

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第6991938号

(P6991938)

(45)発行日 令和4年1月13日(2022.1.13)

(24)登録日 令和3年12月10日(2021.12.10)

(51)国際特許分類

F I

A 6 1 K 9/70 (2006.01)

A 6 1 K 9/70 4 0 1

C 0 9 J 183/06 (2006.01)

C 0 9 J 183/06

C 0 9 J 183/05 (2006.01)

C 0 9 J 183/05

C 0 9 J 183/07 (2006.01)

C 0 9 J 183/07

C 0 9 J 7/38 (2018.01)

C 0 9 J 7/38

請求項の数 6 (全27頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2018-134505(P2018-134505)

(22)出願日 平成30年7月17日(2018.7.17)

(65)公開番号 特開2020-11919(P2020-11919A)

(43)公開日 令和2年1月23日(2020.1.23)

審査請求日 令和2年6月24日(2020.6.24)

(73)特許権者 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区丸の内一丁目4番1号

(74)代理人 100102532

弁理士 好宮 幹夫

(74)代理人 100194881

弁理士 小林 俊弘

(72)発明者 小林 亮広

群馬県安中市松井田町人見1番地10

信越化学工業株式会社 シリコン電子

材料技術研究所内

(72)発明者 黒田 泰嘉

群馬県安中市松井田町人見1番地10

信越化学工業株式会社 シリコン電子

材料技術研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 皮膚貼付用付加反応硬化型シリコン粘着剤組成物及び皮膚貼付用粘着テープ

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

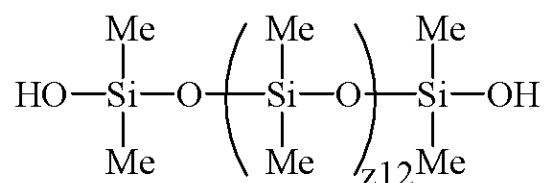
下記(X)、(C)、(D)成分を含有する皮膚貼付用付加反応硬化型シリコン粘着剤組成物。

(X)下記(A)成分と下記(B)成分の混合物、又は、下記(A)成分と下記(B)成分の縮合反応生成物：100質量部

(A)下記(A1)成分及び(A2)成分からなり、(A1)/(A2)の質量比が90/10～15/85の範囲にあるジオルガノポリシロキサン：55～90質量部、

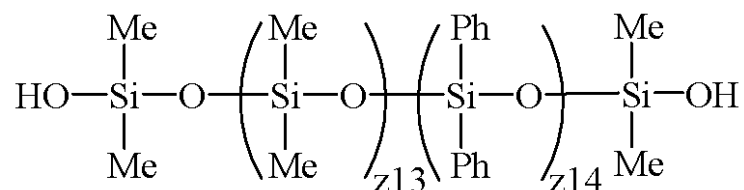
(A1)1分子中に2個以上のアルケニル基を有し、アルケニル基含有量が0.001mol/100g以上0.10mol/100g以下であり、30質量%濃度となるようにトルエンに溶解した溶液の25℃でBM型回転粘度計を用いて測定した粘度が3,000～80,000mPa・sであるSiOH基を有する生ゴム状ジオルガノポリシロキサン、(A2)下記式のいずれかで表され、末端にSiOH基を有し、アルケニル基を有さないジオルガノポリシロキサン、

【化1】



(1 0 0 z 1 2 5 , 0 0 0、式中の M e はメチル基を表す。)

【化 2】



(1 0 0 z 1 3 1 9 , 9 9 9、1 z 1 4 2 , 0 0 0、1 0 1 z 1 3 + z 1 4 2 0 , 0 0 0、式中の M e、P h はそれぞれメチル基、フェニル基を表す。)

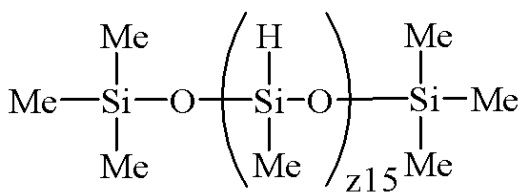
10

(B) $\text{R}^1_3\text{SiO}_0.5$ 単位 (R^1 は独立に炭素原子数 1 ~ 1 0 の 1 価炭化水素基である。) と、 SiO_2 単位と、ケイ素原子に結合した水酸基を有するシロキサン単位及び / 又はケイ素原子に結合した炭素原子数 1 ~ 6 のアルコキシ基を有するシロキサン単位とを含有し、 $\text{R}^1_3\text{SiO}_0.5$ 単位 / SiO_2 単位のマール比が 0 . 6 ~ 1 . 3 であるオルガノポリシロキサン : 1 0 ~ 4 5 質量部 (但し、(A) 成分と (B) 成分の合計は 1 0 0 質量部である)、

