中，可使用非反應性稀釋劑以藉由吸收一部分反應熱而降低反應期間的絕熱溫度上升。非反應性稀釋劑亦可降低LAB(共)聚物產物之黏度及/或有利地影響LAB(共)聚物產物之最終性質。有利地，非反應性稀釋劑可以其有用形式保留在LAB(共)聚物產物中。

適宜非反應性稀釋劑在混合物中較佳係不揮發的(即，其等在聚合及處理條件下存在及保持穩定)且較佳係相容的(即，可混溶)。「不揮發的」稀釋劑典型上在聚合及處理期間產生少於3%之VOC(揮發性有機物含量)。術語「相容的」係指稀釋劑當以指定量混合時未展現自基質共聚物之總相分離，且與基質共聚物混合時，隨著老化，並不明顯自基質共聚物相分離。非反應性稀釋劑包括(例如)可升高或降低LAB(共)聚物產物之玻璃轉換溫度(T_g)之物質，包括增黏劑，諸如合成烴樹脂及塑化劑，諸如鄰苯二甲酸酯。

非反應性稀釋劑亦可用作共聚單體之不相容混合物的非揮發性「溶劑」。此等不相容共聚單體混合物典型上需要揮發性反應介質，諸如有機溶劑以促進有效的共聚。不同於揮發性反應介質，非反應性稀釋劑不必自聚合物產物移除。

填料

有用的填料較佳係非反應性的，因此其等不含有可與基質(共)聚物之共聚單體共反應的自由基反應性乙烯系不飽和基團，或在單體聚合期間明顯抑制單體聚合或鏈轉移之

官能基。填料可(例如)用以降低最終LAB(共)聚物調配物之成本。

有用填料包括(例如)陶土、滑石、染料粒子及著色劑(例如， TiO_2 或碳黑)、玻璃珠、金屬氧化物粒子、矽石粒子及表面處理的矽石粒子(諸如購自Degussa Corporation, Parsippany, NJ的Aerosil R-972)。填料亦可包含導電粒子(參見，例如，美國專利申請公開案第2003/0051807號)，諸如碳粒子或銀、銅、鎳、金、錫、鋅、鉑、鈮、鐵、鎢、鉬、焊錫或其類似物之金屬粒子，或藉由以金屬或其類似物之導電塗層覆蓋此等粒子之表面而製得的粒子。

亦可使用聚合物之非導電性粒子，諸如聚乙烯、聚苯乙烯、苯酚樹脂、環氧樹脂、丙烯酸樹脂或苯胍胺樹脂，或玻璃珠、矽石、石墨或陶瓷，其等表面覆蓋金屬或其類似物之導電塗層。本發明之較佳填料包括(例如)疏水性發煙矽石粒子、導電性粒子及金屬氧化物粒子。

填料的合適量為彼等熟習該項技術者所了解，並將取決於多種因素，包括(例如)所使用的單體、填料類型、及聚合物產物之最終用途。典型上，填料添加量為反應混合物總重量之約1重量%至約50重量%(較佳地，約2重量%至約25重量%)。

鏈轉移劑

亦可包含該聚合技術所熟知的鏈轉移劑以控制分子量或其他聚合物性質。如本文所用的術語「鏈轉移劑」亦包括「調聚體」。適用於本發明方法之鏈轉移劑包括但不限於

由以下組成之群的彼等：四溴化碳、己烷溴乙烷、溴三氯甲烷、2-巰基乙醇、第三-十二烷基硫醇、氫硫乙酸異辛酯、3-巰基-1,2-丙二醇、異丙苯及其等混合物。取決於特定鏈轉移劑之反應性及所需的鏈轉移量，典型上使用基於單體總重量之0至約5重量%之鏈轉移劑，較佳地0至約0.5重量%。

製備LAB組合物之方法

LAB組合物包含與結晶(甲基)丙烯酸酯單體共聚以形成共聚物之聚矽氧大分子單體，其中該共聚物展現約-15°C至約55°C之玻璃轉換溫度，及約25°C至約80°C之結晶熔融轉換。

聚合方法

在此等方法之一些示例性實施例中，聚矽氧大分子單體與結晶(甲基)丙烯酸酯單體以溶液聚合或塊體聚合共聚以形成共聚物。

將自由基可聚合結晶(甲基)丙烯酸酯單體、聚矽氧大分子單體及任意可選的極性單體、引發劑、溶劑及/或反應性稀釋劑裝入合適之反應容器中。若進行光解作用以分解引發劑，則將反應物及採用的任意溶劑裝入透能源之容器中並在其中經受能源作用。若該能源係紫外光輻射，則使用適宜之透紫外光的容器。

若使用熱分解以分解引發劑，則將反應物及採用的任意溶劑裝入適宜之玻璃或金屬反應器中且在其中經受熱能源作用。若使用催化作用以分解引發劑，則亦可利用玻璃或

金屬反應器。

反應較佳係於容器中在攪拌下進行以使反應物均勻暴露於能源。當大部分反應係藉由採用分批法進行時，可在連續聚合操作中利用相同技術。

發現反應時間一般約10至40個小時，取決於所用溶劑的量及類型、所用引發劑的量及類型、提供的溫度或光解能、及自由基可聚合單體之性質。

必要或需要時，依據本發明方法形成的(共)聚物可與相容的改質劑混合以優化物理性質。該項技術中常使用該等改質劑。例如，可能期望包含諸如顏料、填料、安定劑或多種聚合添加劑之此等材料。

本發明亦描述了製備黏著物之方法(如以下進一步描述)，包括將任意前述LAB組合物施覆至基底之一第一主表面上，並將聚矽氧黏著劑施覆至相對LAB組合物之基底的一第二主表面。

將LAB施覆至基底之方法

可藉由習知的塗佈方法(諸如線繞桿塗佈、直接凹版塗佈、間接凹版塗佈、逆轉輥塗佈、氣刀式塗佈及尾緣刀片塗佈)將本發明之LAB組合物施覆至適宜基底。LAB(共)聚物在LAB釋離塗佈組合物中之所需濃度取決於塗佈方法及所需的最終塗層厚度。典型上，以約1%至約15%固體塗佈釋離塗佈組合物。

