



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202018042 A

(43)公開日：中華民國 109 (2020) 年 05 月 16 日

(21)申請案號：108130032

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 08 月 22 日

(51)Int. Cl. : C09J11/04 (2006.01)

C09J11/08 (2006.01)

C09J183/10 (2006.01)

(30)優先權：2018/08/23 美國

62/721,958

(71)申請人：美商 3 M 新設資產公司 (美國) 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY (US)
美國(72)發明人：柯達帕拉斯特 帕揚 KHODAPARAST, PAYAM (IR)；藍吉 麥可 布萊特
RUNGE, MICHAEL BRETT (US)；海克巴爾夫 肯特 查爾斯 HACKBARTH,
KENT CHARLES (US)；麥奇 索傑 蘇珊娜 MACKEY, SONJA SUZANNE
(US)；金尼 大衛 約翰 KINNING, DAVID JOHN (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：0 共 88 頁

(54)名稱

經增黏且經填充之聚矽氧黏著劑組成物

(57)摘要

本揭露大致上係關於黏著劑組成物及物品，其等包括聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺共聚物、聚矽氧聚脲嵌段共聚物、及/或加成固化型聚矽氧中之至少一者；矽酸鹽增黏樹脂；及無機粒子填料。填料一般係發煙二氧化矽。黏著劑組成物之一些實施例包括以下中之至少一者：聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺共聚物、矽酸鹽增黏樹脂、及無機粒子填料，該矽酸鹽增黏樹脂之量係介於約 10wt% 與約 70wt% 之間，該無機粒子填料係介於約 0.1wt% 與約 20wt% 之間；聚矽氧聚脲嵌段共聚物、矽酸鹽增黏樹脂、及無機粒子填料，該矽酸鹽增黏樹脂之量係介於約 10wt% 與約 70wt% 之間，該無機粒子填料之量係介於約 0.1wt% 與約 20wt% 之間；及加成固化型聚矽氧、矽酸鹽增黏樹脂、及無機粒子填料，該矽酸鹽增黏樹脂之量係介於約 10wt% 與約 70wt% 之間，該無機粒子填料之量係介於約 0.1wt% 與約 20wt% 之間。

The present disclosure generally relates to adhesive compositions and articles including at least one of polydiorganosiloxane polyoxamide copolymer, silicone polyurea block copolymer, and/or an addition cure silicone, a silicate tackifying resin, and inorganic particle filler. The filler is typically fumed silica. Some embodiments of the adhesive composition include at least one of a polydiorganosiloxane polyoxamide copolymer, a silicate tackifying resin in an amount of between about 10 wt% and about 70 wt%, and inorganic particle filler in between about 0.1 wt% and about 20 wt%; a silicone polyurea block copolymer, a silicate tackifying resin in an amount of between about 10 wt% and about 70 wt%, and inorganic particle filler in an amount between about 0.1 wt% and about 20 wt%; and an addition cure silicone, a silicate tackifying resin in an amount of between about 10 wt% and about 70 wt%, and inorganic particle filler in an amount between about 0.1 wt% and about 20 wt%.

發明摘要

※ 申請案號：

※ 申請日：

※IPC 分類：

【發明名稱】 經增黏且經填充之聚矽氧黏著劑組成物

TACKIFIED AND FILLED SILICONE ADHESIVE
COMPOSITIONS

【中文】

本揭露大致上係關於黏著劑組成物及物品，其等包括聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺共聚物、聚矽氧聚脲嵌段共聚物、及/或加成固化型聚矽氧中之至少一者；矽酸鹽增黏樹脂；及無機粒子填料。填料一般係發煙二氧化矽。黏著劑組成物之一些實施例包括以下中之至少一者：聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺共聚物、矽酸鹽增黏樹脂、及無機粒子填料，該矽酸鹽增黏樹脂之量係介於約 10 wt%與約 70 wt%之間，該無機粒子填料係介於約 0.1 wt%與約 20 wt%之間；聚矽氧聚脲嵌段共聚物、矽酸鹽增黏樹脂、及無機粒子填料，該矽酸鹽增黏樹脂之量係介於約 10 wt%與約 70 wt%之間，該無機粒子填料之量係介於約 0.1 wt%與約 20 wt%之間；及加成固化型聚矽氧、矽酸鹽增黏樹脂、及無機粒子填料，該矽酸鹽增黏樹脂之量係介於約 10 wt%與約 70 wt%之間，該無機粒子填料之量係介於約 0.1 wt%與約 20 wt%之間。

【英文】

The present disclosure generally relates to adhesive compositions and articles including at least one of polydiorganosiloxane polyoxamide copolymer, silicone polyurea block copolymer, and/or an addition cure silicone, a silicate tackifying resin, and inorganic particle filler. The filler is typically fumed silica. Some embodiments of the adhesive composition include at least one of a polydiorganosiloxane polyoxamide copolymer, a silicate tackifying resin in an amount of between about 10 wt% and about 70 wt%, and inorganic particle filler in between about 0.1 wt% and about 20 wt%; a silicone polyurea block copolymer, a silicate tackifying resin in an amount of between about 10 wt% and about 70 wt%, and inorganic particle filler in an amount between about 0.1 wt% and about 20 wt%; and an addition cure silicone, a silicate tackifying resin in an amount of between about 10 wt% and about 70 wt%, and inorganic particle filler in an amount between about 0.1 wt% and about 20 wt%.

【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】 經增黏且經填充之聚矽氧黏著劑組成物

TACKIFIED AND FILLED SILICONE ADHESIVE
COMPOSITIONS

【技術領域】

【0001】 本揭露大致上係關於包括聚矽氧聚合物、矽酸鹽增黏樹脂、及無機填料之黏著劑組成物及物品。

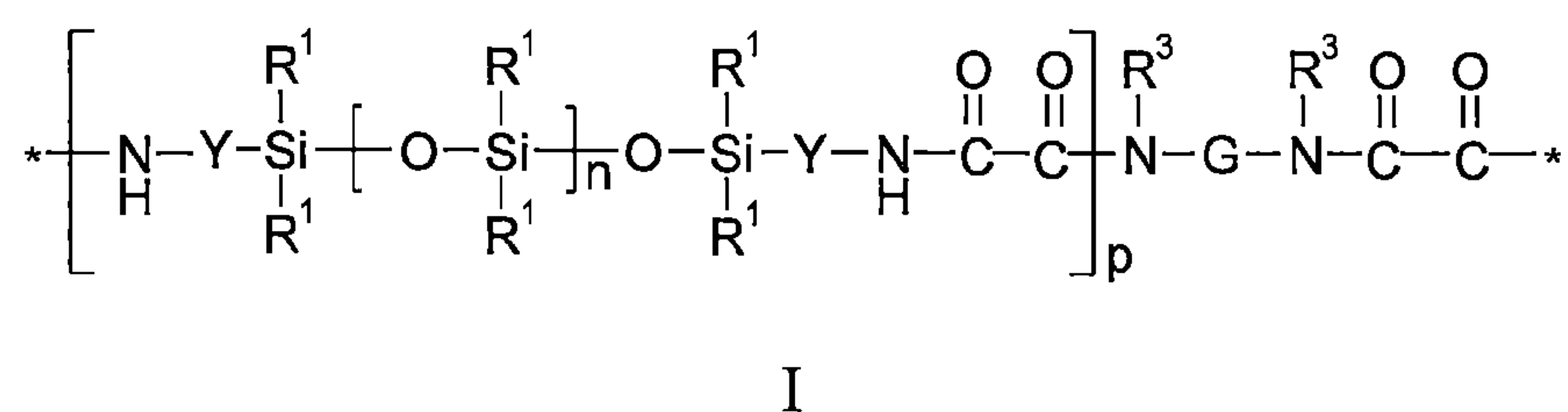
【先前技術】

【0002】 本揭露之發明人體認到，包括以下中之至少一者的黏著劑組成物或物品具有各種優點或益處：(1)聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺共聚物、矽酸鹽增黏樹脂、及無機粒子填料，該矽酸鹽增黏樹脂之量係介於約 10 wt%與約 70 wt%之間，該無機粒子填料係介於約 0.1 wt%與約 20 wt%之間；(2)聚矽氧聚脲嵌段共聚物、矽酸鹽增黏樹脂、及無機粒子填料，該矽酸鹽增黏樹脂之量係介於約 10 wt%與約 70 wt%之間，該無機粒子填料之量係介於約 0.1 wt%與約 20 wt%之間；及(3)加成固化型聚矽氧、矽酸鹽增黏樹脂、及無機粒子填料，該矽酸鹽增黏樹脂之量係介於約 10 wt%與約 70 wt%之間，該無機粒子填料之量係介於約 0.1 wt%與約 20 wt%之間。以此類黏著劑組成物為特徵之黏著劑物品展現出無損害移除、可重新定位性(repositionability)、及高剪切強度中之至少一者，即使在潮濕或有濕氣的環境中也是如此。目前較佳的黏著劑組成物展現出以上所有三者。此類組成物亦可展現出減

少的對某些聚矽氧離型襯墊之黏著力，允許使用者快速製備用於物體安裝或其他黏著劑相關工作之物品。

【0003】 提供黏著劑組成物、黏著劑物品、及製作黏著劑物品之方法。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。黏著劑組成物可經調配成壓敏性黏著劑或熱活化黏著劑。

【0004】 在第一態樣中，提供一種黏著劑組成物，其包括以下中之至少一者：(1)聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺共聚物、矽酸鹽增黏樹脂、及無機粒子填料，該矽酸鹽增黏樹脂之量係介於約 10 wt%與約 70 wt%之間，該無機粒子填料係介於約 0.1 wt%與約 20 wt%之間；(2)聚矽氧聚脲嵌段共聚物、矽酸鹽增黏樹脂、及無機粒子填料，該矽酸鹽增黏樹脂之量係介於約 10 wt%與約 70 wt%之間，該無機粒子填料之量係介於約 0.1 wt%與約 20 wt%之間；及(3)加成固化型聚矽氧、矽酸鹽增黏樹脂、及無機粒子填料，該矽酸鹽增黏樹脂之量係介於約 10 wt%與約 70 wt%之間，該無機粒子填料之量係介於約 0.1 wt%與約 20 wt%之間。無機填料一般係發煙二氧化矽。在一些實施例中，聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺含有至少兩個式 I 的重複單元。



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、或鹵基取代的芳基，其中至少 50 百分比的 R^1 基團係甲基。各 Y 獨立地係伸烷基、伸芳烷基、或其組合。下標 n 獨立地係 40 至 1500 之整數，且下標 p 係 1 至 10 之整數。基團 G 係二價基團，該二價基團係殘基單元，該殘基單元等於式 $R^3HN-G-NHR^3$ 之二胺減去兩個 $-NHR^3$ 基團（即，胺基）。基團 R^3 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。各星號(*)指示重複單元附接至共聚物中之另一基團（諸如，例如式 I 之另一重複單元）的位點。在一些實施例中，含聚矽氧之聚合物係在矽氫化催化劑（例如鉑錯合物）的存在下，藉由乙烯基封端之聚(二甲基矽氧烷)(PDMS)與氫封端之 PDMS 之間的加成固化反應來形成。

【0005】 在第二態樣中，提供一種物品，其包括基材及相鄰於該基材之至少一個表面之黏著劑層。黏著劑層包括以下中之至少一者：
 (1) 聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺共聚物、矽酸鹽增黏樹脂、及無機粒子填料，該矽酸鹽增黏樹脂之量係介於約 0.1 wt% 與約 70 wt% 之間，該無機粒子填料係介於約 0.1 wt% 與約 20 wt% 之間；(2) 聚矽氧聚脲嵌段共聚物、矽酸鹽增黏樹脂、及無機粒子填料，該矽酸鹽增黏樹脂之量係介於約 10 wt% 與約 70 wt% 之間，該無機粒子填料之量係介於約 0.1 wt% 與約 20 wt% 之間；及(3) 加成固化型聚矽氧、矽酸鹽增黏樹脂、及無機粒子填料，該矽酸鹽增黏樹脂之量係介於約 10 wt% 與約 70 wt% 之間，該無機粒子填料之量係介於約 0.1 wt% 與約 20 wt% 之間。

【0006】 在第三態樣中，提供一種製作物品之方法。該方法包括提供基材及施加黏著劑組成物至該基材之至少一個表面。黏著劑組成物包括包括以下中之至少一者中之至少一者：(1)聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺共聚物、矽酸鹽增黏樹脂、及無機粒子填料，該矽酸鹽增黏樹脂之量係介於約 0.1 wt%與約 70 wt%之間，該無機粒子填料係介於約 0.1 wt%與約 20 wt%之間；(2)聚矽氧聚脲嵌段共聚物、矽酸鹽增黏樹脂、及無機粒子填料，該矽酸鹽增黏樹脂之量係介於約 10 wt%與約 70 wt%之間，該無機粒子填料之量係介於約 0.1 wt%與約 20 wt%之間；及(3)加成固化型聚矽氧、矽酸鹽增黏樹脂、及無機粒子填料，該矽酸鹽增黏樹脂之量係介於約 10 wt%與約 70 wt%之間，該無機粒子填料之量係介於約 0.1 wt%與約 20 wt%之間。

【0007】 本揭露之上述概述並非意欲說明本揭露之各個所揭示實施例或是各實施方案。以下的描述更具體地例示說明性實施例。在本申請案全文的數個地方透過實例清單來提供指引，該等實例可以各種組合之方式使用。在各種情況下，所引述的清單僅作為代表性群組，且不應將其詮釋為排他性的清單。

【發明內容】

【圖式簡單說明】

【實施方式】

【0008】 提供黏著劑組成物及物品，其等包括以下中之至少一者：(1)聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺共聚物、矽酸鹽增黏樹脂、及無機粒子填料，該矽酸鹽增黏樹脂之量係介於約 10 wt%與約 70 wt%之間，該

無機粒子填料係介於約 0.1 wt%與約 10 wt%之間；(2)聚矽氧聚脲嵌段共聚物、矽酸鹽增黏樹脂、及無機粒子填料，該矽酸鹽增黏樹脂之量係介於約 10 wt%與約 70 wt%之間，該無機粒子填料之量係介於約 0.1 wt%與約 20 wt%之間；及(3)加成固化型聚矽氧、矽酸鹽增黏樹脂、及無機粒子填料，該矽酸鹽增黏樹脂之量係介於約 10 wt%與約 70 wt%之間，該無機粒子填料之量係介於約 0.1 wt%與約 20 wt%之間。無機粒子填料一般係發煙二氧化矽。黏著劑組成物可係壓敏性黏著劑或熱活化黏著劑。

用語定義

【0009】 用語「一(a, an)」及「該(the)」係與「至少一個(at least one)」可互換地被使用，以指一個或多個所描述的元件。

【0010】 用語「加成固化型聚矽氧(addition cure silicone)」係指一般在鉑催化劑之存在下，乙烯基封端之寡聚物/聚合物（諸如乙烯基封端之聚二甲基矽氧烷(PDMS)）與含氫化物之寡聚物/聚合物（諸如含有氫化矽之 PDMS）之反應產生的聚合物；

用語「烯基(alkenyl)」係指為烯烴自由基之單價基團，該烯烴係具有至少一個碳-碳雙鍵之烴。烯基可係線性、支鏈、環狀、或其組合，且一般含有 2 至 20 個碳原子。在一些實施例中，烯基含有 2 至 18、2 至 12、2 至 10、4 至 10、4 至 8、2 至 8、2 至 6、或 2 至 4 個碳原子。例示性烯基包括乙烯基、正丙烯基、及正丁烯基。

【0011】 用語「烷基(alkyl)」係指為烷烴自由基之單價基團，該烷烴係飽和烴。烷基可係線性、支鏈、環狀、或其組合，且一般具有 1 至 20 個碳原子。在一些實施例中，烷基含有 1 至 18、1 至 12、1 至 10、1 至 8、1 至 6、或 1 至 4 個碳原子。烷基之實例包括但不限於甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、三級丁基、正戊基、正己基、環己基、正庚基、正辛基、及乙基己基。

【0012】 用語「伸烷基(alkylene)」係指為烷烴自由基之二價基團。伸烷基可係直鏈、支鏈、環狀、或其組合。伸烷基常具有 1 至 20 個碳原子。在一些實施例中，伸烷基含有 1 至 18、1 至 12、1 至 10、1 至 8、1 至 6、或 1 至 4 個碳原子。伸烷基之自由基中心可在同一碳原子上（即，亞烷基(alkylidene)）或在不同碳原子上。

【0013】 用語「烷氧基(alkoxy)」係指式-OR 之單價基團，其中 R 係烷基。

【0014】 用語「烷氧基羰基(alkoxycarbonyl)」係指式-(CO)OR 之單價基團，其中 R 係烷基，且(CO)表示碳以雙鍵附接至氧的羰基。

【0015】 用語「芳烷基(aralkyl)」係指式- R^a -Ar 之單價基團，其中 R^a 係伸烷基且 Ar 係芳基。亦即，芳烷基係經芳基取代之烷基。

【0016】 用語「伸芳烷基(aralkylene)」係指式- R^a - Ar^a -之二價基團，其中 R^a 係伸烷基且 Ar^a 係伸芳基（即，伸烷基鍵結至伸芳基）。

【0017】 用語「芳基(aryl)」係指係芳族且係碳環之單價基團。芳基可具有一至五個連接至或稠合至芳族環之環。其他環結構可係芳族環、非芳族環、或其組合。芳基之實例包括但不限於苯基、聯苯基、

聯三苯基、蔥基、蔡基、茛基(acenaphthyl)、蔥醌基(anthraquinonyl)、菲基、蒽基、茈基、茈基、及蒾基。

【0018】 用語「伸芳基(arylene)」係指係碳環且係芳族之二價基團。該基團具有一至五個連接的、稠合的、或其組合之環。其他環可為芳族環、非芳族環、或其組合。在一些實施例中，伸芳基具有至多 5 個環、至多 4 個環、至多 3 個環、至多 2 個環、或 1 個芳族環。舉例而言，伸芳基可為伸苯基。