(C) 下記式のいずれかで表され、 SiH 基を 1 分子中に 3 個以上含有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン : (A) 成分中のアルケニル基に対する (C) 成分中の SiH 基のマール比が 0 . 2 ~ 1 5 となる量、

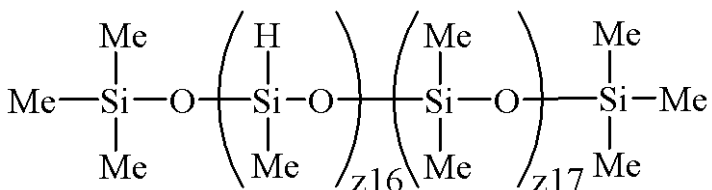
【化 3】

20



(3 z 1 5 1 , 0 0 0、式中の M e はメチル基を表す。)

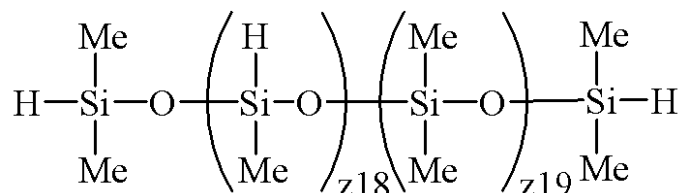
【化 4】



30

(3 z 1 6 9 9 9、1 z 1 7 9 9 7、4 z 1 6 + z 1 7 1 , 0 0 0、式中の M e はメチル基を表す。)

【化 5】



40

(1 z 1 8 9 9 9、1 z 1 9 9 9 9、2 z 1 8 + z 1 9 1 , 0 0 0、式中の M e はメチル基を表す。)

(D) 白金族金属系触媒 : (A) 成分及び (B) 成分の合計量に対して質量基準で白金族金属分として 1 ~ 5 , 0 0 0 p p m

【請求項 2】

さらに、下記 (E) 成分を含有するものであることを特徴とする請求項 1 に記載の皮膚貼付用付加反応硬化型シリコーン粘着剤組成物。

50

(E) ヘキサン、ヘプタン、イソオクタン、オクタン、デカン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、及びイソパラフィン（沸点範囲 115 から 138 ）から選ばれる少なくとも 1 種の脂肪族炭化水素系溶剤：(A) 成分及び (B) 成分の合計 100 質量部に対して 25 ~ 900 質量部

【請求項 3】

前記 (A) 成分における (A1) / (A2) の質量比が 75 / 25 ~ 25 / 75 の範囲となる量であることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の皮膚貼付用付加反応硬化型シリコーン粘着剤組成物。

【請求項 4】

前記 (X) 成分が、前記 (A1) 成分と前記 (A2) 成分と前記 (B) 成分の縮合反応生成物、又は、前記 (A2) 成分と前記 (B) 成分の縮合反応生成物と前記 (A1) 成分との混合物であることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 のいずれか 1 項に記載の皮膚貼付用付加反応硬化型シリコーン粘着剤組成物。

10

【請求項 5】

さらに、(F) 成分として、付加反応制御剤を (A) 成分及び (B) 成分の合計 100 質量部に対して 0.05 ~ 8 質量部含むものであることを特徴とする請求項 1 から請求項 4 のいずれか 1 項に記載の皮膚貼付用付加反応硬化型シリコーン粘着剤組成物。

【請求項 6】

基材と、該基材の少なくとも片面に積層された硬化物層とを有する皮膚貼付用粘着テープであって、前記硬化物層が、請求項 1 から請求項 5 のいずれか 1 項に記載の組成物の硬化物からなることを特徴とする皮膚貼付用粘着テープ。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、皮膚貼付用付加反応硬化型シリコーン粘着剤組成物及びこの組成物の硬化物を用いた皮膚貼付用粘着テープに関する。

【背景技術】

【0002】

シリコーン粘着剤を構成するポリシロキサンは、主骨格が結合エネルギーの高い Si - O 結合からなるため、耐熱性、耐寒性、耐候性、電気絶縁性及び耐薬品性に優れる。このため、耐熱テープ、電気絶縁テープ、工程用マスキングテープ、難燃性を有するマイカテープ等の厳しい環境下で使用されている。また、シリコーン粘着剤は、通気性、低刺激性から皮膚貼付用途に使用されている。