塗層可在室溫下，在高溫下，或其等組合下乾燥，只要襯底材料可經受高溫。典型上，該高溫係約60°C至約

130°C。

所得的乾LAB釋離塗層提供多種習知的壓敏性黏著劑(諸如以天然橡膠為主、丙烯酸、增黏嵌段共聚物、聚矽氧及其他合成的成膜彈性材料)之有效釋離。

在壓敏性黏著物中使用的LAB組合物

本發明之LAB組合物可以多種形式使用，諸如釋離襯墊或用作PSA物件之LAB。在一些示例性實施例中，本發明之LAB組合物通常可用作固體基底之釋離塗層，該基底可為薄板、纖維或有形狀的物件。因此，在另一態樣中，本發明描述了一種物件，其包括施覆至基底之一第一主表面之任意前述LAB組合物。示例性物件100係於圖1中闡釋。將LAB組合物110施覆至基底120之一第一主表面。

在一些示例性實施例中，該物件係黏著物，及該黏著物包括施覆於相對LAB組合物110之基底120之一第二主表面的黏著劑130，更佳地PSA，甚至更佳地聚矽氧PSA。本發明之較佳PSA物件係膠帶、標籤、傷口包紮物及醫療級膠帶。例如，一較佳的傷口包紮物包括極薄、彈性及柔順而使其舒適的聚合膜。醫療級膠帶或其他物件一般係「透氣的」，原因在於其等由於使用了多孔底板而可透水蒸汽。此等膠帶亦可包括多種特性，諸如柔軟性及一致性。

在一示例性的本發明較佳實施例中，該物件100係如圖1中顯示的無襯墊之黏著膠帶。在一些實施例中，無襯墊之黏著膠帶100可自纏繞，且黏著劑之相對(暴露)面將與基底120之相對主表面上的LAB 110接觸。在使用中，將無襯墊

之黏著膠帶之表面施覆於一表面，例如，生物表面，例如，人類表皮，從而使基底120黏附於該生物表面。

基底

編織、非編織或針織材料典型地在PSA醫療膠帶中係用作底板。適宜底板之實例包括非編織織物，諸如梳理、紡黏、水刺、氣流成網及縫編織物；具有充分拉伸以獲益於彈性體之應用的編織織物；及針織織物，諸如經編及緯編材料。

較佳底板展現所期望的性質組合，諸如水蒸氣傳輸、柔軟性、一致性、屈服模量、構造、外觀、加工性及強度。性質之特定組合典型上係取決於所期望的應用。例如，就於醫療領域中的許多應用而言，該織物將具有低屈服模量並將具有就所期應用及以卷或墊形式分配而言充足的強度。

本發明之一較佳基底類型係用於壓敏性黏著物者，諸如膠帶、標籤、繃帶及其類似物。可在開始乾燥之前，將LAB組合物施覆至適宜之撓性或非撓性底板材料之至少一主表面。可將該項技術中已知的底漆施覆於基底以輔助LAB組合物黏合至基底，儘管通常不必要。

撓性底板可為由合成纖維線或天然材料(諸如棉)或此等之混合物形成的編織織物。或者，底板材料可為非編織織物，諸如合成或天然纖維或此等混合物之空氣沉降網。此外，適宜之底板可由金屬、箔片或陶瓷薄片材料形成。

在示例性釋離襯墊或PSA膠帶物實施例中，該基底宜選

自聚合膜、紙、編織布、非編織布及由非編織聚合纖維組成之網。在一些特定此等示例性實施例中，該基底係聚合膜。適宜聚合膜包括，例如，聚酯膜，諸如聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚乳酸(PLA)及聚萘二甲酸乙二酯(PEN)；聚烯烴膜，諸如聚乙烯及聚丙烯；聚醯胺膜，諸如尼龍；聚醯亞胺膜，諸如KAPTON(購自DuPont deNemours Corp., Wilmington, DE)；乙酸纖維素；聚氯乙烯；聚四氯乙烯及其類似物。

因此，在特定的本發明較佳實施例中，其中該基底係聚對苯二甲酸乙二酯(PET)膜及PSA係聚矽氧黏合物，當LAB組合物與PET膜之聚矽氧黏合物塗覆之表面接觸時，該PSA膠帶展現小於約6 g/cm之剝離力，及當PET膜之聚矽氧黏合物塗覆之表面隨後接觸玻璃時，其展現小於約73 g/cm之再黏合力。

在其他本發明較佳實施例中，其中該基底係紙，當LAB組合物與紙之聚矽氧黏合物塗覆表面接觸時，PSA膠帶物展現小於約28 g/cm之剝離力，及當紙之聚矽氧黏著劑塗覆表面隨後與玻璃接觸時，其展現小於約64 g/cm之再黏合力。

壓敏性黏著物

在特定的本發明較佳示例性實施例中，該物件係壓敏性黏著(PSA)物。該等壓敏性黏著物可為任意已知的多種材料並通常施覆於底板材料。一般而言，該等壓敏性黏著劑係用於膠帶中，其中膠帶包括底板(或基底)及壓敏性黏著劑。壓敏性黏著劑係以不大於施用的手指壓力黏附並且黏

性永久。該等壓敏性黏著劑可與底漆、增黏劑、增塑劑及其類似物一起使用。該等壓敏性黏著劑在其等常見乾燥狀態下黏性較佳充分，並針對其等意欲用途具有黏著力、內聚力、拉伸力、彈性及強度之所期平衡。

PSA膠帶可用於多種應用，諸如用以將兩表面黏附在一起(例如，填充材料之活頁)或用於醫療領域(例如，傷口包紮物)。在後者情況下，該PSA係底板之面朝皮膚側上的塗層。此等PSA較佳係「低過敏性的」，因此其等在對人類受試者之21天Draize檢測中展現可接受的性能。本發明的較佳PSA係聚矽氧PSA。

因此，在特定的該等本發明較佳實施例中，該PSA物件包含施覆於相對該LAB組合物之基板的第二主表面的聚矽氧PSA。包含聚矽氧壓敏性黏著劑的壓敏性黏著劑(PSA)於將基底黏附至皮膚之用途於該項技術中係已知的且許多實例係商業上可獲得的。然而，已知的聚矽氧PSA膠帶需要釋離襯墊；迄今尚未知曉無襯墊之聚矽氧PSA膠帶。極需無襯墊之聚矽氧PSA膠帶以避免在將該膠帶施覆於表面之前移除及處理該襯墊，或將該膠帶及該襯墊撕碎成條時所遇到的問題。此無襯墊聚矽氧PSA膠帶尤其可用於醫療黏性膠帶、傷口包紮物及其類似物。