【0019】 用語「芳氧基(aryloxy)」係指式-OAr 之單價基團，其中 Ar 係芳基。

【0020】 用語「羰基(carbonyl)」係指式-(CO)-之二價基團，其中碳原子以雙鍵附接至氧原子。

【0021】 用語「鹵基(halo)」係指氟基、氯基、溴基、或碘基。

【0022】 用語「鹵烷基(haloalkyl)」係指具有至少一個氫原子經鹵基置換之烷基。一些鹵烷基係氟烷基、氯烷基、或溴烷基。

【0023】 用語「雜伸烷基(heteroalkylene)」係指包括由硫基、氧基、或-NR-連接之至少兩個伸烷基之二價基團，其中 R 係烷基。雜伸烷基可係線性、支鏈、環狀、或其組合，且可包括至多 60 個碳原子及至多 15 個雜原子。在一些實施例中，雜伸烷基包括至多 50 個碳原子、至多 40 個碳原子、至多 30 個碳原子、至多 20 個碳原子、或至多 10 個碳原子。一些雜伸烷基係雜原子為氧的聚環氧烷(polyalkylene oxide)。

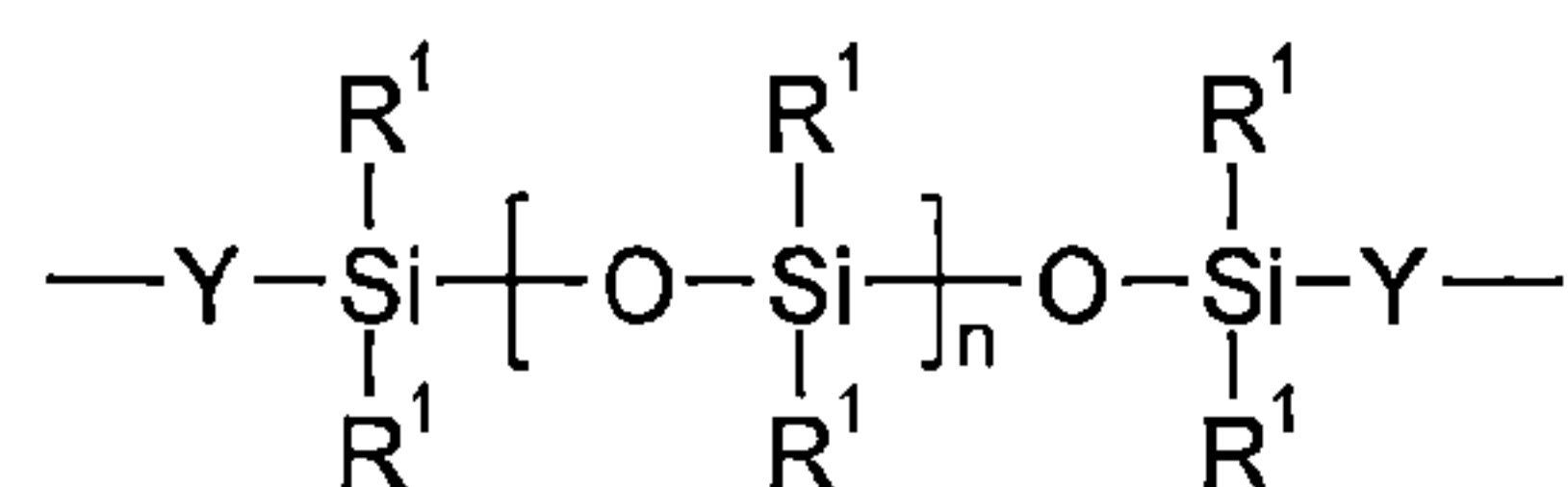
【0024】 用語「草醯基(oxalyl)」係指式-(CO)-(CO)-之二價基團，其中各(CO)表示羰基。

【0025】 用語「草醯基胺基(oxalylamino)」及「胺基草醯基(aminoxalyl)」可互換使用，以指式-(CO)-(CO)-NH-之二價基團，其中各(CO)表示羰基。

【0026】 用語「胺基草醯基胺基(aminoxalylamino)」係指下式之二價基團-NH-(CO)-(CO)-NR^d-，其中各(CO)表示羰基，且 R^d 係氫、烷基、或雜環基連同其所附接之氮的部分。在大部分實施例中，R^d 係氫或烷基。在許多實施例中，R^d 係氫。

【0027】 用語「聚合物(polymer)」及「聚合材料(polymeric material)」係指製備自一種單體之材料（諸如均聚物）或製備自兩種或更多種單體之材料（諸如共聚物、三聚物、或類似者）兩者。同樣地，用語「聚合(polymerize)」係指製作聚合材料（可為均聚物、共聚物、三聚物、或類似者）之製程。用語「共聚物(copolymer)」及「共聚材料(copolymeric material)」係指製備自至少兩種單體之聚合材料。

【0028】 用語「聚二有機矽氧烷(polydiorganosiloxane)」係指下式之二價鏈段



其中各 R¹ 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；且下標 n 獨立地係 40 至 1500 之整數。

【0029】 用語「相鄰的(adjacent)」意指第一層係定位於第二層附近。第一層可接觸第二層或可藉由一或多個額外層與第二層分離。

【0030】 用語「室溫(room temperature)」及「環境溫度(ambient temperature)」可互換使用，以意指在 20°C 至 25°C 之範圍內的溫度。

【0031】 除非另有指示，否則本說明書及申請專利範圍中用以表達特徵之大小、數量、及物理性質的所有數字，皆應理解為在所有情況下以用語「約(about)」修飾之。因此，除非有相反指示，否則所闡述的數字係近似值，其等可使用本文所揭示之教示取決於所欲的性質而變化。

黏著劑組成物

【0032】 本揭露大致上係關於可自基材、牆、或表面（通常為黏附體）移除而無損傷的黏著劑物品。在本文中所述之目前較佳的實施方案中，黏著劑組成物係可剝離的。在其他實施方案中，可釋離層係可拉伸離型的。所得黏著劑物品可附接至或定位於相鄰於耐用品。

【0033】 包括本文之黏著劑組成物的黏著劑物品提供使用期間優異之黏著力及剪切保持力以及自黏著劑物品所黏附、安裝、或附接至之牆、表面、或基材無損傷移除。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

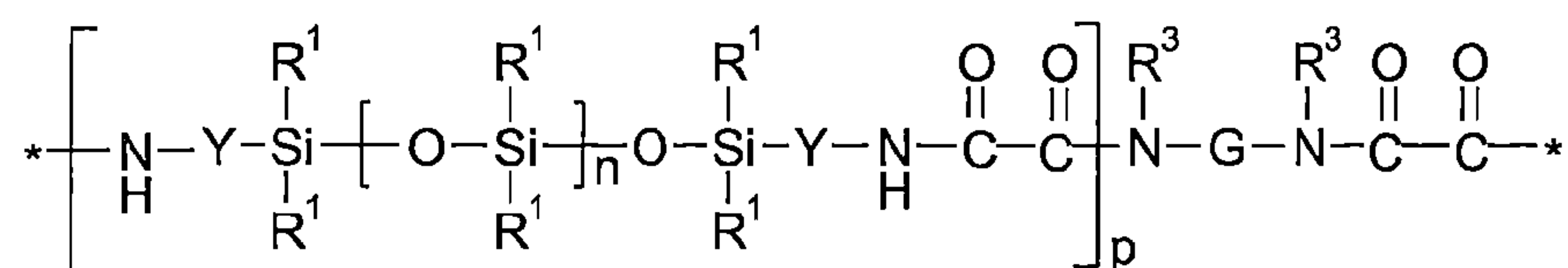
移除。在一些實施例中，可釋離黏著劑可藉由拉伸與剝離型機制之組合移除。

【0034】 如前述，本揭露大致上係關於黏著劑物品，其可在無損傷的情況下自基材移除。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。

【0035】 本揭露之黏著劑組成物包括聚矽氧聚合物、增黏樹脂、及填料。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，黏著劑組成物包括以下中之至少一者：(1)聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺共聚物、矽酸鹽增黏樹脂、及無機粒子填料；(2)聚矽氧聚脲嵌段共聚物、矽酸鹽增黏樹脂、及無機粒子填料；或加成固化型聚矽氧、矽酸鹽增黏樹脂、及無機粒子填料。

聚矽氧聚合物

【0036】 在以聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺共聚物為特徵的一些實施例中，共聚物含有至少兩個式 I 之重複單元。



I

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、或鹵基取代的芳基，其中至少 50 百分比的 R^1 基團係甲基。各 Y 獨立地係伸烷基、伸芳烷基、或其組合。下標 n 獨立地係 40 至 1500 之整數，且下標 p 係 1 至 10 之整數。基團 G 係二價基團，該二價基團係殘基單元，該殘基單元等於式 $\text{R}^3\text{HN}-\text{G}-\text{NHR}^3$ 之二胺減去兩個 $-\text{NHR}^3$ 基團。基團 R^3 係氫或烷基（例如，具有 1 至 10 個、1 至 6 個、或 1 至 4 個碳原子之烷基），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）。各星號(*)指示重複單元附接至共聚物中之另一基團（諸如，例如式 I 之另一重複單元）的位點。

【0037】 用於式 I 中之 R^1 的合適烷基一般具有 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。用於 R^1 的合適鹵烷基之相對應烷基中，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。用於 R^1 的合適烯基常常具有 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。用於 R^1 的合適芳基常常具有 6 至 12 個碳原子。苯基係例示性

芳基。芳基可未經取代或經以下取代：烷基（例如，具有 1 至 10 個碳原子、1 至 6 個碳原子、或 1 至 4 個碳原子之烷基）、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 個碳原子之烷氧基）、或鹵基（例如，氯基、溴基、或氟基）。用於 R^1 的合適芳烷基常具有伸烷基（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，且伸烷基具有 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）。

【0038】 在一些實施例中，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 基團可選自以下者：烷基，該烷基具有至少兩個碳原子；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。

【0039】 式 I 中的各 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。

【0040】 式 I 中之各下標 n 獨立地係 40 至 1500 之整數。例如，下標 n 可係至多 1000、至多 500、至多 400、至多 300、至多 200、至多 100、至多 80、或至多 60 之整數。 n 值常常係至少 40、至少 45、至少 50、或至少 55。例如，下標 n 可在 40 至 1000、40 至 500、50 至 500、50 至 400、50 至 300、50 至 200、50 至 100、50 至 80、或 50 至 60 之範圍內。

【0041】 下標 p 係 1 至 10 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。

【0042】 式 I 中之基團 G 係殘基單元，該殘基單元等於式 $R^3HN-G-NHR^3$ 的二胺化合物減去兩個胺基（即， $-NHR^3$ 基團）。基團 R^3 係氫或烷基（例如，具有 1 至 10 個、1 至 6 個、或 1 至 4 個碳原子之烷基），或 R^3 與 G 且與其等所附接之氮一起形成雜環基團（例如， $R^3HN-G-NHR^3$ 係哌啶）。二胺可具有一級或二級胺基。在大部分實施例中， R^3 係氫或烷基。在許多實施例中，二胺之兩個胺基皆係一級胺基（即，兩個 R^3 基團皆係氫），且二胺具有式 $H_2N-G-NH_2$ 。

【0043】 在一些實施例中，G 係伸烷基、雜伸烷基、聚二有機矽氧烷、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。合適的聚二有機矽氧烷包括下述之式 III 的聚二有機矽氧烷二胺減去兩個胺基。例示性聚二有機矽氧烷包括但不限於具有伸烷基 Y 基團之聚二甲基矽氧烷。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、聚二有機矽氧烷、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。

【0044】 在一些實施例中，聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺傾向於不含具有式 $-R^a-(CO)-NH-$ 之基團，其中 R^a 係伸烷基。沿著共聚材料之主鏈的所有羰基胺基皆係草醯基胺基（即， $-(CO)-(CO)-NH-$ 基團）之部分。

【0045】 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，聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺具有複數個胺基草醯基胺基(aminoxalylamino)。

【0046】 在一些實施例中，聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺係線性嵌段共聚物且可係彈性材料。不同於許多一般調配為脆性固體或硬塑膠的已知聚二有機矽氧烷聚醯胺，聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺可經調配成包括基於共聚物重量之大於 50 重量百分比之聚二有機矽氧烷鏈段。可藉由使用較高分子量的聚二有機矽氧烷鏈段增加在聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺中的有機二矽氧烷的重量百分比，以在聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺中提供大於 60 重量百分比、大於 70 重量百分比、大於 80 重量百分比、大於重量百分比 90、大於 95 重量百分比、或大於 98 重量百分比的聚二有機矽氧烷鏈段。較高量的聚二有機矽氧烷可用於製備具有較低模數同時維持合理強度之彈性材料。

【0047】 一些聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺可加熱至高達 200°C 的溫度、高達 225°C 的溫度、高達 250°C 的溫度、高達 275°C 的溫度、或高達 300°C 的溫度，而不會使材料顯著劣化。例如，當在空氣存在下在熱重分析儀中加熱時，當在 20°C 至約 350°C 之範圍內以每分鐘 50°C 之速率進行掃描時，共聚物常常具有小於 10 百分比之重量損失。此外，常常可在空氣中在諸如 250°C 之溫度下將共聚物加熱 1 小時而不會有明顯劣化，如在冷卻時藉由沒有可偵測的機械強度損失來判定。

【0048】 聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺共聚物具有許多所欲的聚矽氧烷特徵，諸如低玻璃轉移溫度、熱及氧化穩定性、對紫外輻射之抗

性、低表面能及疏水性、及對許多氣體之高穿透性。另外，共聚物展現良好至極好的機械強度。

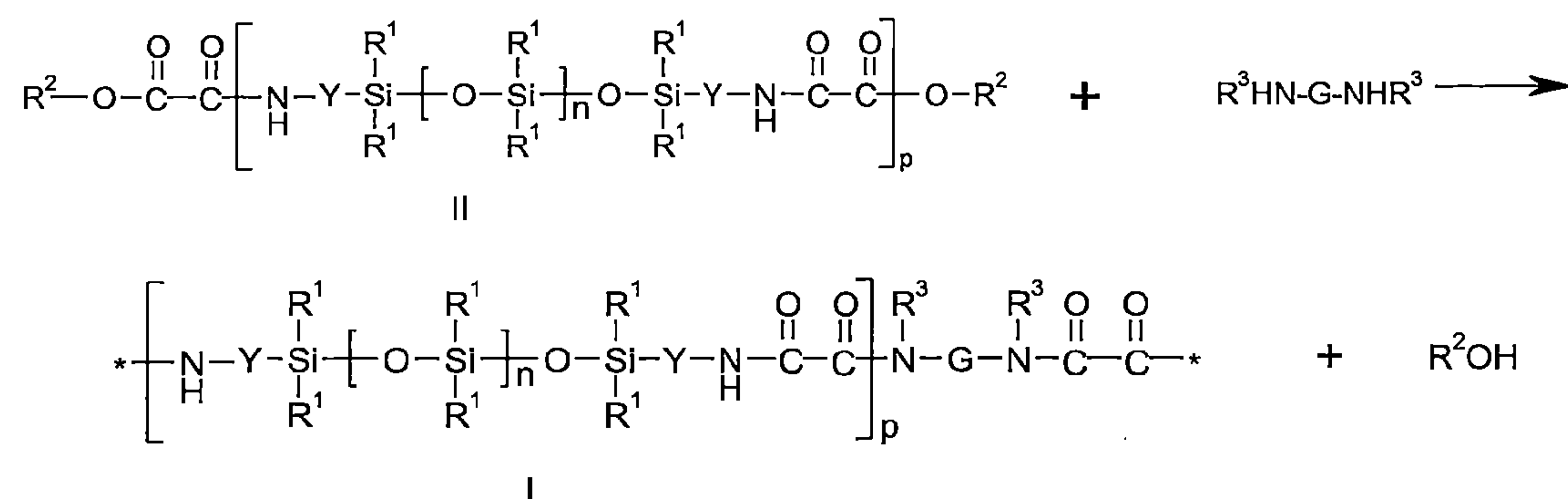
【0049】 式 I 的共聚材料可係光學清透的。如本文中所使用，用語「光學清透的(optically clear)」係指對人眼係清透的材料。光學清透的共聚材料常常在 400 至 700 nm 波長範圍內具有至少約 90 百分比之發光透射率、小於約 2 百分比之霧度、及小於約 1 百分比之不透明度。光透射率及霧度兩者皆可以使用例如 ASTM-D 1003-95 之方法判定。

【0050】 此外，式 I 之共聚材料可具有低折射率。如本文中所使用，用語「折射率(refractive index)」係指材料（例如，共聚材料或黏著劑組成物）之絕對折射率，且係電磁輻射在自由空間中之速度對該電磁輻射在關注的材料中之速度之比率。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。該共聚材料常具有在約 1.41 至約 1.50 之範圍內之折射率。

【0051】 聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺可溶於許多常見的有機溶劑中，諸如，例如甲苯、四氫呋喃、二氯甲烷、脂族烴（例如，烷烴如己烷）、或其混合物。

【0052】 具有式 I 重複單元之線性嵌段共聚物可例如，如反應方案 A 中所示加以製備。

反應方案 A



在此反應方案中，將式 II 前驅物在反應條件下與具有兩個一級胺基、兩個二級胺基、或一個一級胺基與一個二級胺基之二胺結合。二胺常具有式 $\text{R}^3\text{HN-G-NHR}^3$ 。 R^2OH 副產物一般係自所得聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺中移除。

【0053】反應方案 A 中之二胺 $\text{R}^3\text{HN-G-NHR}^3$ 具有兩個胺基（即， -NHR^3 ）。基團 R^3 係氫或烷基（例如，具有 1 至 10 個、1 至 6 個、或 1 至 4 個碳原子之烷基），或 R^3 與 G 且與其等所附接之氮一起形成雜環基團（例如，二胺係哌啶或類似者）。在大部分實施例中， R^3 係氫或烷基。在許多實施例中，二胺具有兩個一級胺基（即，各 R^3 基團係氫），且二胺具有式 $\text{H}_2\text{N-G-NH}_2$ 。在式 I 中，二胺之除兩個胺基以外的部分稱為基團 G。