30

【0003】

皮膚貼付用途に、アクリル系やゴム系の粘着剤が多く使用されている。しかしながら、これらの粘着剤は、皮膚等の被着体に対する粘着力が高すぎて剥離時に皮膚の角質が過度に剥離されたり、体毛が引っ張られたりして、痛みや不快感、さらには皮膚に対する過度な刺激により、二次的な炎症を引き起こす場合がある。

【0004】

このような問題を解決するために、皮膚貼付用途にシリコーン粘着剤を用いた検討が進んでいる。これら貼付時の粘着物性を考慮し、過酸化物、白金触媒を用いて架橋させて使用することがあり、また架橋しないで使用されることもある（特許文献 1）。

40

【0005】

しかしながら、前記のような方法で架橋させた場合、十分な凝集力が得られるが、シリコーン粘着剤が本来有する粘着物性（タック、粘着力）が低下し、皮膚貼付用粘着剤の適性が低下することがある。一方、架橋を行わない場合、凝集力が不十分となり、剥離後に粘着剤が皮膚面に残存するようになる。

【0006】

また、アクリル系やゴム系の接着剤と比べて、シリコーン粘着剤は、剥離時に体毛や皮膚の角質層を剥離しにくい特徴があるが、剥離後、再度貼付する時に、粘着力が低下する問

50

題がある。

【 0 0 0 7 】

例えば、シリコン粘着剤はサージカルテープやドレッシング材等の医療用テープに用いられており、このような用途では貼り直しや観察のための一時的な剥離があり、再貼付で粘着力が低下することは望ましくない。

【 0 0 0 8 】

以上のことから、経時で粘着力の低下が起こらず、さらに貼り直しによる粘着力の低下が少なくリワーク性に優れた皮膚貼付用シリコン粘着剤の開発が求められている。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【 0 0 0 9 】

【文献】特開平 3 - 2 0 0 8 8 5 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 0 】

本発明は、上記事情を鑑みなされたもので、人の皮膚に対して適度な粘着力を有し、貼り直し時に粘着力の低下が少なく、優れたリワーク性、耐久性を示す粘着剤層を与える皮膚貼付用付加反応硬化型シリコン粘着剤組成物及び該組成物の硬化物を用いた皮膚貼付用粘着テープを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

20

【 0 0 1 1 】

上記課題を達成するために、本発明では、下記 (X)、(C)、(D) 成分を含有する皮膚貼付用付加硬化型シリコン粘着剤組成物を提供する。

(X) 下記 (A) 成分と下記 (B) 成分の混合物、又は、下記 (A) 成分と下記 (B) 成分の縮合反応生成物： 1 0 0 質量部

(A) 下記 (A 1) 成分及び (A 2) 成分からなり、(A 1) / (A 2) の質量比が 9 0 / 1 0 ~ 1 5 / 8 5 の範囲にあるジオルガノポリシロキサン： 5 5 ~ 9 0 質量部、

(A 1) 1 分子中に 2 個以上のアルケニル基を有し、アルケニル基含有量が 0 . 0 0 0 5 m o l / 1 0 0 g 以上 0 . 1 5 m o l / 1 0 0 g 未満であるジオルガノポリシロキサン、

(A 2) 末端に S i O H 基を有し、アルケニル基を有さないジオルガノポリシロキサン、

30

(B) $R^1_3SiO_0.5$ 単位 (R^1 は独立に炭素原子数 1 ~ 1 0 の 1 価炭化水素基である。) と、 S i O ₂ 単位と、ケイ素原子に結合した水酸基を有するシロキサン単位及び / 又はケイ素原子に結合した炭素原子数 1 ~ 6 のアルコキシ基を有するシロキサン単位とを含有し、 $R^1_3SiO_0.5$ 単位 / S i O ₂ 単位のモル比が 0 . 5 ~ 1 . 5 であるオルガノポリシロキサン： 1 0 ~ 4 5 質量部 (但し、(A) 成分と (B) 成分の合計は 1 0 0 質量部である)、

(C) S i H 基を 1 分子中に 3 個以上含有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン：