此外，PSA之一些性質限制了其等黏合至皮膚之應用。例如，在移除展現過高水平之黏著強度的PSA期間可導致皮膚損傷。或者，若減小黏著強度，則PSA可能缺乏有效的足夠固持力或將損失使得黏著劑易於應用之室溫黏性。

此外，與皮膚比較相對硬或不舒適之PSA一般在使用期間產生相當的病患不適感。此外，甚至對皮膚具有經測量低剝離黏合力的黏著劑亦會在移除期間引起不適，例如，若該黏著劑與頭髮纏繞。

聚矽氧凝膠黏著劑

在一些實施例中，本發明之聚矽氧凝膠黏著劑特別適用於黏合至皮膚。一般而言，本發明之黏著劑具有比皮膚低的表面張力，因此使得黏著劑可迅速並廣泛地潤濕。當輕微增加壓力時，凝膠黏著劑亦在低變形率下擴展並具有粘彈性質，以使其等就強度及持久性而言傳遞所需黏著力。

該等黏著劑係交聯聚二甲基矽氧烷且其等性質主要基於表面在無過量流動下迅速潤濕基底且緊貼的能力。當施加變形壓力時僅發生小部分能量耗散。此等黏著劑之優點係創傷移除，例如，無皮膚剝離及無頭髮或皮膚之疼痛拉扯。另一性質係該等黏著劑具有限制其等流動及上皮細胞黏附的低黏性組分，因此其可被移除並輕易黏附於相同或其他皮膚表面。

聚矽氧凝膠(交聯的聚二甲基矽氧烷(「PDMS」))材料已用於介電填料、吸振器及用於促進疤痕組織癒合之醫療治療。相較於傳統增黏聚矽氧PSA，輕度交聯之聚矽氧凝膠係具有低至中等黏合強度的柔軟、黏性、彈性材料。該等聚矽氧凝膠典型地比聚矽氧PSA更柔軟，導致當黏附至皮膚時不適感不強。相對低的黏合強度及中等黏性之組合使得聚矽氧凝膠溫和地適用於皮膚黏著應用。

聚矽氧凝膠黏著劑在溫和移除力下提供對皮膚之良好黏附並具有再定位之能力。市售聚矽氧凝膠黏著劑系統之實例包括以商標名：Dow Corning MG 7-9850、WACKER 2130、BLUESTAR 4317及4320、及NUSIL 6345及6350銷售之產品。

此等溫和的皮膚黏著劑形成係藉由在氫化矽烷化催化劑(例如，鉑錯合物)存在下，乙烯基-封端的聚(二甲基矽氧烷)(PDMS)與氫封端的PDMS之間之加成固化反應。將該等乙烯基封端及氫封端的PDMS鏈稱為'官能化'聚矽氧，原因在於其等特定的化學基團。個別地，此等官能性聚矽氧通常不具反應性；然而，其等一起形成反應性聚矽氧系統。此外，可調配矽酸鹽樹脂(增黏劑)及具有多個氫官能基的PDMS(交聯劑)以調節凝膠之黏合性質。

由加成固化反應而得的聚矽氧凝膠黏著劑係具有一定量自由(未交聯)PDMS流體及少量或無增黏樹脂之極輕度交聯的聚二甲基矽氧烷(PDMS)網路。相反，增黏樹脂在聚矽氧PSA中之使用量通常高(45-60 pph)。

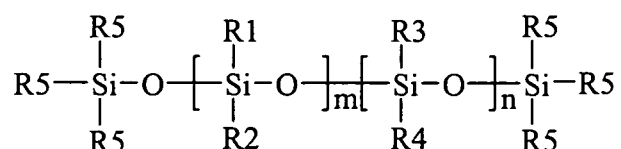
除聚矽氧材料之催化劑促進固化外，已知由有機過氧化物之高溫降解而形成的自由基可交聯或固化聚矽氧PSA調配物。此固化技術並非所需，原因在於酸性殘餘物因固化化學留在膜中，具腐蝕性且不適於皮膚接觸。

一般而言，本發明之交聯聚矽氧網路可由官能性或非官能性聚矽氧材料形成。此等凝膠黏著劑具有優良的潤濕特性，原因在於極低的玻璃轉換溫度(Tg)及聚矽氧烷網路之

模量。流變學上，此等凝膠在鍵形成及鍵斷裂時間標度上展現近相同之貯藏模量，導致藉由剝離使黏著劑脫黏所需的力相對低至中等。此導致移除時最小至無皮膚創傷。此外，交聯凝膠之彈性阻止皮膚損傷期間黏著劑繞毛髮流動，進一步減少移除期間疼痛實例。

一般而言，該等聚矽氧材料可為油、流體、膠、彈性體或樹脂，例如，易碎固體樹脂。通常地，將低分子量、低黏性材料稱為流體或油，而將高分子量、高黏性材料稱為膠；然而，此等術語之間無明顯區別。彈性體及樹脂具有比膠甚至更高的分子量，且一般不流動。如文中所用，術語「流體」及「油」意指在 25°C 下動態黏度不大於 1,000,000 mPa•sec(例如，小於 600,000 mPa•sec)之材料，而將在 25°C 下動態黏度大於 1,000,000 mPa•sec(例如，至少 10,000,000 mPa•sec)之材料稱為「膠」。

一般而言，用於本發明的聚矽氧材料係聚二有機矽氧烷，即，包含聚矽氧烷主鏈之材料。在一些實施例中，非官能性聚矽氧材料可為由下式描述的線性材料，下式闡釋了具有脂族及/或芳族取代基的聚矽氧主鏈。



其中 R1、R2、R3 及 R4 獨立地選自由烷基及芳基組成之群，各 R5 係烷基及 n 與 m 係整數，及 m 或 n 中至少一者不為零。在一些實施例中，一或多個烷基或芳基可含有鹵素取