【0054】二胺有時係分類為有機二胺或聚二有機矽氧烷二胺，其中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-伸芳烷基二胺之有機二胺。二胺僅具有兩個胺基，使得所得聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺係線性嵌段共聚物，該等線性嵌段共聚物常常係彈性、可熱熔融加工的（例如，共聚物可在諸如高達 250°C 或更高的升高溫度下加工而組成物無明顯劣化）、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 II 前驅物反應的三級胺。此外，二胺不含任何羰基胺基。亦即，二胺不為醯胺。

【0055】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，具有約 230 g/莫耳之平均分子量的聚氧丙烯二胺）、JEFFAMINE D-400（即，具有約 400 g/莫耳之平均分子量的聚氧丙烯二胺）、JEFFAMINE D-2000（即，具有約 2,000 g/莫耳之平均分子量的聚氧丙烯二胺）、JEFFAMINE HK-511（即，具有氧乙烯基團及氧丙基基團兩者且具有約 220 g/莫耳之平均分子量的聚醚二胺）、JEFFAMINE ED-2003（即，具有約 2,000 g/莫耳之平均分子量的經聚環氧丙烷加蓋(capped)之聚乙二醇）、及 JEFFAMINE EDR-148（即，三乙二醇二胺）商購自 Huntsman, The Woodlands, TX 者。

【0056】例示性伸烷基二胺（即，G 係伸烷基）包括但不限於伸乙基二胺、伸丙基二胺、伸丁基二胺、六亞甲基二胺、2-甲基五亞甲基 1,5-二胺（即，可以商標名稱 DYTEK A 商購自 DuPont, Wilmington, DE）、1,3-戊烷二胺（可以商標名稱 DYTEK EP 商購自 DuPont）、1,4-環己烷二胺、1,2-環己烷二胺（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 三甲基環己基胺。

【0057】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-苳胺、3-胺甲基-苳胺、及 2-胺甲基-苳胺。

【0058】 反應方案 A 中之式 II 前驅物具有至少一個聚二有機矽氧烷鏈段及至少兩個草醯基胺基。基團 R^1 、基團 Y、下標 n、及下標 p 與針對式 I 所述者相同。各基團 R^2 獨立地係烷基、鹵烷基、芳基、或經烷基、烷氧基、鹵基、或烷氧基羰基取代之芳基。

【0059】 用於 R^2 的合適烷基及鹵烷基常常具有 1 至 10 個、1 至 6 個、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。用於 R^2 的合適芳基包括具有 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。

【0060】 式 II 前驅物可包括單一化合物（即，所有化合物具有相同的 p 值及 n 值）或可包括複數種化合物（即，化合物具有不同的 p 值、不同的 n 值、或不同的 p 值及 n 值）。具有不同 n 值之前驅物具有不同長度的矽氧烷鏈。 p 值至少為 2 的前驅物經鏈延長。在混合物中，不同量的式 II 鏈延長前驅物可能影響式 I 彈性材料之最終性質。亦即，可有利地改變式 II 第二化合物（即， p 等於至少 2）之量，以提供具有各種性質之彈性材料。例如，更高量的式 II 第二化合物可改變熔體流變學（例如，彈性材料當熔融時可更容易流動）、改變彈性材料之柔軟度、降低彈性材料之模數、或其組合。

【0061】 在一些實施例中，前驅物係具下標 p 等於 1 的式 II 第一化合物與下標 p 等於至少 2 的式 II 第二化合物之混合物。第一化合物可包括複數種具有不同 n 值之不同化合物。第二化合物可包括複數種具有不同 p 值、不同 n 值、或不同 n 值及 p 值之化合物。基於混合物中第一化合物及第二化合物之重量和，混合物可包括至少 50 重量百分比的式 II 第一化合物（即， p 等於 1）、及不大於 50 重量百分比的式 II 第二化合物（即， p 等於至少 2）。在一些混合物中，基於式 II 化合物之總量，第一化合物之存在量係至少 55 重量百分比、至少 60 重量百分比、至少 65 重量百分比、至少 70 重量百分比、至少 75 重量百分比、至少 80 重量百分比、至少 85 重量百分比、至少 90 重量百分比、至少 95 重量百分比、或至少 98 重量百分比。混合物常常含有不大於 50 重量百分比、不大於 45 重量百分比、不大於 40 重量百分比、不大於 35 重量百分比、不大於 30 重量百分比、不大於 25 重量百分比、不大於

20 重量百分比、不大於 15 重量百分比、不大於 10 重量百分比、不大於 5 重量百分比、或不大於 2 重量百分比的第二化合物。

【0062】 反應方案 A 可使用複數種式 II 前驅物、複數種二胺、或其組合進行。具有不同平均分子量之複數種前驅物可在反應條件下與單種二胺或與多種二胺組合。例如，式 II 前驅物可包括具有不同 n 值、不同 p 值、或不同 n 值及 p 值之材料的混合物。多種二胺可包括例如第一二胺，該第一二胺係有機二胺；及第二二胺，該第二二胺係聚二有機矽氧烷二胺。同樣地，單種前驅物可在反應條件下與多種二胺組合。

【0063】 式 II 前驅物對二胺之莫耳比常常係約 1:1。例如，莫耳比常常小於或等於 1:0.90、小於或等於 1:0.92、小於或等於 1:0.95、小於或等於 1:0.98、或小於或等於 1:1。莫耳比常常大於或等於 1:1.02、大於或等於 1:1.05、大於或等於 1:1.08、或大於或等於 1:1.10。例如，莫耳比可在 1:0.90 至 1:1.10 之範圍內、在 1:0.92 至 1:1.08 之範圍內、在 1:0.95 至 1:1.05 之範圍、或在 1:0.98 至 1:1.02 之範圍內。可使用變化莫耳比來例如改變總體分子量，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。

【0064】 式 II 前驅物與二胺之縮合反應（即，反應方案 A）常常在室溫下或在升高溫度下（諸如在高達約 250°C 之溫度下）進行。例如，反應常常可在室溫下或在至高約 100°C 之溫度下進行。在其他實例中，反應可在至少 100°C、至少 120°C、或至少 150°C 之溫度下進行。例如，反應溫度常常在 100°C 至 220°C 之範圍內、在 120°C 至 220°C 之

範圍內、或在 150°C 至 200°C 之範圍內。縮合反應常常在少於 1 小時內、少於 2 小時內、少於 4 小時內、少於 8 小時內、或少於 12 小時內完成。

【0065】 反應方案 A 可在存在或不存在溶劑之情況下發生。合適的溶劑常不與反應之任何反應物或產物反應。此外，合適的溶劑常能夠在整個聚合過程中將所有反應物及所有產物維持在溶液中。例示性溶劑包括但不限於甲苯、四氫呋喃、二氯甲烷、脂族烴（例如，烷烴，諸如己烷）、或其混合物。

【0066】 存在的任何溶劑可在反應完成時自所得聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺中汽提。可在用於移除醇副產物之相同條件下移除的溶劑常常係較佳的。汽提製程常常在至少 100°C、至少 125°C、或至少 150°C 之溫度下進行。汽提製程一般係在低於 300°C、低於 250°C、或低於 225°C 之溫度下。

【0067】 在不存在溶劑之情況下進行反應方案 A 可為所欲的，因為在反應結束時僅揮發性副產物 R^2OH 需要移除。此外，與反應物及產物兩者皆不相容的溶劑可導致不完全反應及低聚合度。

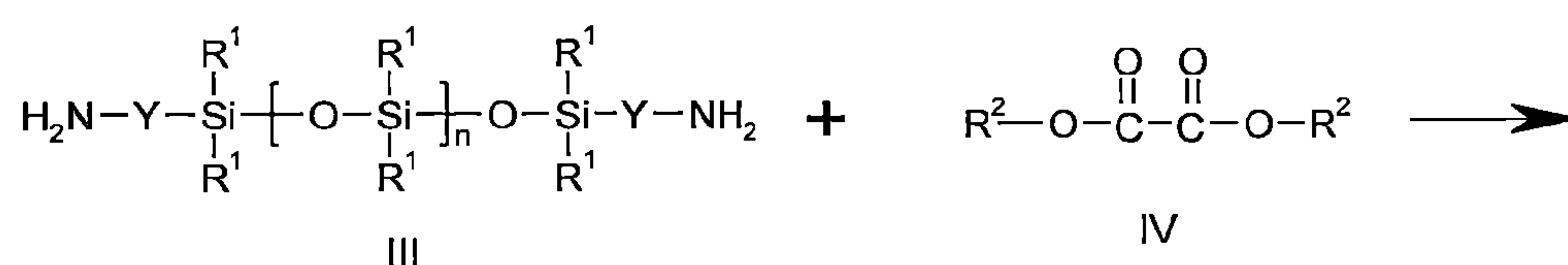
【0068】 根據反應方案 A，可使用任何合適的反應器或製程來製備共聚材料。反應可使用批次製程、半批次(semi-batch)製程、或連續製程進行。例示性批次製程可在配備有諸如 Brabender 混合器之機械攪拌器的反應容器中進行，前提是處於熔融狀態之反應產物具有足夠地低的黏度以便從反應器排出。例示性半批次製程可在連續攪拌管、槽、或流體化床(fluidized bed)中進行。例示性連續製程可在單螺旋或

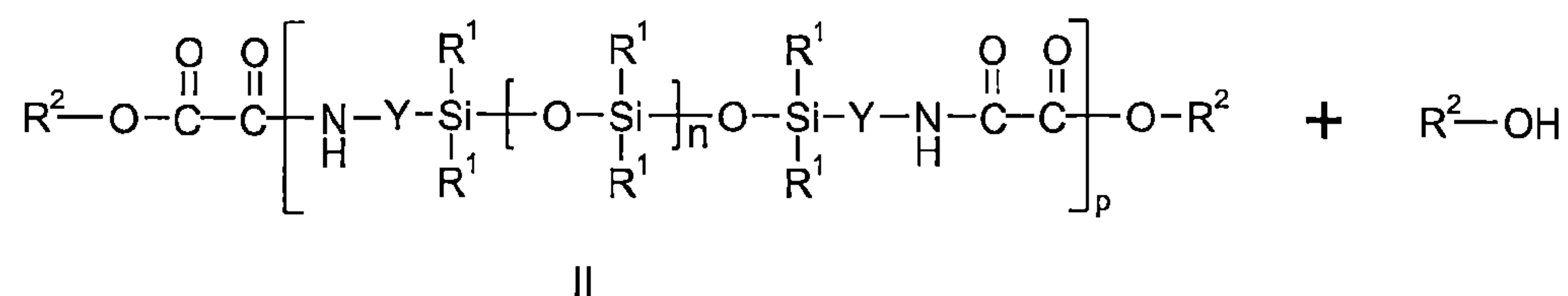
雙螺旋擠製機中進行，該雙螺旋擠製機係諸如刮面反向旋轉或共向旋轉雙螺旋擠製機。

【0069】 在許多製程中，組分經計量，然後混合在一起以形成反應混合物。組分可使用例如齒輪泵、活塞泵、或漸進式空腔泵 (progressing cavity pump) 進行體積計量或重力計量。組分可使用任何已知的靜態或動態方法混合，諸如，例如，靜態混合器、或混配混合器 (compounding mixer)，諸如單螺桿擠壓機或多螺桿擠壓機。然後可將反應混合物形成、傾倒、泵送、塗佈、射出模製、噴灑、濺射、霧化、絞合 (stranded) 或成片 (sheeted)、且部分或完全聚合。然後，可將部分或完全聚合的材料可選地轉化為粒子、微滴、丸粒、球體、股線、帶、棒、管、薄膜、片材、共擠出薄膜、網、非織物、微複製結構、或其他連續或離散形狀，之後轉變成固體聚合物。這些步驟之任一者皆可在存在或不存在施加熱之情況下進行。在一個例示性製程中，組分可使用齒輪泵計量，使用靜態混合器混合，且射出至模具中，之後進行聚合材料之固體化。

【0070】 反應方案 A 中之式 II 含聚二有機矽氧烷之前驅物可藉由任何已知的方法製備。在一些實施例中，此前驅物係根據反應方案 B 來製備。

反應方案 B



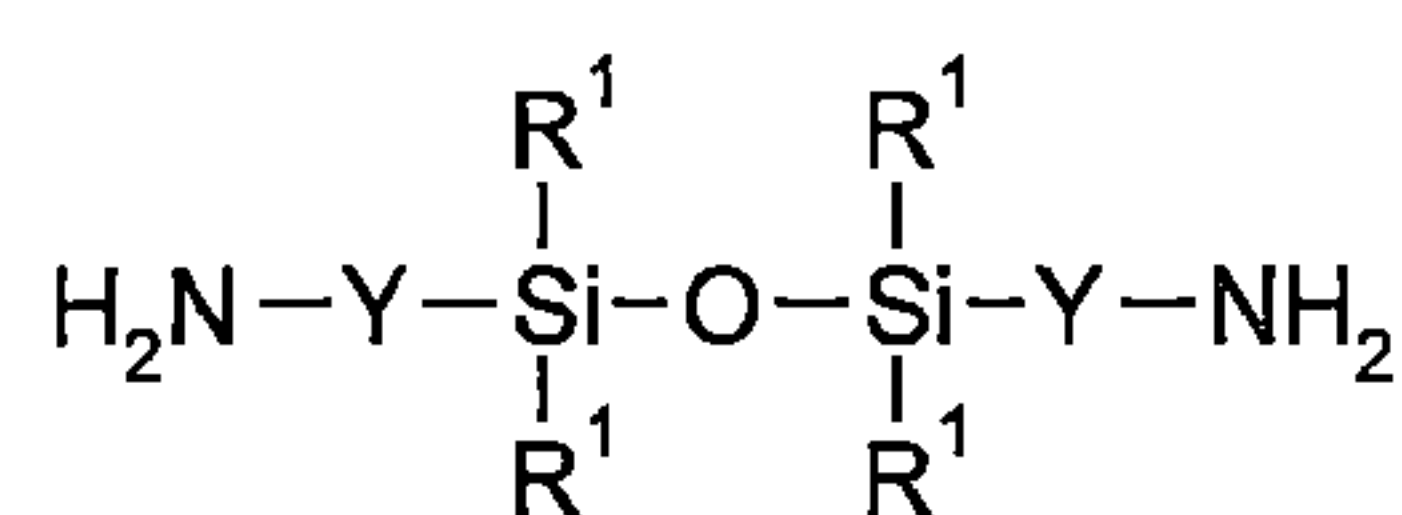


在惰性氣氛下，使式 III 聚二有機矽氧烷二胺（p 莫耳）與莫耳過剩的式 IV 草酸酯（大於 p + 1 莫耳）反應，以產生式 II 含聚二有機矽氧烷之前驅物及 R²-OH 副產物。在此反應中，R¹、Y、n、及 p 與先前針對式 I 所述者相同。式 IV 中之各 R² 獨立地係烷基、鹵烷基、芳基、或經烷基、烷氧基、鹵基、或烷氧基羰基取代之芳基。根據反應方案 B 製備式 II 前驅物進一步描述於美國公開案第 2007/0149745 號（Leir 等人）中。

【0071】 反應方案 B 中之式 III 聚二有機矽氧烷二胺可藉由任何已知方法來製備且可具有任何合適的分子量，諸如在 700 至 150,000 g/莫耳之範圍內的平均分子量。合適的聚二有機矽氧烷二胺及製作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）中，其等之全文以引用方式併入本文中。一些聚二有機矽氧烷二胺可商購自例如 Shin Etsu Silicones of America, Inc., Torrance, CA 及可商購自 Gelest Inc., Morrisville, PA。

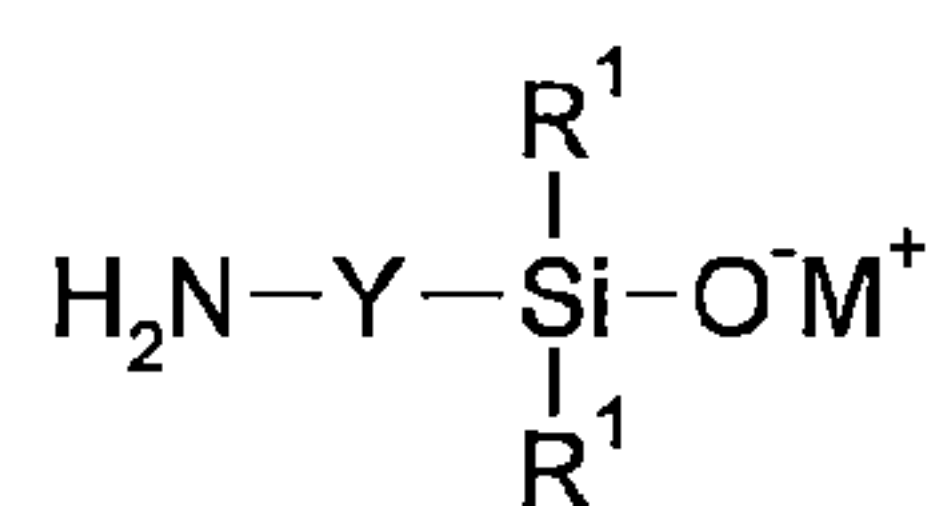
【0072】 分子量大於 2,000 g/莫耳或大於 5,000 g/莫耳之聚二有機矽氧烷二胺可使用美國專利第 5,214,119 號（Leir 等人）、第

5,461,134 號 (Leir 等人)、及第 5,512,650 號 (Leir 等人) 所描述之方法來製備。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