(A) 成分中のアルケニル基に対する (C) 成分中の S i H 基のモル比が 0 . 2 ~ 1 . 5 とする量、

(D) 白金族金属系触媒：(A) 成分及び (B) 成分の合計量に対して質量基準で白金族金属分として 1 ~ 5 , 0 0 0 p p m

40

【 0 0 1 2 】

本発明の皮膚貼付用付加硬化型シリコン粘着剤組成物であれば、人の皮膚に対して適度な粘着力を有し、貼り直し時に粘着力の低下が少なく、優れたリワーク性、耐久性を示す粘着剤層を与えることができる。

【 0 0 1 3 】

また、本発明では、さらに、下記 (E) 成分を含有するものであることが好ましい。

(E) ヘキサン、ヘプタン、イソオクタン、オクタン、デカン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、及びイソパラフィン (沸点範囲 1 1 5 から 1 3 8) から選ばれる少なくとも 1 種の脂肪族炭化水素系溶剤：(A) 成分及び (B) 成分の合計 1 0 0 質量部に

50

対して 25 ~ 900 質量部

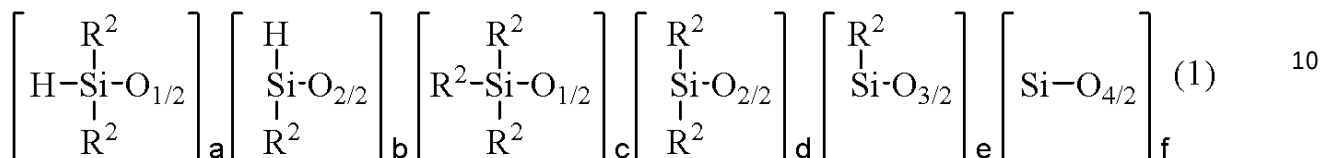
【0014】

これにより、本発明の皮膚貼付用付加硬化型シリコーン粘着剤組成物の濃度や粘度を好ましいものとすることができる。

【0015】

また、本発明では、前記(C)成分が、下記式(1)で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサンであることが好ましい。

【化1】



(式中、R²は同一又は異種の、脂肪族不飽和結合を有さない炭素原子数1~10の1価炭化水素基であり、aは0以上の整数、bは1以上の整数、cは0以上の整数、dは0以上の整数、eは0以上の整数、fは0以上の整数、a+b≦3であり、3≦a+b+c+d+e+f≦10である。)

【0016】

これにより、人の皮膚に対してより適度な粘着力を有し、貼り直し時に粘着力の低下がより少なく、より優れたリワーク性、耐久性を示す粘着剤層を与えることができる。

【0017】

さらに、本発明では、前記(A)成分における(A1)/(A2)の質量比が75/25~25/75の範囲となる量であることが好ましい。

【0018】

これにより、人の皮膚に対して一層適度な粘着力を有し、貼り直し時に粘着力の低下が一層少なく、一層優れたリワーク性、耐久性を示す粘着剤層を与えることができる。

【0019】

さらに、本発明では、前記(X)成分が、前記(A1)成分と前記(A2)成分と前記(B)成分の縮合反応生成物、又は、前記(A2)成分と前記(B)成分の縮合反応生成物と前記(A1)成分との混合物であることが好ましい。

【0020】

これにより、人の皮膚に対してより一層適度な粘着力を有し、貼り直し時に粘着力の低下がより一層少なく、より一層優れたリワーク性、耐久性を示す粘着剤層を与えることができる。

【0021】

さらに、本発明では、(F)成分として、付加反応制御剤を(A)成分及び(B)成分の合計100質量部に対して0.05~8質量部含むことが好ましい。

【0022】

これにより、加熱硬化の以前、例えば、シリコーン粘着剤組成物の調合時又は該シリコーン粘着剤組成物の基材への塗工時に、シリコーン粘着剤組成物を含む処理液が、増粘又はゲル化を起こさないようにすることができる。

【0023】

また、本発明は、基材と、該基材の少なくとも片面に積層された硬化物層とを有する皮膚貼付用粘着テープであって、前記硬化物層が、上記シリコーン粘着剤組成物の硬化物からなる皮膚貼付用粘着テープを提供する。

【0024】

本発明の皮膚貼付用粘着テープであれば、硬化物層が、上記シリコーン粘着剤組成物の硬化物からなるため、人の皮膚に対して適度な粘着力を有し、基材を皮膚に固定することができ、さらに、貼り直し時に粘着力の低下が少なく、リワーク性及び耐久性に優れる。