代基，例如氟。例如，在一些實施例中，一或多個烷基可為 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$ 。

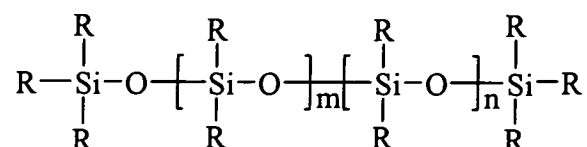
在一些實施例中，R5係甲基，即，非官能化聚二有機矽氧烷材料係由三甲基矽氧基封端。在一些實施例中，R1及R2係烷基及n係0，即，該材料係聚(二烷基矽氧烷)。在一些實施例中，該烷基係甲基，即，聚(二甲基矽氧烷)(「PDMS」)。在一些實施例中，R1係烷基，R2係芳基，及n為0，即該材料係聚(烷芳基矽氧烷)。在一些實施例中，R1係甲基及R2係苯基，即，該材料係聚(甲基苯基矽氧烷)。在一些實施例中，R1及R2係烷基及R3與R4係芳基，即，該材料係聚(二烷基二芳基矽氧烷)。在一些實施例中，R1及R2係甲基，及R3與R4係苯基，即，該材料係聚(二甲基二苯基矽氧烷)。

在一些實施例中，非官能化聚二有機矽氧烷材料可為支鏈。例如，R1、R2、R3及/或R4基團中一或多者可為具有烷基或芳基(包括鹵代烷基或芳基)取代基及R5端基之直鏈或支鏈矽氧烷。

如文中所用，「非官能化基團」係含有碳、氫及在一些實施例中，鹵素(例如，氟)原子之烷基或芳基。如文中所用，「非官能化聚二有機矽氧烷材料」係其中R1、R2、R3、R4及R5基團係非官能化基團者。

一般而言，官能化聚矽氧系統包括連接至起始材料之聚矽氧烷主鏈之特定反應性基團(例如，氫、羥基、乙烯基、烯丙基或丙烯基)。如文中所用，「官能化聚二有機矽

「氧烷材料」係其中下式之至少一R基團係官能基團者：



在一些實施例中，官能化聚二有機矽氧烷材料係至少2個R基團係官能基團者。一般而言，可獨立地選擇R基團。在一些實施例中，至少一官能基團係選自由氨基、羥基、烷氧基、乙烯基、環氧基及丙烯酸酯基組成之群。

除官能化R基團外，R基團可為非官能化基團，例如，烷基或芳基，包括鹵代(例如，氟代)烷基及芳基。在一些實施例中，官能化聚二有機矽氧烷材料可為支鏈。例如，一或多個R基團可為具有官能化及/或官功能化取代基之直鏈或支鏈矽氧烷。

本發明之對皮膚溫和的黏著劑的製備可藉由將一或多種聚二有機矽氧烷材料(例如，聚矽氧油或流體)視情況地與適宜增黏樹脂組合，塗覆所得的組合物，並使用電子束(E-束)或γ輻射固化。一般而言，亦可包括用於黏著劑調配物之任何已知添加物。

若包括，一般而言，可使用任何已知的增黏樹脂，例如，在一些實施例中，可使用硅酸鹽增黏樹脂。在一些示例性黏著組合物中，可使用複數種矽酸鹽增黏樹脂以獲得所需性能。

適宜矽酸鹽增黏樹脂包括彼等由以下結構單元M(即，單價 $\text{R}'_3\text{SiO}_{1/2}$ 單元)、D(即，二價 $\text{R}'_2\text{SiO}_{2/2}$ 單元)、T(即，三價

$R'SiO_{3/2}$ 單元)及Q(即，四價 $SiO_{4/2}$ 單元)及其等組合組成的樹脂。典型的示例性矽酸鹽樹脂包括MQ矽酸鹽增黏樹脂、MQD矽酸鹽增黏樹脂及MQT矽酸鹽增黏樹脂。此等矽酸鹽增黏樹脂通常具有100至50,000 gm/mole之數量平均分子量，例如，500至15,000 gm/mole且通常 R' 基團係甲基。

MQ矽酸鹽增黏樹脂係共聚合樹脂，其中各M單元係鍵結至Q單元，及各Q單元係鍵結至至少一其他Q單元。一些Q單元僅鍵結至其他Q單元。然而，一些Q單元鍵結至羥基，形成 $HOSiO_{3/2}$ 單元(即，「 T^{OH} 」單元)，從而說明了矽酸鹽增黏樹脂中一些矽鍵結的羥基含量。

MQ樹脂中矽鍵結羥基(即，矽烷醇)之含量可減至矽酸鹽增黏樹脂重量的不大於1.5重量%，不大於1.2重量%，不大於1.0重量%，或不大於0.8重量%。此可(例如)藉由使六甲基二矽氮烷與矽酸鹽增黏樹脂反應而完成。此反應可(例如)由三氟乙酸催化。或者，三甲基氯矽烷或三甲基甲矽烷基乙醯胺可與矽酸鹽增黏樹脂反應，在此例中催化劑並非必需。

MQD聚矽氧增黏樹脂係具有M、Q及D單元之三聚物。在一些實施例中，D單元中一些甲基 R' 基團可由乙烯基($CH_2=CH-$)取代(「 D^{Vi} 」單元)。該等MQT矽酸鹽增黏樹脂係具有M、Q及T單元之三聚物。

適宜矽酸鹽增黏樹脂可自以下來源購得：諸如Dow Corning(例如，DC 2-7066)、Momentive Performance Materials(例如，SR545及SR1000)、及Wacker Chemie AG

(例如，BELSIL TMS-803)。

聚矽氧烷材料、增黏樹脂(若存在)、及任意可選的添加物可在塗覆及固化之前由多種已知方法中任一方法組合。例如，在一些實施例中，多種組分可使用常用設備預摻合，諸如混合器、摻合器、研磨器、擠壓機及其類似物。