V

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

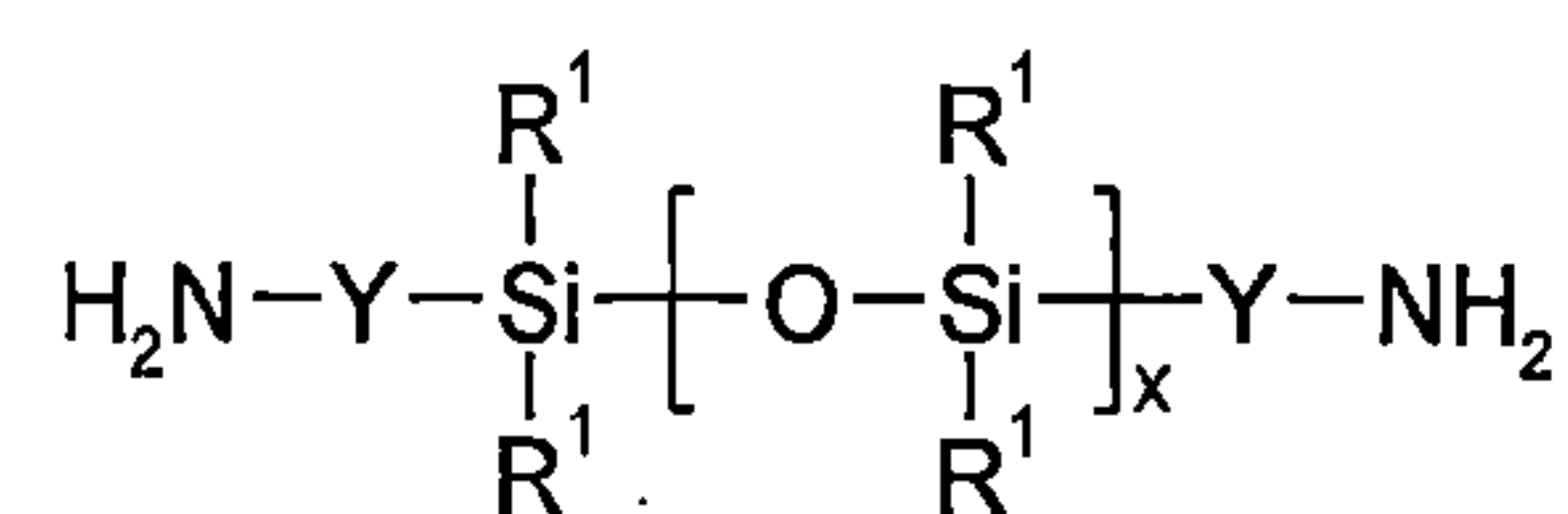


VI

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°C 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 重量百分比之矽醇雜質）。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 聚二有機矽氧烷二胺之分子量。

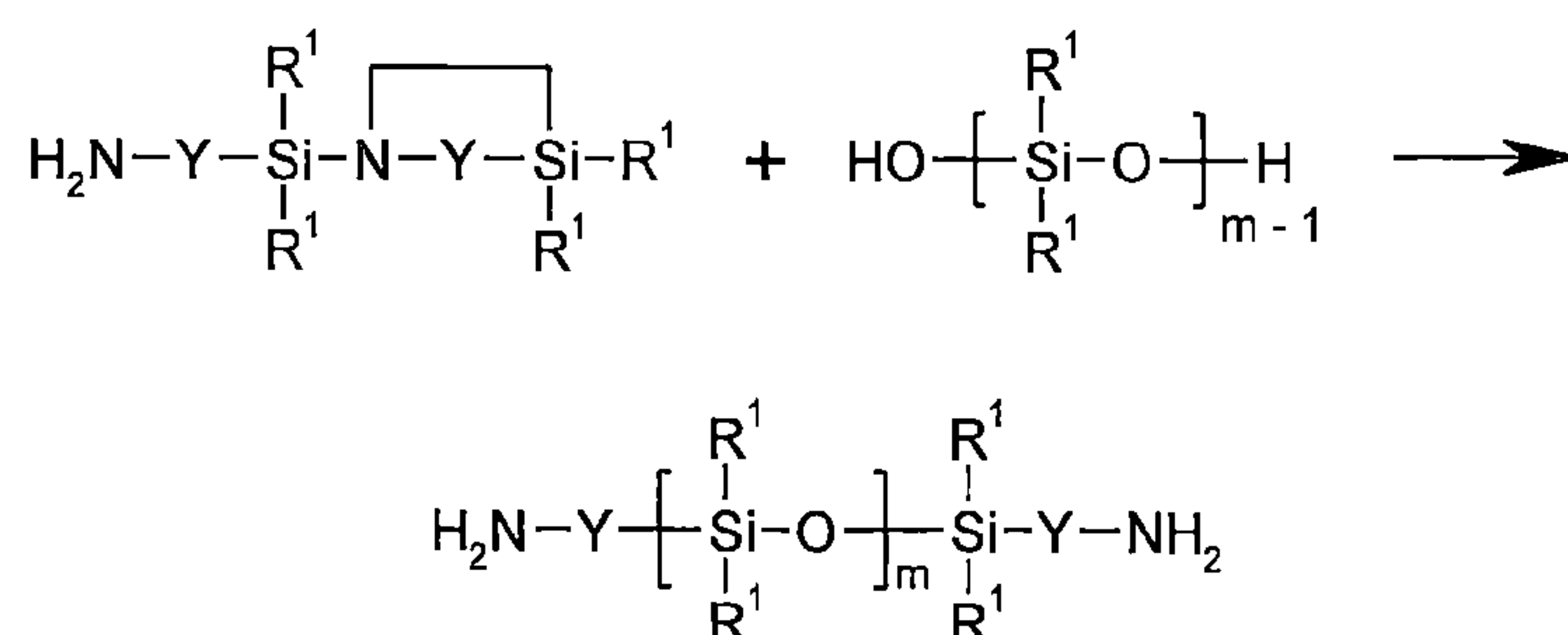
【0073】 另一種製備式 III 聚二有機矽氧烷二胺之方法包括在反應條件及惰性環境下結合：(a)下式之胺官能性封端劑



VII

其中 R^1 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，其係選自氫氧化銨、矽醇銨、矽醇鉀、聚矽氧烷醇銨、聚矽氧烷醇鉀、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。

【0074】 於美國專利第 6,531,620 B2 號 (Brader 等人) 中描述又一種製備式 III 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羥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。

【0075】 在反應方案 B 中，在惰性氣氛下將式 IV 草酸酯與式 III 聚二有機矽氧烷二胺反應。式 IV 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，且與反應方案 B 中之式 III 聚二有機矽氧烷二胺具有不同的反應性。

【0076】 反應方案 B 中之式 IV 草酸酯可例如藉由式 R^2 -OH 醇與草醯氯(oxalyl dichloride)之反應來製備。市售可得的式 IV 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。

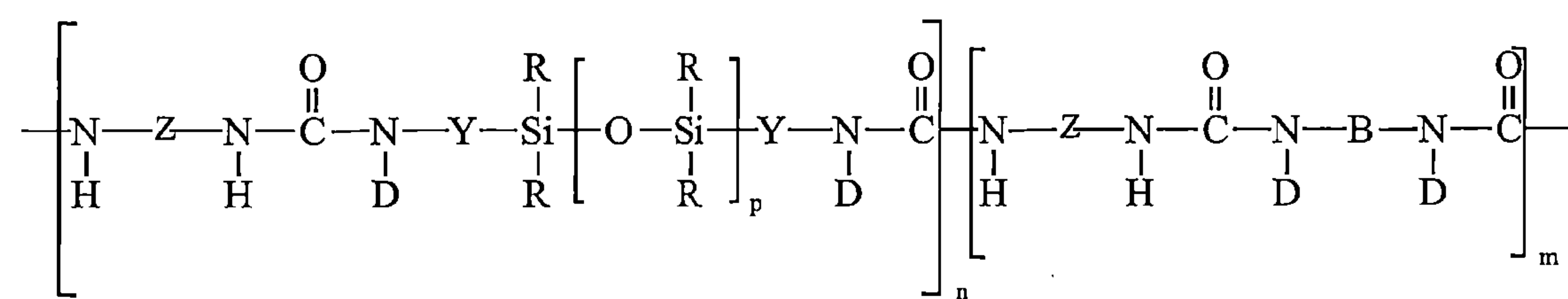
【0077】 在反應方案 B 中使用莫耳過剩的草酸酯。亦即，草酸酯與聚二有機矽氧烷二胺的莫耳比大於化學計量莫耳比，其係 $(p + 1): p$ 。莫耳比常常大於 2:1、大於 3:1、大於 4:1、或大於 6:1。縮合反應一般在惰性氣氛及室溫下在混合組分時發生。

【0078】 用於產生式 II 前驅物之縮合反應（即，反應方案 B）可在存在或不存在溶劑之情況下發生。在一些方法中，反應混合物中不包括溶劑或僅包括少量溶劑。在其他方法中，可包括諸如例如甲苯、四氫呋喃、二氯甲烷、或脂族烴（例如，烷烴，諸如己烷）之溶劑。

【0079】 在與反應方案 A 中之二胺反應之前，自式 II 前驅物中移除過量草酸酯傾向於有利於光學清透的聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺之形成。過量草酸酯一般可使用汽提製程自前驅物中移除。例如，可將經反應之混合物（即，根據反應方案 B 之縮合反應之一或多種產物）加熱至至高 150°C、至高 175°C、至高 200°C、至高 225°C、或至高 250°C 之溫度以揮發過量草酸酯。可以抽真空以降低移除過量草酸酯所需之溫度。式 II 前驅物化合物傾向於在 200°C 至 250°C 或更高之範圍內的溫度下經歷最小或不明顯的劣化。可使用移除過量草酸酯之任何其他已知方法。

【0080】 在反應方案 B 中所示的縮合反應之副產物係醇（即， R^2 -OH 係醇）。基團 R^2 常常限於具有 1 至 4 個碳原子之烷基、具有 1 至 4 個碳原子之鹵烷基、或諸如苯基之芳基，其等形成可藉由在不高於約 250°C 之溫度下加熱來容易地移除（例如，蒸發）的醇。當將經反應之混合物加熱至足以移除過量式 IV 草酸酯之溫度時，可移除此類醇。

一實用類別之聚矽氧聚合物之另一實例係聚矽氧聚脲嵌段共聚物。聚矽氧聚脲嵌段共聚物包括聚二有機矽氧烷二胺（亦稱為聚矽氧二胺）、二異氰酸酯、及可選地有機多胺之反應產物。合適的聚矽氧聚脲嵌段共聚物藉由國際公開案第 WO2016106040 號（Sherman 等人）中所示及所述的重複單元表示：



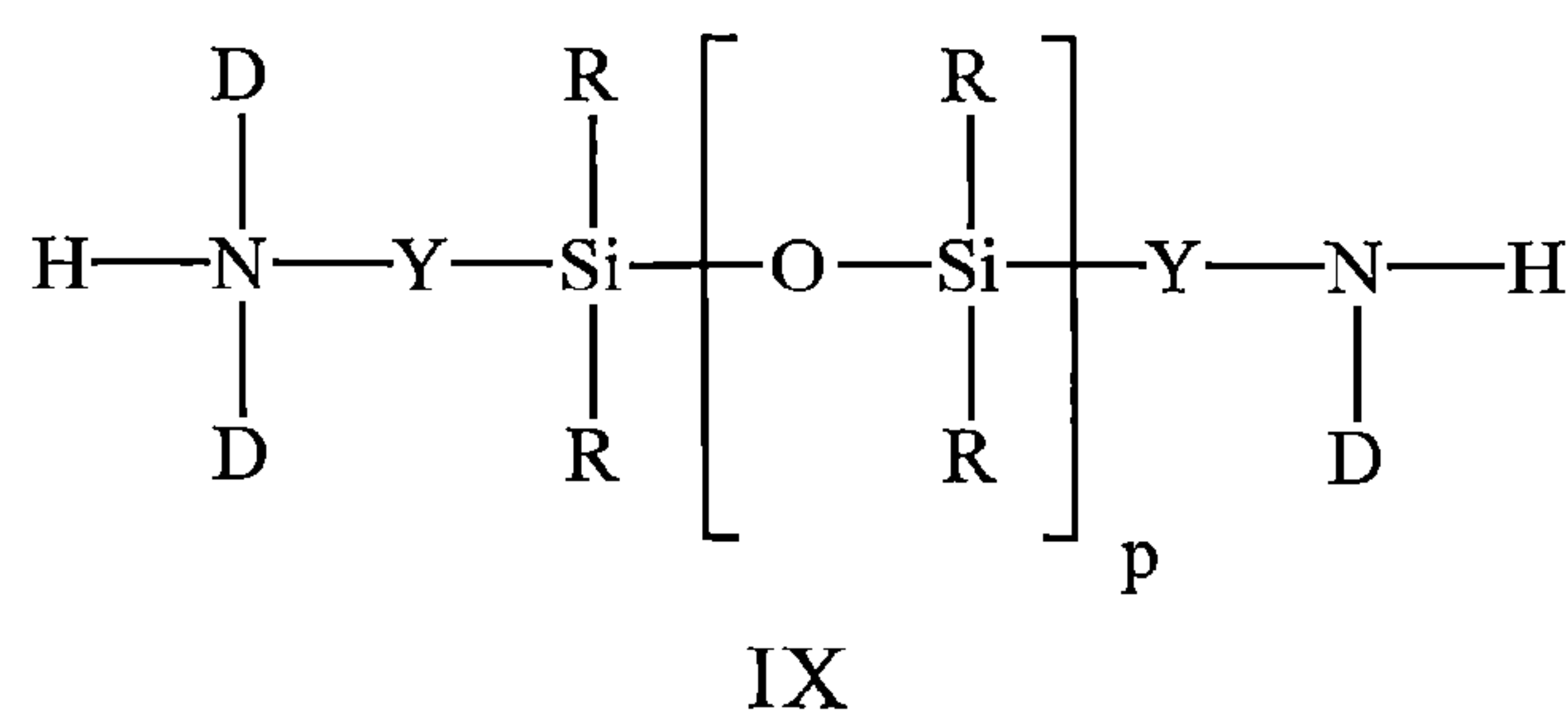
VIII

其中各 R 係一部分，其獨立地係：烷基部分，其較佳具有約 1 至 12 個碳原子，且可經例如三氟烷基或乙烯基、乙烯基自由基或藉由式 R^2 $(\text{CH}_2)_b$ -或- $(\text{CH}_2)_c\text{CH}=\text{CH}_2$ 表示之高碳烯基自由基取代，其中 R^2 係- $(\text{CH}_2)_b$ --或- $(\text{CH}_2)_c \text{CH}----$ ，且 a 係 1、2、或 3；b 係 0、3、或 6；且 c 係 3、4、或 5；環烷基部分，其具有約 6 至 12 個碳原子，且可經烷基、氟烷基、及乙烯基取代；或芳基部分，其較佳具有約 6 至 20 個碳原子，且可經例如烷基、環烷基、氟烷基、及乙烯基取代；或者 R 係全氟烷基（如美國專利第 5,028,679 號（Terae 等人）中所述且併入本文中）、或含氟基團（如美國專利第 5,236,997 號(Fujiki)中所述且併入本文中）、或含全氟醚基團（如美國專利第 4,900,474 號（Terae 等人）及第 5,118,775 號（Inomata 等人）中所述且併入本文中）；較佳的是，至少 50% 的 R 部分係甲基自由基，其餘係單價烷基或經取代烷基自由基（具有 1 至 12 個碳原子）、伸烯基自由基、苯基自由基、或經取代苯基自由基；各 Z 係多價自由基，其係：伸芳基自由基或伸芳烷基自由基，其較佳具有約 6 至 20 個碳原子；伸烷基或伸環烷基自由基，其較佳具有約 6 至 20 個碳原子；較佳的是，Z 係 2,6-伸甲苯基(2,6-tolylene)、4,4'-亞甲基二伸苯基(4,4'-methylenediphenylene)、3,3'-二甲氧基-4,4'-伸聯苯基(3,3'-dimethoxy-4,4'-biphenylene)、四甲基間伸萘基

(tetramethyl-m-xylylene)、4,4'-亞甲基二仲環己基、3,5,5-三甲基-3-亞甲基仲環己基、1,6-六亞甲基、1,4-仲環己基、2,2,4-三甲基仲己基、及其混合物；各 Y 係多價自由基，其獨立地係：1 至 10 個碳原子之伸烷基自由基、伸芳烷基自由基或伸芳基自由基，其較佳具有 6 至 20 個碳原子；各 D 係選自由下列所組成之群組：氫、1 至 10 個碳原子的烷基、苯基、及一完成環狀結構體（該環狀結構包括 B 或 Y）以形成一雜環的自由基；其中 B 係選自由下列所組成之群組的多價自由基：伸烷基、伸芳烷基、伸環烷基、伸苯基、聚環氧烷（包括例如聚環氧乙烷、聚環氧丙烷、聚氧化四亞甲基(polytetramethylene oxide)）、及其共聚物及混合物；m 係 0 至約 1000 之數字；n 係至少 1 之數字；且 p 係至少 10、較佳地約 15 至約 2000、更佳地 30 至 1500 之數字。

【0081】 有用的聚矽氧聚脲嵌段共聚物係揭示於例如美國專利第 5,512,650 號、第 5,214,119 號、及第 5,461,134 號、WO 96/35458、WO 98/17726、WO 96/34028、WO 96/34030、及 WO 97/40103 中，各者皆併入本文中。

【0082】 用於製備聚矽氧聚脲嵌段共聚物之有用聚矽氧二胺之實例包括由美國專利第 8,334,037 號（Sheridan 等人）中所示及所述的下式表示的聚二有機矽氧烷二胺：