【0025】

10

20

30

40

50

また、本発明は、前記皮膚貼付用粘着テープを皮膚に貼付する皮膚貼付用粘着テープの使用方法を提供する。

【 0 0 2 6 】

本発明の皮膚貼付用粘着テープの使用方法によれば、皮膚貼付用粘着テープを人の皮膚に対して優しく使用することができる。

【発明の効果】

【 0 0 2 7 】

以上のように、本発明の皮膚貼付用付加反応硬化型シリコーン粘着剤組成物であれば、人の皮膚に対して適度な粘着力を有するため、基材を皮膚に固定することができる。さらに、貼り直し時に粘着力の低下が少なく、リワーク性及び耐久性に優れた皮膚貼付用粘着テープを提供することができる。

10

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 8 】

上述のように、経時で粘着力の低下が起こらず、さらに貼り直しによる粘着力の低下が少なくリワーク性に優れた皮膚貼付用シリコーン粘着剤の開発が求められていた。

【 0 0 2 9 】

本発明者らは、上記課題について鋭意検討を重ねた結果、特定の (A 1) 成分及び (A 2) 成分からなり、(A 1) / (A 2) の質量比が特定の範囲にあるジオルガノポリシロキサンである (A) 成分と、特定のオルガノポリシロキサンからなる (B) 成分と、オルガノハイドロジェンポリシロキサンからなる成分と、白金族金属系触媒成分とを含有する皮膚貼付用付加硬化型シリコーン粘着剤組成物において、(A) 成分と (B) 成分の比率と、(A 1) 成分と (A 2) 成分の比率を調整することで、柔らかくても凝集力のあるシリコーン粘着剤となり、リワーク性を得ることができることを見出し、本発明を完成させた。

20

【 0 0 3 0 】

即ち、本発明は、下記 (X)、(C)、(D) 成分を含有する皮膚貼付用付加硬化型シリコーン粘着剤組成物である。

(X) 下記 (A) 成分と下記 (B) 成分の混合物、又は、下記 (A) 成分と下記 (B) 成分の縮合反応生成物：100質量部

(A) 下記 (A 1) 成分及び (A 2) 成分からなり、(A 1) / (A 2) の質量比が90 / 10 ~ 15 / 85 の範囲にあるジオルガノポリシロキサン：55 ~ 90質量部、

30

(A 1) 1分子中に2個以上のアルケニル基を有し、アルケニル基含有量が0.0005 mol / 100g以上0.15 mol / 100g未満であるジオルガノポリシロキサン、(A 2) 末端にSiOH基を有し、アルケニル基を有さないジオルガノポリシロキサン、(B) $R^1_3SiO_{0.5}$ 単位 (R^1 は独立に炭素原子数1 ~ 10の1価炭化水素基である。) と、 SiO_2 単位と、ケイ素原子に結合した水酸基を有するシロキサン単位及び / 又はケイ素原子に結合した炭素原子数1 ~ 6のアルコキシ基を有するシロキサン単位とを含有し、 $R^1_3SiO_{0.5}$ 単位 / SiO_2 単位のマール比が0.5 ~ 1.5であるオルガノポリシロキサン：10 ~ 45質量部 (但し、(A) 成分と (B) 成分の合計は100質量部である)、

(C) SiH基を1分子中に3個以上含有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン：(A) 成分中のアルケニル基に対する (C) 成分中のSiH基のマール比が0.2 ~ 1.5となる量、

40

(D) 白金族金属系触媒：(A) 成分及び (B) 成分の合計量に対して質量基準で白金族金属分として1 ~ 5,000ppm

【 0 0 3 1 】

以下、本発明について詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下において、「皮膚貼付用付加反応硬化型シリコーン粘着剤組成物」を単に「シリコーン粘着剤組成物」と記載する場合がある。