在一些實施例中，將該等材料可溶於溶劑中、塗覆並乾燥，然後固化。在一些實施例中，可使用無溶劑複合及塗覆法。在一些實施例中，無溶劑塗覆可在約室溫下進行。例如，在一些實施例中，該等材料可具有不大於100,000厘拖(cSt)之運動黏度，例如，不大於50,000 cSt。然而，在一些實施例中，可使用熱熔塗覆法，諸如擠壓，例如以將較高分子量材料之黏度減小至更適於塗覆之值。可一起添加該等多種組分，以多種組合或個別之形式，經由擠壓機之一或多個分開孔，在擠壓機內摻合(例如，熔融混合)，並擠壓以形成熱熔塗覆的組合物。

不管如何形成，塗覆組合物係輻射固化。在一些實施例中，塗層可藉由暴露於E-束輻射而固化。在一些實施例中，塗層可藉由暴露於 γ 輻射而固化。在一些實施例中，可使用電子束固化及 γ 射線固化之組合。例如，在一些實施例中，塗層部分固化可藉由暴露於電子束輻射。隨後，塗層可藉由 γ 輻射而進一步固化。

已知用於E-束及 γ 射線固化之多種步驟。固化取決於使用的特定設備，及彼等該項技術熟練者可為特定設備、幾何形狀、及線速度及其他熟知的製程參數定義劑量校準模型。

市售的電子束生成設備係易獲得的。就本文描述的實例而言，輻射處理係在Model CB-300電子束生成裝置(購自Energy Sciences, Inc. (Wilmington, MA))上進行。一般而言，支撐膜(例如，聚對苯二酸酯支撐膜)穿過腔室。在一些實施例中，可將兩側(「封閉面」)具有襯墊(例如，氟聚矽烷釋離襯墊)之未固化材料樣品黏附於該支撐膜並以約6.1米/分鐘(20英尺/分鐘)之固定速度輸送。在一些實施例中，可將未固化材料樣品施覆於一襯墊，相對面(「敞開面」)上無襯墊。一般而言，該腔室係惰性的(例如，含氧室中空氣由惰性氣體，例如氮氣取代)而樣品係e-束固化，特定言之敞開面固化時。

未固化材料可暴露於自一側穿過釋離襯墊之E-束輻照。為使單層層壓黏著型膠帶，單傳遞電子束足矣。較厚樣品經黏著劑截面可展現固化梯度，進而需將未固化材料暴露於來自兩側的電子束輻射。

市售 γ 輻照設備包括於醫療應用中常用於產物 γ 輻照滅菌的設備。在一些實施例中，此設備可用以固化，或部分固化本發明之皮膚溫和黏著劑。在一些實施例中，此固化可與半成品或成品(例如，膠帶或傷口包紮物)之滅菌過程同時進行。

在一些實施例中，本發明之皮膚溫和黏著劑係適於形成醫療物件，諸如膠帶、傷口包紮物、手術簾、IV現場包紮物、義肢、人工肛門或氣孔袋、口腔貼片、或經皮切片。在一些實施例中，該等黏著劑亦可用於其他醫療物件，包

括假牙及假髮。

在一些實施例中，該等黏著劑包括任意各種已知填料及添加劑，包括但不限於增黏劑(例如，MQ樹脂)、填料、顏料、用於改良黏合性之添加劑、用於改良水蒸氣傳輸速率之添加劑、醫藥劑、化妝劑、天然提取物、聚矽氧蠟、聚矽氧聚醚、親水性聚合物及流變改質劑。用以改良黏合性，特定言之與濕潤表面之黏合性之添加劑，包括聚合物，諸如聚(環氧乙烷)聚合物、聚(環氧丙烷)聚合物及聚(環氧乙烷及環氧丙烷)之共聚物、丙烯酸聚合物、羥乙基纖維素聚合物、聚矽氧聚醚共聚物，諸如聚(環氧乙烷)及聚二有機矽氧烷之共聚物及聚(環氧丙烷)及聚二有機矽氧烷之共聚物、及其等摻合物。

在一些實施例中，本發明之皮膚溫和黏著劑適用於將醫療基底黏附至生物基底(例如，人類或動物)。例如，在一些實施例中，本發明之皮膚溫和黏著劑可用以將醫療基底黏附至人類及/或動物皮膚。

示例性醫療基底包括聚合材料、塑料、天然高分子材料(例如，膠原質、木材、軟木及皮革)、紙、編織布及非編織布、金屬、玻璃、陶瓷及複合物。

黏著劑層之厚度並未特別限定。在一些實施例中，該厚度將為至少10微米，及在一些實施例中，至少20微米。在一些實施例中，該厚度將不大於400微米，及在一些實施例中，不大於200微米。

已知對生物基底(例如人類皮膚)之剝離黏合力變化性

強。皮膚類型、身體部位及其他因素可影響結果。一般而言，自皮膚之剝離黏合力的平均值之標準偏差大。在一些實施例中，人類皮膚之剝離黏合力平均值可小於 200 gm/2.54 cm，及在一些實施例中，小於 100 gm/2.54 cm。

本發明之操作將參照以下非限制性詳細實例進一步描述。提供此等實例以進一步闡釋多種特定及較佳實施例及方法。然而，應了解可進行多種變化及調整，然而仍屬於本發明範圍內。

實例

材料之概述

除非另外說明，否則實例及發明說明的剩餘部分中的所有份、百分比、比率等皆係以重量計。此外，表 1 提供以下實例中所用所有材料的縮寫及來源。

表 1

縮寫	描述	來源
SiMac	甲基丙烯醯氧基聚二甲基聚矽氧大分子單體(M _w 1000-12,000)	Shin-Etsu Chemical Co, Tokyo, Japan
KF-2001	巰基-官能基聚矽氧大分子單體(M _w 1000-15,000)	Shin-Etsu Chemical Co, Tokyo, Japan
AN	丙烯腈	Sterling Chemicals, Houston, TX
MA	丙烯酸甲酯	Arkema Inc., Philadelphia, PA
AA	丙烯酸	Arkema Inc., Philadelphia, PA
ODA	丙烯酸十八烷基酯	San Esters Corp., Kowa, Japan
ODMA	甲基丙烯酸十八烷基酯	San Esters Corp., Kowa, Japan
VAZO 67	2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)	DuPont, Wilimington, DE

試驗方法

剝離及再黏合試驗方法

用以評價釋離塗覆基底(非編織及PET)之試驗方法係用以評價PSA塗覆材料之工業標準剝離黏合性試驗之修改版。該試驗方法修改版如下描述。該試驗方法之參考來源係ASTM D3330-78 PSTC-1 (1/75)。