其中 R、Y、D、及 p 中之各者皆定義如上。較佳的是，聚二有機矽氧烷二胺之數量平均分子量大於約 700。

【0083】 有用的聚二有機矽氧烷二胺包括屬於上式 IX 之任何聚二有機矽氧烷二胺，且包括具有在約 700 至 150,000、較佳地約 10,000 至約 60,000、更佳地約 25,000 至約 50,000 之範圍內的分子量之聚二有機矽氧烷二胺。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揭示於例如美國專利第 3,890,269 號、第 4,661,577 號、第 5,026,890 號、及第 5,276,122 號、國際專利公開案第 WO 95/03354 號及第 WO 96/35458 號中，其等之各者係以引用方式併入本文中。

【0084】 有用的聚二有機矽氧烷二胺之實例包括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、及其混合物及共聚物。

【0085】 合適的聚二有機矽氧烷二胺可商購自例如 Shin Etsu Silicones of America, Inc., Torrance, Calif.、及 Huls America, Inc。較佳的是，聚二有機矽氧烷二胺係實質上純的並如在美國專利第 5,214,119 號中所揭示來製備，且其係併入本文中。具有此高純度之聚二有機矽氧烷二胺係由環狀有機矽烷及雙(胺基烷基)二矽氧烷之反應利用無水胺基烷基官能性矽醇鹽催化劑來製備，該無水胺基烷基官能性矽醇鹽催化劑諸如四甲基銨-3-胺基丙基二甲基矽醇鹽（基於環狀有

機矽氧烷總量之重量，其量較佳小於 0.15 重量%)，其中該反應以兩個階段運行。特別佳的是，聚二有機矽氧烷二胺係使用銫及銣催化劑來製備，並揭示於美國專利第 5,512,650 號中且併入本文中。

【0086】 聚二有機矽氧烷二胺組分提供一種調節所得聚矽氧聚脲嵌段共聚物之模數之手段。通常，高分子量聚二有機矽氧烷二胺提供較低模數之共聚物，而低分子量聚二有機矽氧烷多胺提供較高模數之共聚物。

【0087】 有用的多胺之實例包括：聚氧化烯二胺 (polyoxyalkylene diamines) (包括例如可以商標名稱 D-230、D-400、D-2000、D-4000、ED-2001、及 EDR-148 商購自 Hunstman Corporation (Houston, Tex.)之聚氧化烯二胺)、聚氧化烯三胺 (包括例如可以商標名稱 T-403、T-3000、及 T-5000 商購自 Hunstman 之聚氧化烯三胺)、及聚烯烴 (包括例如乙二胺及可以商標名稱 Dytek A 及 Dytek EP 購自 DuPont (Wilmington, Del.)之聚烯烴)。

【0088】 可選的多胺提供一種修改共聚物之模數的手段。有機多胺之濃度、類型、及分子量影響聚矽氧聚脲嵌段共聚物之模數。

【0089】 聚矽氧聚脲嵌段共聚物較佳包括不大於約 3 莫耳、更較佳約 0.25 至約 2 莫耳之量的多胺。較佳的是，多胺具有不大於約 300 g/莫耳之分子量。

【0090】 在聚矽氧聚脲嵌段共聚物之製備中，可使用能夠與上述多胺反應之任何多異氰酸酯，包括例如，二異氰酸酯及三異氰酸酯。合適的二異氰酸酯之實例包括：芳族二異氰酸酯 (諸如，2,6-甲苯二

異氰酸酯、2,5-甲苯二異氰酸酯、2,4-甲苯二異氰酸酯、間伸苯基二異氰酸酯、對伸苯基二異氰酸酯、亞甲基雙(鄰氯苯基二異氰酸酯)、亞甲基二伸苯基-4,4'-二異氰酸酯、聚碳二亞胺修飾之亞甲基二伸苯基二異氰酸酯、(4,4'-二異氰酸基-3,3',5,5'-四乙基)二苯甲烷、4,4-二異氰酸基-3,3'-二甲氧聯苯基(鄰二甲氧聯苯胺二異氰酸酯)、5-氯-2,4-甲苯二異氰酸酯、及 1-氯甲基-2,4-二異氰酸基苯)、芳族-脂族二異氰酸酯(諸如間二甲苯二異氰酸酯及四甲基間二甲苯二異氰酸酯)、脂族二異氰酸酯(諸如 1,4-二異氰酸基丁烷、1,6-二異氰酸基己烷、1,12-二異氰酸基十二烷、及 2-甲基-1,5-二異氰酸基戊烷)、及環脂族二異氰酸酯(諸如亞甲基二伸環己基-4,4'-二異氰酸酯、3-異氰酸基甲基-3,5,5-三甲基環己基異氰酸酯(異佛爾酮二異氰酸酯)、及伸環己基-1,4-二異氰酸酯)。

【0091】 可與多胺、且特別是與聚二有機矽氧烷二胺反應之任何三異氰酸酯係合適的。此類三異氰酸酯之實例包括例如多官能異氰酸酯，諸如自縮二脲、三聚異氰酸酯、及加成物產生者。市售可得的多異氰酸酯之實例包括可以商標名稱 DESMODUR 及 MONDUR 購自 Bayer 及可以 PAPI 購自 Dow Plastics 之多異氰酸酯系列之部分。

【0092】 基於聚二有機矽氧烷二胺及可選的多胺之量，多異氰酸酯較佳以化學計量的量存在。

【0093】 聚矽氧聚脲嵌段共聚物可藉由基於溶劑之製程、無溶劑製程、或其組合來製備。有用的基於溶劑之製程係描述於例如 Tyagi et al., 「Segmented Organosiloxane Copolymers: 2. Thermal and

Mechanical Properties of Siloxane-Urea Copolymers」, Polymer, vol. 25, December 1984 及美國專利第 5,214,119 號 (Leir 等人) 中, 且係以引用方式併入本文中。製造聚矽氧聚脲嵌段共聚物之有用方法亦係描述於例如美國專利第 5,512,650 號、第 5,214,119 號、及第 5,461,134 號、第 WO 96/35458 號、第 WO 98/17726 號、第 WO 96/34028 號、及第 WO 97/40103 號中, 且併入本文中。

【0094】 用於黏著劑組成物中的其他合適聚矽氧聚合物可包括加成固化型聚矽氧、過氧化物固化型聚矽氧、及濕氣固化型聚矽氧。藉由加成固化化學製備的含聚矽氧之聚合物通常包含具有烯基之聚二有機矽氧烷、包含 $\text{SiO}_{4/2}$ 及 $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ 結構單元之共聚聚矽氧樹脂、可選地交聯或鏈延長劑、及鉑或其他貴金屬矽氫化催化劑, 以完成聚矽氧黏著劑之固化, 其中 R 係如先前所定義具有下列官能性之一或多者: 與聚矽氧鍵結之氫; 與聚矽氧鍵結之烯基 (諸如選自由下列所組成之群組者: 乙烯基、烯丙基、及丙烯基); 或矽醇。一種此類聚合物係在矽氫化催化劑 (例如, 鉑錯合物) 之存在下, 藉由乙烯基封端之聚(二甲基矽氧烷) (PDMS) 與氫封端之 PDMS 之間的加成固化反應來形成。乙烯基封端之 PDMS 鏈及氫封端之 PDMS 鏈由於其等的特定化學部分而被稱為「官能化」聚矽氧。個別而言, 此類官能性聚矽氧通常係非反應性; 然而, 其等一起可形成反應性聚矽氧系統。例示性矽氫化催化劑係描述於美國專利第 8,202,939 號 (Moore 等人) 中。一個例示性、合適的加成固化型聚矽氧係 Sylgard 184, 可購自 Dow Corning, Midland, MI。

【0095】 通常而言，過氧化物固化型聚矽氧在固化之前包含：(i) 聚二甲基矽氧烷及/或聚二苯基矽氧烷膠與聚矽氧樹脂之反應加成物、(ii)可選地一或多種聚矽氧樹脂、及(iii)至少一種過氧化物交聯劑。在某些實施例中，此類過氧化物固化劑抽取氫且/或交聯，並可能需要高溫。例如，過氧化苯甲醯需要超過 150°C 之固化溫度，才能使催化劑發揮作用。一個例示性、合適的過氧化物固化劑係 Luperox 101，可購自 Arkema Inc., Houston, TX。

【0096】 基於黏著劑組成物之總重量，聚矽氧聚合物一般係以至少 20 wt.% 且不大於 80 wt.% 之數量、或該範圍內之任意量存在。在某些實施方案中，基於黏著劑組成物之總重量，可能較佳的是含聚矽氧之聚合物係以至少 30 wt.% 且不大於 75 wt.% 之濃度存在。

增黏樹脂

【0097】 壓敏性黏著劑或熱活化黏著劑可藉由將含聚矽氧之聚合物與矽酸鹽增黏樹脂組合來調配。如本文中所使用，用語「壓敏性黏著劑(pressure sensitive adhesive)」意指具有黏性的材料；以不超過觸指壓力而黏著；不需要藉由任何能量來源之活化；當經施用於黏附體以在意欲的使用角度及意欲的負重來固持於該黏附體上時，具有足夠的黏著力；且具有足夠的黏結強度以由黏附體上被完全移除。如本文中所使用，用語「熱活化黏著劑(heat activated adhesive)」係指在室溫下基本上無膠黏性但是在活化溫度以上之室溫以上（諸如約 30°C 以上）

變得有膠黏性的黏著劑組成物。熱活化黏著劑一般在活化溫度以上具有壓敏性黏著劑之性質。

【0098】 將增黏樹脂（如矽酸鹽增黏樹脂）添加至聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺共聚物以提供或增強共聚物之黏著劑性質。矽酸鹽增黏樹脂可影響所得黏著劑組成物之物理性質。例如，隨著矽酸鹽增黏樹脂含量增加，黏著劑組成物之玻璃態至橡膠態之轉移會在越來越高的溫度下發生。在一些例示性黏著劑組成物中，可使用複數個矽酸酯增黏樹脂以達成所欲性能。

【0099】 合適的矽酸鹽增黏樹脂包括由以下結構單元構成之該等樹脂：M（即，一價 $R'_3SiO_{1/2}$ 單元）、D（即，二價 $R'_2SiO_{2/2}$ 單元）、T（即，三價 $R'SiO_{3/2}$ 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，且一般具有甲基 R' 基團。

【0100】 MQ 矽酸鹽增黏樹脂是具有 $R'_3SiO_{1/2}$ 單元（「M」單元）及 $SiO_{4/2}$ 單元（「Q」單元）之共聚樹脂，其中 M 單元接合至 Q 單元，其中之各者接合至至少一個其他 Q 單元。一些 $SiO_{4/2}$ 單元（「Q」單元）接合至羥基自由基，產生 $HOSiO_{3/2}$ 單元（「 T^{OH} 」單元），從而形成矽酸鹽增黏樹脂之矽接合羥基含量，而一些僅接合至其他 $SiO_{4/2}$ 單元。

【0101】 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 號 (Daudt 等人)、第 3,627,851 號 (Brady)、第 3,772,247 號 (Flannigan)、及第 5,248,739 號 (Schmidt 等人) 中。其他實例係揭示於美國專利第 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)、及第 4,935,484 號 (Wolfgruber 等人) 中所述來製備。

【0102】 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) 及美國專利第 3,772,247 號 (Flannigan) 所修改而加以製備。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，常常用諸如 2-丙醇的醇來穩定經中和之二氧化矽水溶膠，且盡可能快地用 $R_3SiO_{1/2}$ 矽氧烷單元加蓋。基於矽酸鹽增黏樹脂之重量，MQ 樹脂上矽鍵結羥基 (即，矽醇) 之水平可減小至不大於 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。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。

【0103】 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，諸如美國專利第 2,736,721 號(Dexter)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'基團可經乙基（ $CH_2=CH-$ ）基團置換（「D^{Vi}」單元）。

【0104】 MQT 矽酸鹽增黏樹脂係具有 $R'_3SiO_{1/2}$ 單元、 $SiO_{4/2}$ 單元、及 $R'SiO_{3/2}$ 單元（「T」單元）之三聚物，諸如美國專利第 5,110,890 號(Butler)及日本特許公開 HE 2-36234 所教示。

【0105】 合適的矽酸鹽增黏樹脂可商購自諸如 Dow Corning, Midland, MI、General Electric Silicones Waterford, NY、及 Rhodia Silicones, Rock Hill, SC 之來源。特別有用的 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，其等均可商購自 GE Silicones, Waterford, 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。

【0106】 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支持含聚矽氧之聚合物。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。

無機填料&其他添加劑

【0107】 壓敏性黏著劑或熱活化黏著劑可藉由將含聚矽氧之聚合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。令人驚訝的是，當黏著劑在黏附至基材之後經拉伸或剝離以移除時，無機粒子之添加降低殘留於基材上之黏著劑殘餘物；減少移除黏著劑所需要的剝離力；減少黏附體損傷之可能性；且降低對某些離型襯墊之黏著力，所有都不會實質上犧牲剪切強度及安裝能力。

【0108】 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、氧化鋯、二氧化矽、或類似者。

【0109】 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 m²/克之範圍內、在 10 至 400 m²/克之範圍內、或在 100 至 400 m²/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。

【0110】 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 m²/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)。

【0111】 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。

【0112】 一般而言，基於黏著劑組成物之總重量，將無機粒子添加至約 0.1 重量%至約 20 重量%（即，wt-%）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 2 重量%至約 15 重量%、約 3 重量%至約 13 重量%、及約 4 重量%至約 10 重量%之水平、及該等特定範圍內之任意量。填料裝載量低於 20 重量%，特別是在目前較佳範圍中者，可促成黏著劑組成物展現出無損害移除、可重新定位性、及高剪切強度中之至少一者，即使在潮濕或有濕氣的環境中也是如此（如至少由以下實例之結果所示）。例如，約 4 wt-%至約 7 wt-%之填料裝載量可用於高濕度中及相對平滑的表面（如浴室或廚房磁磚）上。作為另一實例，介於約 5 wt-%與約 13 wt-%之間的填料裝載量可能特別適用於紋理化或不規則表面（例如，乾牆）。此類組成物亦可展現出減少的對某些聚矽氧離型襯墊之黏著力，允許使用者快速製備用於物體安裝或其他黏著劑相關工作之物品。

【0113】 黏著劑組成物可進一步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。

製作黏著劑組成物之方法

【0114】 在某些基於溶劑之製程中，矽酸鹽增黏樹脂可在將多胺及多異氰酸酯引入反應混合物之前、期間、或之後引入。多胺及多異氰酸酯之反應係在溶劑或溶劑之混合物中實行。溶劑較佳地係不與多胺及多異氰酸酯反應。在聚合期間及聚合完成之後，起始材料及最終產物較佳地保持完全混溶於溶劑中。這些反應可在室溫或高達反應溶劑之沸點下進行。反應較佳地係在至高 50° C 之環境溫度下進行。

【0115】 在實質上無溶劑之製程中，將多胺及多異氰酸酯及矽酸鹽增黏樹脂在反應器中混合，並使反應物反應以形成聚矽氧聚脲嵌段共聚物，該聚矽氧聚脲嵌段共聚物與增黏樹脂形成壓敏性黏著劑組成物。

【0116】 一種包括基於溶劑之製程及無溶劑製程之組合的有用方法包括，使用無溶劑製程製備聚矽氧聚脲嵌段共聚物，然後將聚矽氧聚脲嵌段共聚物與矽酸鹽增黏樹脂溶液在溶劑中混合。一般而言，基

於聚矽氧聚脲嵌段共聚物之壓敏性黏著劑組成物係根據上述組合方法來製備，以產生聚矽氧聚脲嵌段共聚物及增黏樹脂之摻合物。

【0117】 黏著劑組成物可係無溶劑或可含有溶劑。合適的溶劑包括但不限於甲苯、四氫呋喃、二氯甲烷、脂族烴（例如，烷烴，諸如己烷）、或其混合物。

黏著劑物品及製作黏著劑物品之方法

【0118】 提供一種黏著劑物品，該黏著劑物品包括基材及相鄰於該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。黏著劑層之一些實施例包括以下中之至少一者：(1)聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺共聚物、矽酸鹽增黏樹脂、及發煙二氧化矽，該矽酸鹽增黏樹脂之量係介於約 0.1 wt%與約 70 wt%之間，該發煙二氧化矽係介於約 0.1 wt%與約 20 wt%之間；(2)聚矽氧聚脲嵌段共聚物、矽酸鹽增黏樹脂、及發煙二氧化矽，該矽酸鹽增黏樹脂之量係介於約 0.1 wt%與約 70 wt%之間，該發煙二氧化矽之量係介於約 0.1 wt%與約 20 wt%之間；及(3)加成固化型聚矽氧、矽酸鹽增黏樹脂、及發煙二氧化矽，該矽酸鹽增黏樹脂之量係介於約 0.1 wt%與約 70 wt%之間，該發煙二氧化矽之量係介於約 0.1 wt%與約 20 wt%之間。基材可包括單層材料或可係二或更多種材料之組合。

【0119】 基材可具有任何有用的形式，包括但不限於薄膜、片材、膜、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。

【0120】 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、螺環、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、或薄膜。

【0121】 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。

【0122】 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，諸如背襯薄膜或發泡體基材。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。

【0123】 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薄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薄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，且另一個係熱活化黏著劑，其中至少一個黏著劑係基於聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺或聚矽氧聚脲嵌段共聚物。可將各暴露的黏著劑層施加至另一個基材。

【0124】 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。

【0125】 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。

【0126】 可用於本揭露之黏著劑物品中的一些黏著劑具有約-125℃至 15℃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℃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。

【0127】 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。

【0128】 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。

【0129】 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。

【0130】 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。

【0131】 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。

【0132】 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。

【0133】 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。

耐用品

【0134】 本文中所述之黏著劑物品之一些實施例進一步包括耐用品或安裝裝置。例示性耐用品或安裝裝置包括例如鉤、把手、夾子、及環。在一些實施例中，耐用品類似於釘子。在一些實施例中，耐用品具有單一向外的突伸部，以充當懸掛表面。在一些實施例中，耐用品具有多個向外的突伸部，以充當懸掛表面。在一些實施例中，耐用品已經模製成可容納一或多個物件於其中的形狀，諸如但不限於盒子或罐子。在一些實施例中，耐用品係架子、壁架、或機架。在一些實施例中，耐用品係桿，其中該桿可係直的或彎曲的或實質上係環，其中可將該桿平行或法向於基材表面安裝。在一些實施例中，耐用品使用多種方法以安裝或懸掛物件。下列之安裝裝置之任一者可與本揭露之黏著劑物品使用：申請事項第 77486US002 號（轉讓給本受讓人）、美國專利第 5,409,189 號(Luhmann)、美國專利第 5,989,708 號(Kreckel)、第 8,708,305 號(McGreevy)、美國專利第 5,507,464 號

(Hamerski 等人)、美國專利第 5,967,474 號 (doCanto 等人)、美國專利第 6,082,686 號(Schumann)、美國專利第 6,131,864 號(Schumann)、美國專利第 6,811,126 號 (Johansson 等人)、美國專利第 D665,653 號、及美國專利第 7,028,958 號 (Pitzen 等人)，其等全部之全文係以引用方式併入本文中。耐用品可係待安裝至基材之任何物體。

【0135】 在一些實施例中，耐用品係安裝至在一或多個地方的基材，其中一或多個安裝位置含有以可移除黏著劑部分為特徵之本文中所述之一或多種黏著劑組成物。在一些實施例中，耐用品係使用可移除黏著劑部分與習知機械緊固件（包括但不限於釘子、螺絲、螺栓、及鉚釘）之組合來安裝。

【0136】 在一些實施例中，耐用品由熱塑性聚合物製成。在一些實施例中，耐用品由熱固性聚合物製成。在一些實施例中，耐用品係使用聚烯烴材料製成。在一些實施例中，耐用品係使用聚碳酸酯材料製成。在一些實施例中，耐用品係使用高抗衝擊的聚苯乙烯製成。在一些實施例中，耐用品係使用丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)三聚物製成。在一些實施例中，耐用品係使用二或更多種聚合材料製成。在一些實施例中，耐用品由金屬製成。在一些實施例中，耐用品由不鏽鋼製成。在一些實施例中，金屬係塗漆的、上釉的、染色的、粉刷的、或塗佈的，以改變其外觀。在一些實施例中，耐用品由陶瓷製成。在一些實施例中，耐用品由上釉的陶瓷製成。在一些實施例中，耐用品由未上釉的陶瓷製成。在一些實施例中，耐用品包含天然型材料，例如木材、竹材、粒片板、布料、帆布、或衍生自生物來源的材料、及類似者。

在一些實施例中，天然型材料可以是塗漆的、上釉的、染色的、或塗佈的，以改變其外觀。在一些實施例中，耐用品係使用二或更多種來自上面列表的材料製成。在一些實施例中，耐用品係由經可逆或不可逆地附接、連接、或熔接在一起的兩個片件製成。

【0137】 在一些實施例中，耐用品包含兩個片件，其中第一片件作為用於將順應層及可移除層附接至基材的安裝表面，且第二片件作為可用於將物體懸掛或安裝至基材的懸掛構件。兩個片件可使用機械緊固件、魔鬼氈(hook and loop)材料、或額外的黏著劑層可逆地附接。

【0138】 耐用品可使用該領域中先前習知之任何方法製備。在一些實施例中，可使用層壓製程將可移除黏著劑附接至耐用品。在一些實施例中，可使用多個層壓製程將可移除黏著劑（及基材，若存在）附接至耐用品。

【0139】 在一些實施例中，可使用二或更多個射出成型步驟使用一或多個模具將可移除黏著劑附接至耐用品。

【0140】 在一些實施例中，可移除黏著劑可由最終使用者手動附接。

【0141】 在一些實施例中，黏著劑物品可以進一步包括可分離連接器。一些例示性可分離連接器係在例如下列中說明：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，其等全部之全文係以引用方式併入本文中。

使用本文中所述之黏著劑物品的方法

【0142】 本揭露之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。

【0143】 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。

【0144】 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。

【0145】 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。

【0146】 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。

【0147】 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

【0148】 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。實例及說明書其餘部分中之所有份數、百分比、比率等皆依重量計，除非另有說明。

測試方法

測試方法

90°角剝離黏著強度測試

【0149】 藉由以下方法評估剝離黏著強度及可移除性。藉由以 15 lb.滾筒向下滾壓來將測試條帶（如下所述之多層複合膠帶）施加至黏

附體。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 小時的留置時間。使用 INSTRON 通用測試機，以 12 in/min (30.5 cm/min)之十字頭速度將條帶自板剝離，除非另有指示（一些樣本係以 90 in/min (228.6 cm/min)運行）。測量剝離力且觀察板以查看可見黏著劑殘餘物是否殘留於板上或是否已發生任何損傷。表中之剝離數據表示三次測試之平均值。

【0150】剝離損傷代碼-為了研究剝離黏著力對乾牆損傷之影響，將下列定性編碼系統分配給不同的損傷級別：

損傷代碼	說明
1	少量漆料起泡
2	大量漆料起泡
3	橫跨整個剝離區域之漆料起泡加上少量漆料剝落
4	漆料剝落小於 50%的剝離面積
5	漆料全部損傷/剝落

剪切強度測試

【0151】 剪切強度係根據 ASTM D-3654-82 方法判定。將測試正方塊（如下所述之多層複合膠帶）施加至黏附體，且將 0.5 in 或 0.75 in 寬乘大約 4 in 長（1.27 cm 或 1.91 cm 寬乘 10.16 cm 長）的金屬化 PET 薄膜附接至對側（非可剝離）黏著劑。將金屬化 PET 自身回折且裝訂。隨後使用 15 lb.滾筒將樣本向下滾壓兩次。樣本係以垂直位置安裝，且在將 750 克或 1000 克負重附接至黏著劑之前讓樣本在 CTH 條

件下留置 60 分鐘（除非另有指定）。樣本係懸掛至失效或直到至少已經過 25,000 分鐘（注意 10,000 分鐘為 ASTM 時間極限）。

包裝重量主張測試

【0152】 多層複合膠帶樣本係用 DUAL LOCK 條帶背襯如下所述製備。將測試樣本切割成 0.75 in × 0.75 in (1.91 cm × 1.91 cm) 的正方塊。各樣本皆成對使用以用於各測試。針對各對，將一者施加至塗漆乾牆，其係藉由將聚矽氧黏著劑側黏至乾牆以使 DUAL LOCK 背襯朝外。將第二塊由聚矽氧黏著劑側施加至 1 in × 2 in (2.54 cm × 5.08 cm) 鋁板，使得 DUAL LOCK 背襯也朝外。使用 15.4 lb 滾筒以 12 in/min 的速度（兩次通過）施加一致的壓力至已施加至乾牆的塊上，以達到適當的浸透(wet out)。兩塊（一個在乾牆上而另一個在鋁板上）係藉由將其等之 DUAL LOCK 側彼此緊固而結合在一起。樣本係以垂直位置安裝，且讓其在特定條件（CTH 或 72°F/75%RH）下在測試基材上留置 60 分鐘。在一個小時的留置時間結束之後，藉由在鋁板上懸掛砝碼將 1000 克重量施加至樣本。當觀察到黏著劑正方塊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資料係提供為重量固持力（天）。資料係 3 個測試的平均。

【0153】 一些包裝重量測試係在 72°F/75%RH 條件下在 FEN 上以中等大小 Command™ Utility 鉤（條帶大小：5/8" × 2"，可購自 3M Company）來執行。

【0154】 另外，一些包裝重量測試係在淋浴噴霧室中在 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的 Command™ Utility 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。

襯墊剝離型測試

【0155】 樣本係在 CTH 條件下測試。

鬆側：

【0156】 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離型。

緊側：

【0157】 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離型。

流變學測量

【0158】 流變性質係使用配備有 8 mm 平行板夾具之 Dynamic Mechanical Analyzer Discovery HR-3 (TA Instruments, New Castle, DE) 以扭轉模式(torsion mode)進行。樣本係藉由將 PSA 折疊四次以使黏著劑之厚度達大約 1 mm 來製備。使用特定針對此目的所製造之沖壓切割器將樣本切割成 8 mm 直徑圓盤。

【0159】 在測試期間在壓縮模式中施加 50 至 300 gr 之初始靜態軸向力, 以確保黏著劑在測試期間係處於適當的力下。將 50% 之應變調整始終保持在啟用模式, 以使樣本在實驗期間不會經受軸向模式變形。溫度係使用經氦氣吹掃之強制對流烘箱來控制。使用由 TA Instruments 所供應之特殊液態氮杜瓦瓶(Dewar)以達成次環境溫度(sub-ambient temperature)。將樣本在 25°C 之初始測試溫度下裝載, 且在實驗期間, 將溫度以 3°C 增量階梯式向下降至 -65°C 之最終溫度。在各個溫度步驟下, 使樣本以 1 rad/s 頻率經受扭轉振盪, 且應變為 5%。

將結果隨溫度之變動作圖。剪切儲存模數(G')、損耗模數(G'')、及 $\tan \delta$ （定義為（損耗模數/儲存模數）(G''/G')之比值）係在特定溫度（諸如 25°C）下記述。

測試黏附體

【0160】 乾牆板（獲自 Materials Company, Metzger Building, St. Paul, MN）係以 Behr PREMIUM PLUS ULTRA®底漆及漆料 2 合 1 Flat Egyptian Nile (FEN)（獲自 Behr Process Corporation, Santa Ana, CA）或 Sherwin-Williams DURATION®, Interior Acrylic Latex Bone White SWBB（獲自 Sherwin-Williams Company, Cleveland, OH）上漆。用於剝離黏著力測試之第三漆料係 Clark+Kensington Semi-Gloss Acrylic Latex, Paint and Primer Designer White (CS)，在 Ace Hardware 獲得。

【0161】 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。該板係置於設定為 50°C 的強制空氣烘箱持續 7 天。隨後，接著該板直到使用前係儲存於環境條件下。

【0162】 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/75 RH% 下進行剝離黏著力及包裝重量主張測試。

製備黏著劑轉移膠帶

【0163】 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。該紙襯墊帶材速度為 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℃；在區 2（2.75 公尺）之溫度為 80℃；在區 3（約 5.5 公尺）之溫度為 93℃。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。

【0164】 加成固化型實例係使用手動手塗式塗佈器來塗佈。施加相同的卡尺以使乾燥黏著劑達到 2.5 至 3.0 密耳厚。在塗佈之後，將黏著劑在 120℃之對流烘箱中固化 3 分鐘。

多層複合膠帶製備

【0165】 接著將轉移黏著劑層壓至薄膜-發泡體-薄膜複合物，且所欲的大小及幾何形狀係予以模切。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 密耳聚乙烯薄膜）上找到者類似的複合薄膜-發泡體-薄膜構造之第一側。用 3M 助黏劑 4298UV (3M Company, St. Paul, MN)將該薄膜-發泡體-薄膜構造之此側塗底漆，之後進行黏著劑層壓。複合發泡體之第二側具有第二非可剝離黏著劑，該第二非可剝離黏著劑沿測試樣本之整體寬度及長度黏著。將 3M DUAL LOCK 條帶背襯或 2 密耳 PET 薄膜黏附至第二側以用於剝離黏著力測試及包裝重量主張測試，

或將金屬化 PET 薄膜黏附至第二側以用於剪切測試。將經黏著劑塗佈之薄膜-發泡體-薄膜複合物之樣本模切成 1 in 寬 x 6 in 長的條帶(2.54 cm × 15.24 cm)以用於自塗漆乾牆進行剝離測試，或模切成 0.5 in × 0.5 in (1.27 cm × 1.27 cm)以用於剪切測試，或模切成 0.75 in × 0.75 in (1.91 cm × 1.91 cm)以用於包裝重量主張測試。

製備經表面改質之發煙二氧化矽

【0166】 向玻璃瓶中添加 250 g 的 Cab-O-Sperse 2017A (可購自 Cabot Corp., Alpharetta, GA, USA，為大約 17%固體二氧化矽於水中之分散液)。在磁性攪拌下，緩慢添加 250 g 的異丙醇。向此混合物中添加 10.29 g 的十六基三甲氧基矽烷 (可以 Silane 25013VP 購自 Wacker Chemical Corp., Adrian, MI, USA) 及 0.45 g 的甲基三甲氧基矽烷 (可以 Silane M1-Trimethoxy 購自 Wacker Chemical Corp., Adrian, MI, USA)。將瓶以蓋子緊密封，然後將組合之混合物在水浴中在 80 C 下加熱並攪動 24 小時。在冷卻至室溫之後，使用甲苯潤洗將內容物轉移至燒瓶中。在旋轉蒸發器上移除水及異丙醇，用額外的甲苯階段性地置換體積直到所得分散液係 16.5%固體於甲苯中。

實例 E1 至 E12 及比較例 CE1 至 CE4

聚矽氧聚脲嵌段共聚物壓敏性黏著劑配方

【0167】 將發煙二氧化矽 (AEROSIL R 812 S，購自 Evonik Corporation, Parsippany, NJ) 添加至配衡的 32 盎司廣口瓶中，並用甲

苯及 MQ 增黏劑樹脂（SR545，以於甲苯中之 30 wt%固體溶液供應，可購自 Momentive Performance Materials, Watertown, NY）稀釋。使所得混合物經受設定為高的漆料振盪機 15 分鐘，其產生黏稠的彩虹色分散液。接著將聚矽氧聚脲嵌段共聚物（於 65/35 甲苯/異丙醇中）之彈性溶液添加至廣口瓶中、密封，並藉由將廣口瓶放置在設定為大約 25 rpm 之滾輪上 18 小時來混合。聚矽氧聚脲嵌段共聚物(silicone polyurea block copolymer, SPU)與美國專利第 6,569,521 號中用於製備實例 28 之壓敏性黏著劑組成物的聚矽氧聚脲嵌段共聚物相同。黏著劑轉移膠帶及多層複合膠帶係如上所述製備。用於塗佈之壓敏性黏著劑配方及固體百分比係提供於表 1 中。壓敏性黏著劑之流變性質係提供於表 2 中。

表 1 黏著劑配方

實例	MQ 樹脂 (wt%)	發煙二氧化矽 (wt%)	SPU (wt%)	%固體
CE1	30	0	70	25
CE2	40	0	60	25
CE3	50	0	50	25
CE4	60	0	40	25
E1	30	3	67	21
E2	40	3	57	25
E3	50	3	47	25
E4	60	3	37	25
E5	30	6	64	20
E6	40	6	54	21
E7	50	6	44	21
E8	60	6	34	25
E9	30	9	61	19
E10	40	9	51	20
E11	50	9	41	20
E12	60	9	31	21

表 2.在 25℃ 下之流變性質

實例	儲存模數(Pa)	損耗模數(Pa)	Tan δ
CE1	122214	7508	0.06
CE2	114636	15588	0.14
CE3	143742	48697	0.34
E1	194905	14564	0.07
E2	196144	27712	0.14
E3	309366	97471	0.32
E5	277756	21302	0.08
E6	364205	50193	0.14
E7	478760	136762	0.29
E9	410910	37629	0.09
E10	472515	71331	0.15
E11	800345	239273	0.30

表 3. 90°角剝離黏著力

	實際平均負載之平均值(oz/in)				最大負載之平均值(oz/in)			
	SWBB				SWBB			
實例	1 小時	1 週	1 個月	3 個月	1 小時	1 週	1 個月	3 個月
CE1	22.85	21.10	18.33	21.35	45.60	56.51	56.72	49.55
CE2	22.37	23.09	19.52	18.75	54.76	59.98	62.25	59.95
CE3	21.18	22.50	19.81	18.91	47.30	60.07	60.99	57.76
CE4	27.43	33.74	30.90	23.73	37.74	42.52	50.55	46.87
E1	23.53	35.06	20.65	20.83	36.53	42.18	29.69	42.06
E2	22.27	21.835	20.66	24.34	40.82	49.59	48.86	28.26
E3	22.74	29.20	22.30	24.47	38.56	46.95	41.82	35.31
E4	8.18	10.20	11.40	12.87	14.76	12.80	15.68	17.21
E5	16.13	19.64	16.84	17.36	18.79	23.51	20.56	22.03
E6	14.84	19.51	19.45	14.65	17.63	26.26	24.61	21.32
E7	16.03	16.59	14.91	15.46	24.01	21.40	21.56	21.46
E8	2.77	3.25	5.08	5.37	3.94	4.63	9.14	6.625
E9	10.37	10.73	10.78	10.57	12.65	17.04	16.02	15.19
E10	8.32	9.09	9.77	8.20	10.93	12.80	15.91	13.52
E11	7.63	10.71	8.17	7.78	11.04	16.21	11.35	10.45
E12	0.30	0.14	0.14	1.36	0.71	0.43	0.81	2.62

表 4.損傷代碼之平均值

損傷代碼之平均值	
	SWBB

實例	1 小時	1 週	1 個月	3 個月
CE1	5	5	5	5
CE2	5	5	5	5
CE3	5	5	5	5
CE4	-1	2	3.5	5
E1	5	2	2.5	5
E2	2	5	5	0
E3	5	4.5	5	5
E4	-1	0	-0.5	0
E5	0	0	0	0
E6	0	0.5	0	0
E7	0.5	0	0	0
E8	0	0	0	0
E9	0	0	0	0
E10	0	0	0	0
E11	0	0	0	0
E12	0	0	0	0