剝離力定量測量以特定角度及移除速率自塗覆有本發明之釋離塗層的基底移除撓性黏著膠帶所需要的力。該力係以g/cm (oz/in)表示。

利用#6 Meyer線繞桿將本發明之低黏合性背膠(LAB)聚合物於乙酸乙酯中之5%固體溶液塗覆至2密耳Mitsubishi 3SAB PET (Mitsubishi Polyester Film, Inc., Greer, SC)及3M POST-IT® Easel Pad paper (3M Company, St. Paul, MN)之未塗覆部分。將塗覆基底於65°C烤箱中乾燥30分鐘並在22°C及50%相對濕度(CT/CH)下調節1小時。

使用0.91 kg (2 lb)輥將MEPITAC®軟聚矽烷敷料膠帶條(2.54 cm×15.24 cm)(Molnlycke Health Care, Norcross, GA)黏附至以上塗覆薄板。藉由雙面膠帶將每一複合物之2.54 cm×20.32 cm條層壓至Instron Instrumentors, Inc.滑動/剝離檢測儀(型號3M90)平臺來進行剝離試驗。接著測量在180度角度及228.6 cm/分鐘下移除膠帶所需的剝離力並以g/cm表示剝離力。

使用0.91 kg (2 lb)輥將新剝離的試驗膠帶再黏附至乾淨玻璃板並接著測量在180度角度及228.6 cm/分鐘下移除膠帶所需的力並以g/cm表示對玻璃的再黏合力。

低黏合性背膠(LAB)組合物之實例**實例1：SiMac/AN/MA/ODA/AA, 36.3/20.75/34.75/6.64/1.56**

將 42.0 g SiMac、24.0 g AN、40.2 g MA、12.0 g ODA (64%固體之乙酸乙酯)、1.80 g AA、180.0 g 乙酸乙酯及 0.60 g VAZO 67 (2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)裝入 750 毫升琥珀缸中。在 1 升每分鐘(LPM)下以 N₂ 清洗所得溶液，進行 5 分鐘。將缸密封並於 65°C 水浴中翻轉約 48 小時。48 小時後，將該缸自熱水浴移除並冷卻至室溫。共聚物之固體百分比測量為 36.4%。利用乙酸乙酯將所得聚合物溶液稀釋至 5% 固體。聚合物之調變 DSC 顯示 T_m=45°C。

實例2：KF-2001/AN/MA/ODA/AA, 36.3/20.75/34.75/6.64/1.56

重複實例 1 之步驟。裝入如下組分：42.0 g KF-2001、24.0 g AN、40.2 g MA、12.0 g ODA (64%固體之乙酸乙酯)、1.80 g AA、180 g 乙酸乙酯及 0.60 g VAZO 67。共聚物之固體百分比測量為 36.9%。利用乙酸乙酯將所得聚合物溶液稀釋至 5% 固體。

實例3：SiMac/AN/MA/ODA/AA, 36.3/18.75/34.75/8.64/1.56

重複實例 1 之步驟。裝入如下組分：43.6 g SiMac、22.5 g AN、41.70 g MA、16.20 g ODA (64%固體之乙酸乙酯)、1.87 g AA、174.2 g 乙酸乙酯及 0.60 g VAZO 67。固體百分比測量為 38.6%。將所得聚合物溶液稀釋至 5% 固體之乙酸乙酯。

實例4：SiMac/AN/MA/ODA/AA, 36.3/22.75/34.75/4.64/1.56

重複實例 1 之步驟。裝入如下組分：43.56 g SiMac、27.3 g AN、41.7 g MA、8.7 g ODA (64%固體之乙酸乙

酯)、1.87 g AA、176.87 g 乙酸乙酯及0.60 g VAZO 67。固體百分比測量為38.6%。將所得聚合物溶液稀釋至5%固體之乙酸乙酯。

實例5：SiMac/AN/MA/ODA/AA, 36.3/25.25/25.75/11.14/1.56

重複實例1之步驟。裝入如下組分：43.56 g SiMac、30.3 g AN、30.9 g MA、20.9 g (64%固體之乙酸乙酯)、1.87 g AA、172.5 g 乙酸乙酯及0.60 VAZO 67。固體百分比測量為39.1%。將所得聚合物溶液稀釋至5%固體之乙酸乙酯。該聚合物之調變DSC顯示 $T_m=50^{\circ}\text{C}$ 。

如以上一般描述將實例5 LAB聚合物塗覆於PET及3M 畫架紙墊(購自3M Company, St. Paul, MN)上。如上述進行剝離及再黏合試驗。結果示於下表2中。

表 2

條件	LAB塗覆於PET上		LAB塗覆於3M POST-IT®畫架紙墊上	
	自PET之 剝離力 (g/cm)	對玻璃之 再黏合力 (g/cm)	自畫架紙墊 之剝離力 (g/cm)	對玻璃之 再黏合力 (g/cm)
在CT/CH* 下老化3天	3.57	72.5	27.45	58.03
在50°C 下老化3天	3.79	67.0	10.27	56.92
在65°C 下老化3天	4.02	70.3	14.62	49.10
在80°C 下老化1天	4.02	50.2	7.25	63.61
在100°C 下老化1天	5.02	61.4	14.06	56.92

*CT/CH係22°C 恆定溫度及50%恆定相對濕度。

實例6：SiMac/AN/MA/ODMA/AA, 36.3/20.75/34.75/6.64/1.56

重複實例 1 之步驟。裝入如下組分：43.56 g SiMac、24.90 g AN、41.70 g MA、7.97 g ODMA、1.87 g AA、180 g 乙酸乙酯及 0.60 g VAZO 67。%固體測量為 37.5%。將所得聚合物溶液稀釋至 5%固體之乙酸乙酯。

實例 7：SiMac/AN/MA/ODMA/AA, 36.3/25.25/25.75/11.14/1.56

重複實例 1 之步驟。裝入如下組分：43.56 g SiMac、30.30 g AN、30.90 g MA、13.37 g ODMA、1.87 g AA、180 g 乙酸乙酯及 0.60 g VAZO 67。%固體測量為 37.2%。將所得聚合物溶液稀釋至 5%固體之乙酸乙酯。