* 負的損傷代碼係 2-接合失效之表示，即係黏著劑與背襯之間的失效。

表 5. 90°角剝離黏著力

	實際平均負載之平均值(oz/in)			實際最大負載之平均值(oz/in)		
	玻璃			玻璃		
實例	1 小時	1 週	1 個月	1 小時	1 週	1 個月
CE1	9.37	23.61	58.99	10.69	27.19	77.60
CE2	16.31	40.87	51.88	18.47	48.48	64.82
CE3	43.91	45.76	56.40	48.28	56.74	63.71
CE4	92.66	71.72	89.48	112.90	81.74	96.59
E1	8.40	33.52	36.60	9.380	39.54	45.89
E2	20.64	28.34	32.78	25.44	34.48	38.47
E3	24.03	33.14	34.53	25.71	35.35	36.66
E4	71.74	99.43	114.18	98.68	116.85	132.64
E5	9.65	28.69	34.36	11.22	34.17	39.32
E6	13.37	21.19	25.60	21.67	26.33	30.54
E7	17.96	22.04	24.96	21.37	27.63	29.97
E8	24.66	18.70	29.15	33.81	49.53	47.70
E9	8.08	21.33	22.62	11.97	25.13	27.81
E10	9.83	16.23	14.70	13.15	20.39	23.82
E11	8.00	14.88	18.28	14.96	23.47	29.06
E12	9.43	18.40	23.04	19.97	26.33	34.16

表 6.剪切強度

	剪切保持時間（分鐘）	剪切保持時間（分鐘）
--	------------	------------

	6.6 lbs/in ²			8.8 lbs/in ²		
實例	FEN	玻璃	SWBB	FEN	玻璃	SWBB
CE1	>80000	NT	>80000	>47000	>60500	>70000
CE2	>80000	NT	>80000	>70600	>60500	>70000
CE3	>80000	NT	>80,000	>70600	>60500	>70000
CE4	>80000	NT	>80000	2800	>60500	6459
E1	>80000	NT	>80000	>70600	>60500	>70000
E2	>80000	NT	>80000	>70600	>60500	>70000
E3	>80000	NT	>80000	>70600	>60500	>70000
E4	>80000	NT	>80000	16000	>60500	15,780
E5	>80000	NT	>80000	>70600	>60500	>70000
E6	>80000	NT	>80000	>70600	>60500	>70000
E7	>80000	NT	>80000	>60500	>60500	>70000
E8	649	NT	>80000	98	>60500	282
E9	>80000	NT	>80000	>70600	>60500	>70000
E10	>80000	NT	>80000	>70600	>60500	>70000
E11	>80000	NT	>80000	47000	>60500	>70000
E12	1	NT	350	<1	>60500	6

NT =未測試

表 7.剪切強度(72°F/75%RH)

	剪切保持時間（天）
實例	FEN
CE1	1
CE2	1
CE3	14
CE4	1
E1	1
E2	11
E3	13
E4	9
E5	2.5
E6	1
E7	15
E8	1
E9	2.5
E10	1
E11	18.5
E12	1

表 8.包裝重量主張（淋浴室）

實例	剪切保持時間（天）
CE1	NT
CE2	18

CE3	0
CE4	NT
E1	NT
E2	0
E3	18
E4	NT
E5	NT
E6	0
E7	18
E8	NT
E9	NT
E10	12
E11	18
E12	NT
CE5*	18

* CE5 包括 US 6,569,521 中實例 28 之壓敏性黏著劑組成物。

表 9.剪切強度（DUAL LOCK 構造）

實例	剪切保持時間（分鐘） 8.8 lbs/in ²	
	CTH	72°F/75%RH
CE1	15833	NT
CE2	NT	NT
CE3	34773	30240
CE4	30912	NT
E1	10542	NT
E2	31866	10944
E3	23356	30240
E4	29471	NT
E5	22655	NT
E6	12447	1440
E7	20195	30240
E8	15815	NT
E9	31625	NT
E10	26616	10944
E11	32388	13968
E12	16	NT

表 10.襯墊剝離離型

實例	襯墊剝離離型（克/吋）	
	鬆	緊
CE1	1.3	272.0
CE2	1.3	503.7
CE3	NT	NT

CE4	2.7	65.3
E1	1.3	69.0
E2	NT	NT
E3	1.3	174.7
E4	0.7	29.0
E5	1.0	40.7
E6	1.0	51.7
E7	1.0	78.0
E8	1.7	29.0
E9	1.0	30.0

實例 E13 至 E22

【0168】 實例 E13 至 E-22 的壓敏性黏著劑配方係依循針對實例 E1 至 E12 所述之一般程序製備。黏著劑轉移膠帶及多層複合膠帶係如上所述製備。用於塗佈之壓敏性黏著劑配方及固體百分比係提供於表 11 中。壓敏性黏著劑之流變性質係提供於表 12 中。

表 11.黏著劑配方

實例	MQ 樹脂 (wt%)	發煙二氧化矽 (wt%)	SPU (wt%)	%固體
E13	40	12	48	21
E14	45	12	43	21
E15	50	12	38	21
E16	40	16	44	20
E17	45	16	39	21
E18	50	16	34	20
E19	40	20	40	20
E20	45	20	35	20
E21	50	20	30	21
E22	45	12	43	19

表 12.在 25℃ 下之流變性質

實例	儲存模數(Pa)	損耗模數(Pa)	Tan δ
E13	590369	89635	0.15
E14	737319	143930	0.20
E15	943647	256667	0.27

實例	儲存模數(Pa)	損耗模數(Pa)	Tan δ
E17	1409980	363340	0.26
E18	2040490	702778	0.34
E20	2622320	845004	0.32
E21	3478700	1459050	0.42
E22	706144	127662	0.18

表 13. 90°角剝離黏著力

	實際平均負載之平均值(oz/in)					
	SWBB			CS		
實例	1 小時	1 週	1 個月	1 小時	1 週	1 個月
E13	5.10	6.65	6.65	6.64	8.03	9.20
E14	4.80	4.96	5.76	6.94	8.50	9.30
E15	1.72	3.18	5.11	6.68	7.38	8.43
E16	1.16	1.43	2.89	4.02	4.87	6.71
E17	1.16	0.97	1.32	3.91	5.54	6.59
E18	0.23	0.48	0.70	3.88	4.61	6.21
E19	0.15	0.20	0.360	2.62	4.16	5.12
E20	0	0.38	0.27	2.16	3.02	4.39
E21	0	0.12	0.04	1.73	2.41	2.28
E22	4.17	5.37	5.21	5.30	6.96	7.07

表 14. 90°角剝離黏著力

	實際平均負載之平均值(oz/in)		
	SWBB		
	1 小時的留置時間		
實例	1 in/min	12 in/min	90 in/min
E13	4.87	5.34	5.92
E14	3.46	4.21	5.33
E15	2.67	3.02	3.48
E16	1.06	1.93	1.20
E17	1.21	1.87	1.74
E18	1.53	1.17	1.43
E19	0.85	1.26	0.86
E20	0.75	0.85	0.48
E21	0.59	0.82	0.84
E22	1.65	3.90	3.91

表 15.剪切強度

實例	剪切保持時間（分鐘） 8.8 lbs/in ²	
	FEN	玻璃
E13	>38000	>38000
E14	18319	>38000
E15	>38000	>38000
E16	399	>38000
E17	144	>38000
E18	0	>38000
E19	0	>38000
E20	0	445
E21	0.3	0.6
E22	>29990	>38000

表 16.剪切強度（DUAL LOCK 構造，72°F/75%RH）

實例	剪切保持時間（天） 8.8 lbs/in ²	
E13	14.3	
E14	7.7	
E15	9.7	
E16	NT	
E17	NT	
E18	NT	
E19	NT	
E20	NT	
E21	NT	
E22	NT	

實例 E23 至 E26

【0169】 實例 E23 至 E26 的壓敏性黏著劑配方係依循針對實例 E1 至 E12 所述之一般程序製備，除了 CABOSIL TS-382（可購自 Cabot Corporation, Boston, MA）係用於實例 E24 及 E26 之發煙二氧化矽，以代替 AEROSIL R 812 S。黏著劑轉移膠帶及多層複合膠帶係

如上所述製備。用於塗佈之壓敏性黏著劑配方及固體百分比係提供於表 17 中。壓敏性黏著劑之流變性質係提供於表 18 中。

表 17.黏著劑配方

實例	MQ 樹脂 (wt%)	發煙二氧化矽 (wt%)	SPU (wt%)	%固體
E23	50	9	41	24
E24	50	9	41	24
E25	50	12	38	24
E26	50	12	38	24

表 18.在 25℃ 下之流變性質

實例	儲存模數(Pa)	損耗模數(Pa)	Tan δ
E23	471518	136856	0.29
E24	447203	106226	0.22
E25	923433	278735	0.30
E26	651757	175510	0.27

表 19. 90°角剝離黏著力（用 DUAL LOCK 條帶背襯）

	實際平均負載之平均值(oz/in)				最大負載之平均值(oz/in)			
	SWBB				SWBB			
實例	1 小時	1 週	1 個月	3 個月	1 小時	1 週	1 個月	3 個月
E23	3.09	4.63	4.07	4.68	5.5	7.01	8.36	5.97
E24	2.27	3.18	3.02	3.25	4.22	4.33	4.81	4.63
E25	1.14	1.90	1.60	1.28	1.51	2.70	2.20	1.83
E26	0.68	1.18	0.88	1.2	0.96	1.62	1.33	1.85

表 20.剪切強度(CTH)

	剪切保持時間（分鐘） 8.8 lbs/in ²
實例	FEN
E23	>25000
E24	21400
E25	9520
E26	18817

實例 E27 至 E30

【0170】 實例 E27 至 E30 的壓敏性黏著劑配方係依循針對實例 E1 至 E12 所述之一般程序製備，除了不使用 AEROSIL R 812S 之外，所使用之二氧化矽係如上所述製備的經表面改質之二氧化矽奈米粒子。黏著劑轉移膠帶及多層複合膠帶係如上所述製備。用於塗佈之壓敏性黏著劑配方及固體百分比係提供於表 21 中。壓敏性黏著劑之流變性質係提供於表 22 中。

表 21.黏著劑配方

實例	MQ 樹脂 (wt%)	二氧化矽 (wt%)	SPU (wt%)	%固體
E27	40	4	56	28
E28	40	12	48	28
E29	50	4	46	28
E30	50	12	38	28

表 22.在 25°C 下之流變性質

實例	儲存模數(Pa)	損耗模數(Pa)	Tan δ
E27	147737	19254	0.130327
E28	305967	66041	0.215842
E29	186283	70025	0.375909
E30	685856	354706	0.517172

表 23. 90°角剝離黏著力（用 DUAL LOCK 背襯）

實例	實際最大負載之平均值(oz/in)			損傷代碼平均值		
	CS			CS		
	1 小時	1 週	1 個月	1 小時	1 週	1 個月
	12 in/min					
E27	43.3	NT	NT	5	NT	NT
E28	47.93	NT	NT	5	NT	NT
E29	56.24	NT	NT	5	NT	NT
E30	37.93	NT	NT	5	NT	NT
	90 in/min					
E27	52.55	NT	NT	5	NT	NT

E28	49.16	NT	NT	5	NT	NT
E29	56.25	NT	NT	5	NT	NT
E30	57.92	NT	NT	5	NT	NT

表 24.剪切強度

	剪切保持時間（分鐘） 8.8 lbs/in ²
實例	FEN
E27	>61000
E28	>61000
E29	>61000
E30	>61000

實例 E31 至 E46

【0171】 實例 E31 至 E-46 的壓敏性黏著劑配方係依循針對實例 E1 至 E12 所述之一般程序製備。黏著劑轉移膠帶及多層複合膠帶係如上所述製備。用於塗佈之壓敏性黏著劑配方及固體百分比係提供於表 25 中。壓敏性黏著劑之流變性質係提供於表 26 中。

表 25.黏著劑配方

實例	MQ 樹脂 (wt%)	發煙二氧化矽 (wt%)	SPU (wt%)	%固體
E31	37	7	56	30
E32	37	9	54	30
E33	37	11	52	30
E34	37	13	50	30
E35	39	7	54	30
E36	39	9	52	30
E37	39	11	50	30
E38	39	13	48	30
E39	41	7	52	30
E40	41	9	50	30
E41	41	11	48	30
E42	41	13	46	30
E43	43	7	50	30
E44	43	9	48	30
E45	43	11	46	30

實例	MQ 樹脂 (wt%)	發煙二氧化矽 (wt%)	SPU (wt%)	%固體
E46	43	13	44	30

表 26.在 25℃ 下之流變性質

實例	儲存模數(Pa)	損耗模數(Pa)	Tan δ
E31	197014	22874	0.12
E32	330112	42862	0.13
E33	473480	70505	0.15
E34	450401	66592	0.15
E35	221675	25031	0.11
E36	291325	40336	0.14
E37	371763	59676	0.16
E38	488377	89349	0.18
E39	262777	35091	0.13
E40	327394	50490	0.15
E41	412718	69240	0.17
E42	546231	121311	0.22
E43	281444	46808	0.17
E44	359677	62991	0.18
E45	474035	94089	0.20
E46	635397	147804	0.23

表 27. 90°角剝離黏著力（用 DUAL LOCK 背襯）

	實際最大負載之平均值(oz/in)	損傷代碼平均值
	SWBB	
	1 小時的留置時間	
實例	12 in/min	
E31	35.10	5
E32	28.79	4
E33	16.13	0
E34	21.87	2
E35	30.88	5
E36	30.97	4
E37	27.65	2
E38	19.17	0
E39	37.39	5
E40	29.93	4.5
E41	30.60	3.5
E42	16.84	0.5
E43	37.29	5
E44	27.39	2.5
E45	16.28	0
E46	12.59	0

	實際最大負載之平均值(oz/in)	損傷代碼平均值
	SWBB	
	1 小時的留置時間	
實例	12 in/min	
	90 in/min	
E31	39.23	2.5
E32	34.42	3
E33	30.50	3.5
E34	17.49	0
E35	42.14	4.5
E36	39.13	3
E37	24.63	2.5
E38	19.10	1
E39	37.10	4
E40	23.54	0
E41	28.68	2
E42	36.92	4.5
E43	38.89	4.5
E44	27.22	0.5
E45	27.83	2
E46	37.05	2.5

表 28.剪切強度

	剪切保持時間（分鐘） 8.8 lbs/in ²
實例	FEN
E31	>97000
E32	10700
E33	>104900
E34	>104900
E35	>104900
E36	>104900
E37	>104900
E38	>104900
E39	>104900
E40	>104900
E41	>104900
E42	>104900
E43	>104900
E44	>104900
E45	>104900
E46	>104900

實例 E47 至 E55 及比較例 CE6 至 CE8

聚矽氧聚二矽氧烷聚乙二醯胺嵌段共聚物壓敏性黏著劑配方

【0172】 將發煙二氧化矽（AEROSIL R 812 S，購自 Evonik Corporation, Parsippany, NJ）添加至配衡的 32 盎司廣口瓶中，並用甲苯及 MQ 增黏劑樹脂（SR545，可購自 Momentive Performance Materials, Watertown, NY）稀釋。使所得混合物經受設定為高的漆料振盪機 15 分鐘，其產生黏稠的彩虹色分散液。接著將聚二矽氧烷聚乙二醯胺嵌段共聚物（於 77/23 乙酸乙酯/異丙醇中）之彈性溶液添加至廣口瓶中、密封，並藉由將廣口瓶放置在設定為大約 25 rpm 之滾輪上 18 小時來混合。所使用之聚二矽氧烷聚乙二醯胺嵌段共聚物(PDMS I) 與美國專利第 8,765,881 號中實例 12 之壓敏性黏著劑組成物所使用者相同。實例 12 係關於 10,174 g/mol 之胺當量或約 20,000 g/mol 之分子量。黏著劑轉移膠帶及多層複合膠帶係如上所述製備。用於塗佈之壓敏性黏著劑配方及固體百分比係提供於表 29 中。

表 29.黏著劑配方

實例	MQ 樹脂 (wt%)	發煙二氧化矽 (wt%)	PDMS I (wt%)	%固體
CE6	30	0	70	28.03
CE7	45	0	55	28.00
CE8	60	0	40	28.06
E47	45	10	45	28.00
E48	45	10	45	28.07
E49	45	10	45	28.02
E50	45	10	45	28.37
E51	60	10	30	28.05
E52	30	10	60	28.23
E53	30	20	50	27.26
E54	60	20	20	28.20
E55	45	20	35	28.12

表 30. 90°角剝離黏著力

	實際平均負載之平 均值(oz/in)	實際最大負載之平 均值(oz/in)	損傷代碼平均值
	1 小時的留置時間		
實例	90 in/min		
CE6	29.93	34.20	0
CE7	81.31	88.59	2
CE8	8.11	63.09	1.5
E47	9.36	16.65	0
E48	6.36	18.08	0
E49	7.24	21.51	0
E50	10.07	14.86	0
E51	NT*	NT*	NT*
E52	14.47	21.59	0
E53	7.51	15.52	0
E54	NT*	NT*	NT*
E55	0.44	6.73	0

* E51 及 E54 溶液無法適當地塗佈，所以沒有測試 PSA 的 90°角剝離黏著力、
剪切強度、或包裝重量主張。

表 31.剪切強度(CTH)

	剪切保持時間（分鐘） 8.8 lbs/in ²	
實例	FEN	玻璃
CE6	12	>58900
CE7	>60000	>58900
CE8	6027	>58900
E47	>60000	>58900
E48	610	>58900
E49	>60000	>58900
E50	>60000	>58900
E51	NT	NT
E52	.60000	>58900
E53	21516	>58900
E54	NT	NT
E55	2	>58900

表 32.包裝重量主張（淋浴室）

實例	剪切保持時間（天）
CE6	3
CE7	21
CE8	21
E47	21
E48	21
E49	21
E50	21
E51	NT
E52	12
E53	12
E54	NT
E55	21

實例 E56 至 E61 及比較例 CE9 至 CE11

加成固化型聚矽氧壓敏性黏著劑配方

【0173】 在第一步驟中，將二氧化矽粉末個別添加至甲苯中以製作二氧化矽儲備溶液。在將二氧化矽添加至甲苯之後，將混合物置於具有中等強度之振盪機上並振盪 10 分鐘。隨後將樣本置於滾輪上進行混合並留在那直到下一個步驟要使用其為止。在下一個步驟中，基於配方秤取適量的 0.2 重量分率 PDMS (PDMS II)溶液（Wacker 948，以於甲苯中之 30 wt%固體溶液供應，可購自 Wacker Chemie AG, Germany），並將其添加至 8 oz 廣口瓶中。然後將 MQ 增黏劑樹脂（SR545，以於甲苯中之 30 wt%固體溶液供應，可購自 Momentive Performance Materials, Watertown, NY）適量添加至 PDMS 溶液中。然後將二氧化矽儲備溶液添加至 PDMS/MQ 樹脂混合物中。最後，將交聯劑（SYL-OFF 7678 Crosslinker，可購自 Dow Chemical Company, Midland, MI）適量（基於氫化物對乙烯基之比率為 6）添加至溶液中，

且將溶液置於滾輪上進行混合並留在滾輪上整夜以達到適當的混合。

就在塗佈黏著劑之前，將 40 ppm 的鉑催化劑（鉑-二乙烯基四甲基二矽氧烷錯合物，可購自 Gelest, Morrisville, PA）添加至溶液中。在塗佈之前將溶液置於滾輪上混合 10 分鐘。黏著劑轉移膠帶及多層複合膠帶係如上所述製備。壓敏性黏著劑配方係提供於表 33 中。

表 33.黏著劑配方

	A	B	C
實例	PDMS II wtf (%)	MQ 樹脂 wtf (%)	二氧化矽 Phr/100
CE9	0.55	0.45	0
CE10	0.50	0.50	0
CE11	0.45	0.55	0
56	0.55	0.45	0.05
57	0.50	0.50	0.05
58	0.45	0.55	0.05
59	0.55	0.45	0.10
60	0.50	0.50	0.10
61	0.45	0.55	0.10

A+B = 100 份；C 為外加的份，基於 100 份的 A+B

表 34. 90°角剝離黏著力

	實際平均負載之平均值(oz/in)			實際最大負載之平均值(oz/in)		
SWBB						
實例	1 小時	1 週	1 個月	1 小時	1 週	1 個月
CE9	25.6	29.21	35.26	33.89	47.86	52.52
CE10	21.97	22.37	22.54	43.82	46.00	64.39
CE11	22.59	19.51	22.97	41.68	49.60	55.97
56	30.14	28.91	38.94	36.84	33.59	43.44
57	25.43	22.74	24.57	37.81	34.87	55.77
58	22.44	22.21	26.08	50.86	38.50	43.92
59	18.48	20.82	22.83	23.17	26.67	27.21
60	25.45	25.565	32.24	31.74	37.86	36.52
61	25.70	33.90	36.22	33.05	43.37	42.59
玻璃						
實例	1 小時	1 週	1 個月	1 小時	1 週	1 個月

	實際平均負載之平均值(oz/in)			實際最大負載之平均值(oz/in)		
CE9	22.90	26.06	27.48	30.55	30.88	30.42
CE10	28.12	32.36	38.89	33.10	43.97	57.23
CE11	37.12	40.33	53.55	44.205	48.67	66.34
56	19.58	23.27	24.00	25.02	32.16	28.65
57	24.91	33.31	41.72	29.35	40.76	53.14
58	35.63	38.32	46.93	43.98	44.53	53.74
59	17.48	19.90	24.43	19.12	25.98	34.3 8
60	23.99	28.55	44.73	29.74	38.00	52.57
61	37.39	48.62	39.82	43.84	62.44	46.95

表 35.損傷代碼之平均值

損傷代碼之平均值			
SWBB			
實例	1 小時	1 週	1 個月
CE9	4.5	5	5
CE10	5	5	5
CE11	5	5	5
56	2.5	0	2
57	4.5	5	5
58	5	5	5
59	0	0	0
60	0	4.5	-0.5
61	3.5	2	2
玻璃			
CE9	0	0	0
CE10	0	0	0
CE11	0	0	0
56	0	0	0
57	0	0	0
58	0	0	0
59	0	0	0
60	0	0	-1
61	-0.5	-1	-1

* 負的損傷代碼係 2-接合失效之表示，即係黏著劑與背襯之間的失效。

實施例

【0174】

- 1. 一種黏著劑組成物，其包含：

- (a) 聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺共聚物、矽酸鹽增黏樹脂、及發煙二氧化矽，該矽酸鹽增黏樹脂之量係介於約 10 wt%與約 70 wt%之間，該發煙二氧化矽係介於約 0.1 wt%與約 20 wt%之間；
 - (b) 聚矽氧聚脲嵌段共聚物、矽酸鹽增黏樹脂、及發煙二氧化矽，該矽酸鹽增黏樹脂之量係介於約 10 wt%與約 70 wt%之間，該發煙二氧化矽之量係介於約 0.1 wt%與約 20 wt%之間；或
 - (c) 加成固化型聚矽氧、矽酸鹽增黏樹脂、及發煙二氧化矽，該矽酸鹽增黏樹脂之量係介於約 10 wt%與約 70 wt%之間，該發煙二氧化矽之量係介於約 0.1 wt%與約 20 wt%之間。
- 2. 如實施例 1 之黏著劑組成物，其中該黏著劑組成物包含聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺共聚物、矽酸鹽增黏樹脂、及發煙二氧化矽，該矽酸鹽增黏樹脂之量係介於約 10 wt%與約 70 wt%之間，該發煙二氧化矽係介於約 0.1 wt%與約 20 wt%之間。
 - 3. 如實施例 1 之黏著劑組成物，其中該黏著劑組成物包含聚矽氧聚脲嵌段共聚物、矽酸鹽增黏樹脂、及發煙二氧化矽，該矽酸鹽增黏樹脂之量係介於約 10 wt%與約 70 wt%之間，該發煙二氧化矽之量係介於約 0.1 wt%與約 20 wt%之間；
 - 4. 如實施例 1 之黏著劑組成物，其中該黏著劑組成物包含加成固化型聚矽氧、矽酸鹽增黏樹脂、及發煙二氧化矽，該矽酸

鹽增黏樹脂之量係介於約 10 wt%與約 70 wt%之間，該發煙二氧化矽之量係介於約 0.1 wt%與約 20 wt%之間。

5. 如實施例 1 至 4 之黏著劑組成物，其中該黏著劑組成物係壓敏性黏著劑。
6. 如實施例 1 至 4 之黏著劑組成物，其中該黏著劑組成物係熱活化黏著劑。
7. 如實施例 1 至 6 之黏著劑組成物，其中該矽酸鹽增黏樹脂係 MQ 矽酸鹽增黏樹脂。
8. 如前述實施例中任一者之黏著劑組成物，其中基於該黏著劑組成物之重量，該增黏劑之存在量係介於約 20 重量百分比與約 60 重量百分比之間。
9. 如實施例 8 之黏著劑組成物，其中基於該黏著劑組成物之重量，該增黏劑之存在量係介於約 40 重量百分比與約 60 重量百分比之間。
10. 如前述實施例中任一者之黏著劑組成物，其中基於該黏著劑組成物之重量，該發煙二氧化矽之存在量係介於約 1 重量百分比與約 15 重量百分比之間。
11. 如實施例 10 之黏著劑組成物，其中基於該黏著劑組成物之重量，該發煙二氧化矽之存在量係介於約 2 重量百分比與約 10 重量百分比之間。
12. 一種物品，其包含：基材；及黏著劑層，其相鄰於該基材之至少一個表面，該黏著劑層包含以下中之至少一者：

- (a) 聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺共聚物、矽酸鹽增黏樹脂、及發煙二氧化矽，該矽酸鹽增黏樹脂之量係介於約 10 wt%與約 70 wt%之間，該發煙二氧化矽係介於約 0.1 wt%與約 20 wt%之間；
 - (b) 聚矽氧聚脲嵌段共聚物、矽酸鹽增黏樹脂、及發煙二氧化矽，該矽酸鹽增黏樹脂之量係介於約 10 wt%與約 70 wt%之間，該發煙二氧化矽之量係介於約 0.1 wt%與約 20 wt%之間；或
 - (c) 加成固化型聚矽氧、矽酸鹽增黏樹脂、及發煙二氧化矽，該矽酸鹽增黏樹脂之量係介於約 10 wt%與約 70 wt%之間，該發煙二氧化矽之量係介於約 0.1 wt%與約 20 wt%之間。
13. 如實施例 12 之物品，其中該黏著劑層包含聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺共聚物、矽酸鹽增黏樹脂、及發煙二氧化矽，該矽酸鹽增黏樹脂之量係介於約 10 wt%與約 70 wt%之間，該發煙二氧化矽係介於約 0.1 wt%與約 20 wt%之間。
14. 如實施例 12 之物品，其中該黏著劑層包含聚矽氧聚脲嵌段共聚物、矽酸鹽增黏樹脂、及發煙二氧化矽，該矽酸鹽增黏樹脂之量係介於約 10 wt%與約 70 wt%之間，該發煙二氧化矽之量係介於約 0.1 wt%與約 20 wt%之間；
15. 如實施例 12 之物品，其中該黏著劑組成物包含加成固化型聚矽氧、矽酸鹽增黏樹脂、及發煙二氧化矽，該矽酸鹽增黏樹

脂之量係介於約 10 wt%與約 70 wt%之間，該發煙二氧化矽之量係介於約 0.1 wt%與約 20 wt%之間。

16. 如實施例 12 至 15 之物品，其中該黏著劑層係熱活化黏著劑。
17. 如實施例 12 至 15 之物品，其中該黏著劑層係壓敏性黏著劑。
18. 如實施例 12 至 15 之物品，其中該矽酸鹽增黏樹脂包含 MQ 矽酸鹽增黏樹脂。
19. 如前述實施例中任一者之物品，其中基於該黏著劑組成物之重量，該增黏劑之存在量係介於約 30 重量百分比與約 60 重量百分比之間。
20. 如實施例 18 之物品，其中基於該黏著劑組成物之重量，該增黏劑之存在量係介於約 40 重量百分比與約 60 重量百分比之間。
21. 如前述實施例中任一者之物品，其中基於該黏著劑組成物之重量，該發煙二氧化矽之存在量係介於約 2 重量百分比與約 10 重量百分比之間。
22. 如實施例 21 之物品，其中基於該黏著劑組成物之重量，該發煙二氧化矽之存在量係介於約 3 重量百分比與約 9 重量百分比之間。
23. 如實施例 11 至 22 之物品，其具有介於約 0.5 oz/in 與約 120 oz/in 之間的剝離黏著力、及至少約 1500 分鐘之剪切保持。
24. 如實施例 11 至 23 之物品，其具有至少約 30,000 分鐘之靜態剪切。

25. 如實施例 24 之物品，其具有至少約 50,000 分鐘之靜態剪切。
26. 如實施例 11 至 23 之物品，且其進一步包含與該黏著劑層之表面接觸的離型襯墊。
27. 如實施例 24 之物品，其中該黏著劑層對該離型襯墊之剝離黏著力係不大於 100 oz/in。
28. 如實施例 24 之物品，其中該黏著劑層對該離型襯墊之剝離黏著力係不大於 50 oz/in。
29. 如實施例 24 至 28 之物品，其中該發煙二氧化矽具有至少約 200 奈米且不大於約 20 微米之平均粒徑。
30. 如實施例 29 之物品，其中該發煙二氧化矽具有至少約 1 微米且不大於約 15 微米之平均粒徑。
31. 一種製備黏著劑物品之方法，該方法包含：
提供如實施例 1 至 11 中任一者之黏著劑組成物；及
施加該黏著劑組成物至基材之表面。

【0175】 由端點表述的所有數字範圍旨在包括在該範圍之內包含的所有數字（即，範圍 1 至 10 包括例如 1、1.5、3.33、及 10）。

【0176】 本說明書及實施例中之用語「第一(first)」、「第二(second)」、「第三(third)」及類似者係用於區分相似的元件，而不一定係用於描述次序(sequential)或時序(chronological)之順序。應了解到，如此使用的用語在適當的情況下係可互換的，且本文中所描述的本發明實施例係能夠以非在本文所描述或繪示的其他次序操作。

【0177】 此外，本說明書及實施例中之用語「頂部(top)」、「底部(bottom)」、「上方(over)」、「下方(under)」及類似者係用於描述性用途，而不一定係用於描述相對位置。應了解到，如此使用的用語在適當的情況下係可互換的，且本文中所描述的本發明實施例係能夠以非在本文所描述或繪示的其他定向操作。

【0178】 本文中所提及之所有參考之全文係以引用方式併入。

【0179】 應可理解連接器系統可具有許多不同的特性，該等特性使其特別適用於特定應用或將特定種類的物體連接在一起。因此，根據本發明，可以使用任意此類連接器系統，但能基於特別適用於一特定應用或將特定種類物體連接在一起的特性而對有利地選出所選之連接器系統。

【符號說明】

申請專利範圍

1. 一種壓敏性或熱活化黏著劑組成物，其包含：
 - (d) 聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺共聚物、矽酸鹽增黏樹脂、及發煙二氧化矽，該矽酸鹽增黏樹脂之量係介於約10 wt%與約70 wt%之間，該發煙二氧化矽係介於約0.1 wt%與約20 wt%之間；
 - (e) 聚矽氧聚脲嵌段共聚物、矽酸鹽增黏樹脂、及發煙二氧化矽，該矽酸鹽增黏樹脂之量係介於約10 wt%與約70 wt%之間，該發煙二氧化矽之量係介於約0.1 wt%與約20 wt%之間；或
 - (f) 加成固化型聚矽氧、矽酸鹽增黏樹脂、及發煙二氧化矽，該矽酸鹽增黏樹脂之量係介於約10 wt%與約70 wt%之間，該發煙二氧化矽之量係介於約0.1 wt%與約20 wt%之間。
2. 如請求項1之黏著劑組成物，其中該黏著劑組成物包含聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺共聚物、矽酸鹽增黏樹脂、及發煙二氧化矽，該矽酸鹽增黏樹脂之量係介於約10 wt%與約70 wt%之間，該發煙二氧化矽係介於約0.1 wt%與約20 wt%之間。
3. 如請求項1之黏著劑組成物，其中該黏著劑組成物包含聚矽氧聚脲嵌段共聚物、矽酸鹽增黏樹脂、及發煙二氧化矽，該矽酸鹽增黏樹脂之量係介於約10 wt%與約70 wt%之間，該發煙二氧化矽之量係介於約0.1 wt%與約20 wt%之間。
4. 如請求項1至3之黏著劑組成物，其中該矽酸鹽增黏樹脂係MQ矽酸鹽增黏樹脂。
5. 如前述請求項中任一項之黏著劑組成物，其中基於該黏著劑組成物之重量，該增黏劑之存在量係介於約20重量百分比與約60重量百分比之間。
6. 如請求項5之黏著劑組成物，其中基於該黏著劑組成物之重量，

該增黏劑之存在量係介於約40重量百分比與約60重量百分比之間。

7. 如前述請求項中任一項之黏著劑組成物，其中基於該黏著劑組成物之重量，該發煙二氧化矽之存在量係介於約2重量百分比與約12重量百分比之間。

8. 如請求項1至6之黏著劑組成物，其中基於該黏著劑組成物之重量，該發煙二氧化矽之存在量係介於約3重量百分比與約9重量百分比之間。

9. 一種物品，其包含：

基材；及

黏著劑層，其相鄰於該基材之至少一個表面，該黏著劑層包含以下中之至少一者：

(d) 聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺共聚物、矽酸鹽增黏樹脂、及發煙二氧化矽，該矽酸鹽增黏樹脂之量係介於約10 wt%與約70 wt%之間，該發煙二氧化矽係介於約0.1 wt%與約20 wt%之間；

(e) 聚矽氧聚脲嵌段共聚物、矽酸鹽增黏樹脂、及發煙二氧化矽，該矽酸鹽增黏樹脂之量係介於約10 wt%與約70 wt%之間，該發煙二氧化矽之量係介於約0.1 wt%與約20 wt%之間；或

(f) 加成固化型聚矽氧、矽酸鹽增黏樹脂、及發煙二氧化矽，該矽酸鹽增黏樹脂之量係介於約10 wt%與約70 wt%之間，該發煙二氧化矽之量係介於約0.1 wt%與約20 wt%之間。

10. 如請求項9之物品，其中該黏著劑層包含聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺共聚物、矽酸鹽增黏樹脂、及發煙二氧化矽，該矽酸鹽增

黏樹脂之量係介於約10 wt%與約70 wt%之間，該發煙二氧化矽係介於約0.1 wt%與約20 wt%之間。

11. 如請求項9之物品，其中該黏著劑層包含聚矽氧聚脲嵌段共聚物、矽酸鹽增黏樹脂、及發煙二氧化矽，該矽酸鹽增黏樹脂之量係介於約10 wt%與約70 wt%之間，該發煙二氧化矽之量係介於約0.1 wt%與約20 wt%之間。
12. 如請求項9至11之物品，其中該矽酸鹽增黏樹脂包含MQ矽酸鹽增黏樹脂。
13. 如請求項9或12之物品，其中基於該黏著劑組成物之重量，該增黏劑之存在量係介於約40重量百分比與約60重量百分比之間。
14. 如前述請求項中任一項之物品，其中基於該黏著劑組成物之重量，該發煙二氧化矽之存在量係介於約2重量百分比與約15重量百分比之間。
15. 如請求項14之物品，其中基於該黏著劑組成物之重量，該發煙二氧化矽之存在量係介於約3重量百分比與約9重量百分比之間。
16. 如請求項9至15之物品，其具有介於約0.5 oz/in與約120 oz/in之間的剝離黏著力、及至少約1500分鐘之剪切保持。
17. 如請求項9至16之物品，其具有至少約30,000分鐘之靜態剪切。
18. 如請求項9至17之物品，且其進一步包含與該黏著劑層之表面接觸的離型襯墊，且其中該黏著劑層對該離型襯墊之剝離黏著力係不大於100 oz/in。
19. 如請求項18之物品，其中該黏著劑層對該離型襯墊之剝離黏著力係不大於50 oz/in。
20. 如請求項9至19之物品，其中該發煙二氧化矽具有至少約1微米且不大於約15微米之平均粒徑。