實例中描述的低黏合性背膠組合物係特別用於施覆至底板或基底之主表面以在基底上形成 LAB，並將 PSA，較佳聚矽氧 PSA 施覆至相對 LAB 之基底的主表面上時。適宜聚矽氧 PSA 組合物及製造此等聚矽氧 PSA 塗覆的黏著帶物件之方法係描述於 PCT 國際公開案第 WO 2010/056544 號中。

於該發明說明中對「一實施例」、「特定實施例」、「一或多個實施例」或「該實施例」的提及，無論術語「實施例」前是否包含術語「示例性」，意指關於該實施例所述的特定特徵、結構、材料或特點係包含於本發明之特定示例性實施例中至少一實施例中。因此，於該發明說明中多處出現的用語，諸如「在一或多個實施例中」、「在特定實施例中」、「在一實施例中」或「在該實施例中」並非指本發明之特定示例性實施例中同一實施例。此外，該等特定特徵、結構、材料、或特點可在一或多個實施例中以任意

適宜方式組合。

雖然該發明說明詳細描述了特定示例性實施例，但應了解該項技術熟練者，在理解前述內容後，可輕易地想到對此等實施例之改變、變化及等效項。因此，應了解本發明並不過度地受限於上述闡述性實施例。特定言之，如文中所用，由端點界定之數值範圍的詳述意欲包含彼範圍內所有數值(例如，1至5，包含1、1.5、2、2.75、3、3.80、4及5)。此外，假設本文中使用的所有數值均由術語「約」修飾。

此外，本文中參考的所有公開案及專利係以引用的方式全部併入本文中，該引用程度就如同已特定地及個別地將各公開案或專利以引用的方式併入一般。已描述多種示例性實施例。此等及其他實施例係在以下申請專利範圍之範圍內。

【圖式簡單說明】

圖1係依據本發明之一示例的包含低黏合性背膠之黏著物之側視圖。

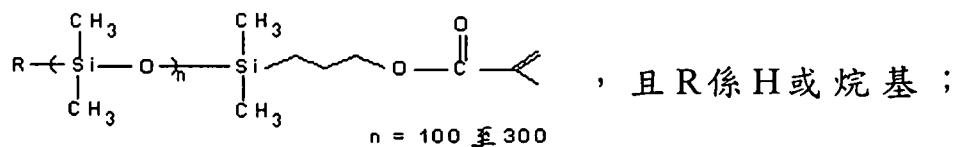
【主要元件符號說明】

100	物件
110	LAB
120	基底
130	黏著劑

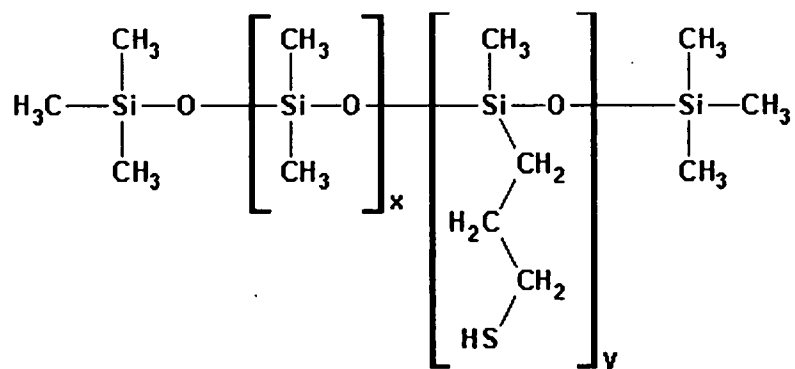
七、申請專利範圍：

1. 一種 LAB 組合物，該組合物包含與結晶(甲基)丙烯酸酯單體共聚以形成共聚物之聚矽氧大分子單體，其中該共聚物展現 -15°C 至 55°C 之玻璃轉換溫度，及 25°C 至 80°C 之結晶熔融轉換。
2. 如請求項 1 之 LAB 組合物，其中該玻璃轉換溫度係至少 25°C 。
3. 如請求項 1 之 LAB 組合物，其中該結晶熔融轉換係至少約 50°C 。
4. 如請求項 1 之 LAB 組合物，其中該聚矽氧大分子單體係選自：

乙烯基-官能基聚矽氧大分子單體，其具有通式：

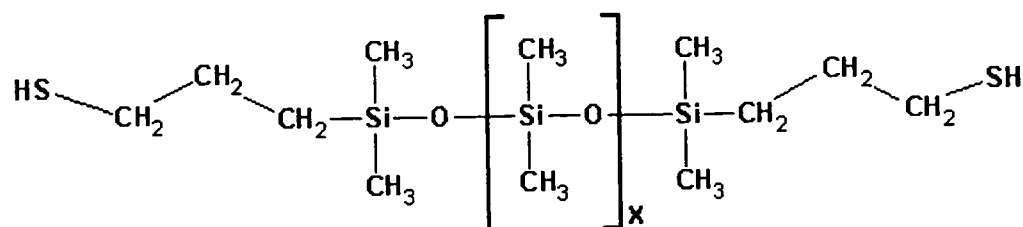


巰基-官能基聚矽氧大分子單體，其具有通式：



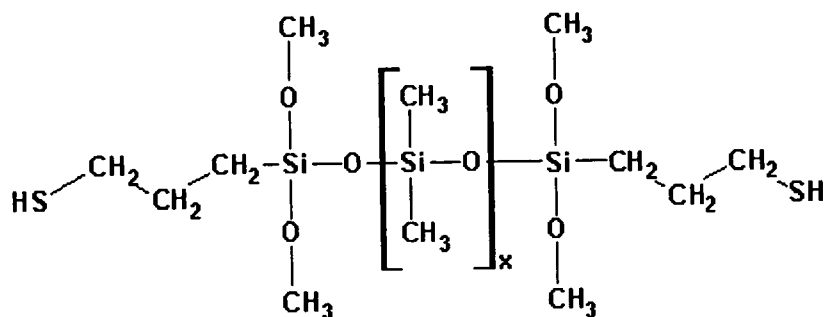
$$x=20-1000 \text{ 及 } y=1-10 ;$$

巰基-官能基聚矽氧大分子單體，其具有通式：



$$x=20-1000;$$

巯基-官能基聚矽氧大分子單體，其具有通式：



$$x=20-1000;$$

或其組合。

5. 如請求項1之LAB組合物，其中該結晶(甲基)丙烯酸酯單體係(甲基)丙烯酸之C₁₂-C₂₄烷基酯。
6. 如請求項5之LAB組合物，其中該結晶(甲基)丙烯酸酯單體係選自丙烯酸十八烷基酯、甲基丙烯酸十八烷基酯、丙烯酸二十二烷基酯、甲基丙烯酸二十二烷基酯及其組合。
7. 如請求項1之LAB組合物，其進一步包括有機溶劑，視情況其中該有機溶劑包括乙酸乙酯。
8. 如請求項7之LAB組合物，其中該有機溶劑係以該組合物之約40重量%至約80重量%之量存在。
9. 如請求項1之LAB組合物，其實質上不含任何有機溶劑。
10. 如請求項1之LAB組合物，其中該共聚物進一步包含至少一種與該聚矽氧大分子單體及該結晶(甲基)丙烯酸酯單

體共聚之極性單體，其中該至少一種極性單體係選自丙烯腈、丙烯酸甲酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸羥乙酯、丙烯酸羥丙酯及其組合。

11. 如請求項10之LAB組合物，其中該至少一種極性單體包含丙烯腈、丙烯酸甲酯及丙烯酸之混合物。
12. 如請求項1之LAB組合物，其中該聚矽氧大分子單體係在自由基引發劑之存在下與該結晶(甲基)丙烯酸酯單體共聚。
13. 如請求項1之LAB組合物，其中該共聚物之重量平均分子量係至少約15 kDa。
14. 一種物件，其包含施覆於基底之第一主表面之如請求項1之LAB組合物。
15. 如請求項14之物件，其進一步包含施覆於相對該LAB組合物之該基底的第二主表面之聚矽氧黏著劑。
16. 如請求項14至15中任一項之物件，其中該基底係選自聚合膜、紙、編織布、非編織布、及包含非編織聚合纖維之網。
17. 如請求項16之物件，其中該基底係聚合膜。
18. 如請求項17之物件，其中該基底係聚對苯二甲酸乙二酯(PET)膜，此外其中當該LAB組合物與第二PET膜接觸時，該物件展現小於約6 g/cm之剝離力，及當該LAB組合物隨後與玻璃接觸時展現小於約73 g/cm之再黏合力。
19. 如請求項16之物件，其中該基底係紙，此外其中當該LAB組合物與紙接觸時，該物件展現小於約28 g/cm之剝

離力，及當該LAB組合物隨後與玻璃接觸時展現小於約64 g/cm之再黏合力。

20. 如請求項14之物件，其中該物件係無襯墊之黏著帶。
21. 如請求項15之物件，其中該聚矽氧黏著劑包含輻射固化的聚矽氧凝膠，此外其中該聚矽氧凝膠包含交聯的聚二有機矽氧烷材料。
22. 如請求項21之物件，其中該聚矽氧黏著劑係藉由將含有聚二有機矽氧烷材料之組合物暴露於充足劑量之電子束輻射及 γ 輻射中之至少一者，以使該聚二有機矽氧烷材料交聯來形成。
23. 如請求項21之物件，其中該聚二有機矽氧烷材料包括聚二甲基矽氧烷。
24. 如請求項23之物件，其中該聚二甲基矽氧烷係選自由一或多種矽烷醇封端的聚二甲基矽氧烷、一或多種非官能性聚二甲基矽氧烷、及其組合組成之群。
25. 如請求項24之物件，其中該聚二甲基矽氧烷係由一或多種非官能性聚二甲基矽氧烷組成。
26. 如請求項21之物件，其中該聚矽氧黏著劑進一步包含矽酸鹽樹脂增黏劑。
27. 如請求項21之物件，其中該聚矽氧黏著劑進一步包含聚(二甲基矽氧烷-草醯胺)線性共聚物。
28. 如請求項21之物件，其中該聚二有機矽氧烷材料包含在25°C下之動力黏度不大於1,000,000 mPa•sec之聚二有機矽氧烷流體。

29. 如請求項21之物件，其中該聚二有機矽氧烷材料係由在25℃下之運動黏度不大於100,000厘拖(censtoke)之聚二有機矽氧烷流體組成。
30. 如請求項21之物件，其中該聚矽氧黏著劑具有依據皮膚剝離黏合力程序測量，不大於200克每2.54釐米之自人類皮膚的180度剝離黏合力。
31. 如請求項21之物件，其中該聚矽氧黏著劑具有20至200微米之厚度。
32. 一種製造黏著物之方法，其包括：
將一種LAB組合物施覆至基底之第一主表面，其中該LAB組合物包含與結晶(甲基)丙烯酸酯單體共聚以形成共聚物之聚矽氧大分子單體，其中該共聚物展現-15℃至55℃之玻璃轉換溫度，及25℃至80℃之結晶熔融轉換；
及
將聚矽氧黏著劑施覆至相對該LAB組合物之該基底的第二主表面。
33. 一種製造如請求項32所述之LAB組合物之方法，其中該聚矽氧大分子單體係以溶液聚合或塊狀聚合與該結晶(甲基)丙烯酸酯單體共聚形成共聚物。

八、圖式：

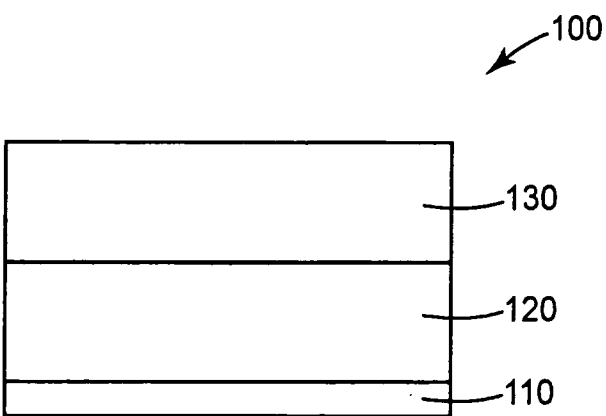


圖 1