【 0 0 3 2 】

<シリコーン粘着剤組成物>

50

本発明のシリコーン粘着剤組成物は、下記（X）、（C）、（D）成分を必須の成分として含有する皮膚貼付用付加硬化型シリコーン粘着剤組成物である。

（X）下記（A）成分と下記（B）成分の混合物、又は、下記（A）成分と下記（B）成分の縮合反応生成物：100質量部

（A）下記（A1）成分及び（A2）成分からなり、（A1）／（A2）の質量比が90／10～15／85の範囲にあるジオルガノポリシロキサン：55～90質量部、

（A1）1分子中に2個以上のアルケニル基を有し、アルケニル基含有量が0.0005mol／100g以上0.15mol／100g未満であるジオルガノポリシロキサン、

（A2）末端にSiOH基を有し、アルケニル基を有さないジオルガノポリシロキサン、

（B） $R^1_3SiO_{0.5}$ 単位（ R^1 は独立に炭素原子数1～10の1価炭化水素基である。）と、 SiO_2 単位と、ケイ素原子に結合した水酸基を有するシロキサン単位及び／又はケイ素原子に結合した炭素原子数1～6のアルコキシ基を有するシロキサン単位とを含有し、 $R^1_3SiO_{0.5}$ 単位／ SiO_2 単位のモル比が0.5～1.5であるオルガノポリシロキサン：10～45質量部（但し、（A）成分と（B）成分の合計は100質量部である）、

（C）SiH基を1分子中に3個以上含有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン：

（A）成分中のアルケニル基に対する（C）成分中のSiH基のモル比が0.2～1.5となる量、

（D）白金族金属系触媒：（A）成分及び（B）成分の合計量に対して質量基準で白金族金属分として1～5,000ppm

【0033】

本発明のシリコーン粘着剤組成物は、上記成分に加え、必要に応じて脂肪族炭化水素系溶剤である（E）成分、付加反応制御剤である（F）成分、その他の任意成分を含有することができる。以下、各成分について詳細に説明する。

【0034】

<（X）成分>

本発明の皮膚貼付用付加硬化型シリコーン粘着剤組成物は、（A）成分と（B）成分の混合物、又は、（A）成分と（B）成分の縮合反応生成物である（X）成分を必須の成分として含有する。ここで、前記縮合反応生成物は、（A）成分と（B）成分が一部縮合した反応生成物を含む場合があり、（A）成分と（B）成分のうちの過剰成分を含む場合がある。また、（A）成分、（B）成分の未反応物を含むものであってもよい。さらに（A）成分は（A1）及び（A2）成分からなる。ここで、（A）成分と（B）成分の混合物は、（A1）、（A2）及び（B）成分の混合物であり、（A）成分と（B）成分の縮合反応生成物は、（A）成分と（B）成分との縮合反応で得られる生成物である。この場合も、前記縮合反応生成物は、（A1）成分及び／又は（A2）成分と（B）成分が一部縮合した反応生成物を含むものであってよく、（A1）成分、（A2）成分、（B）成分の未反応物を含むものであってよい。以下、（A）成分（（A1）、（A2）成分）、（B）成分、これらの混合物、縮合反応生成物について説明する。

【0035】

<（A）成分>

（A）成分は、（A1）1分子中に2個以上のアルケニル基を有し、アルケニル基含有量が0.0005mol／100g以上で0.15mol／100g未満であるジオルガノポリシロキサン、及び、（A2）末端にSiOH基を有し、かつ、アルケニル基を有さないジオルガノポリシロキサン、（A1）／（A2）の質量比が90／10～15／85の範囲にあるジオルガノポリシロキサンである。（A1）／（A2）の質量比は、好ましくは80／20～20／80、さらに好ましくは、75／25～25／75である。（A1）／（A2）の質量比が15／85未満では得られるシリコーン粘着剤組成物の硬化物中の架橋密度が低くなり、凝集力が不十分となって剥離後に粘着剤が皮膚面に残存するようになる。一方、前記質量比が90／10を超えると得られるシリコーン粘着剤組成物の硬化物中の架橋密度が高くなり、粘着物性（タック、粘着力）が低下し、皮膚貼付用粘着剤

10

20

30

40

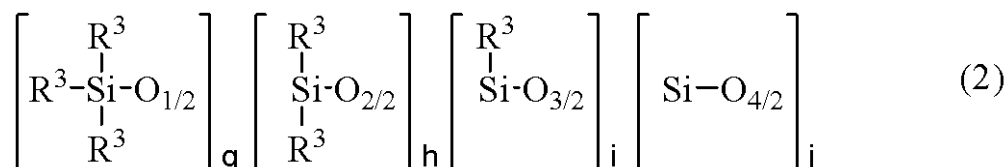
50

の適性が低下する

【 0 0 3 6 】

(A 1) 成分は、1分子中に2個以上のアルケニル基を有し、アルケニル基含有量が0 . 0 0 0 5 m o l / 1 0 0 g 以上で0 . 1 5 m o l / 1 0 0 g 未満であるジオルガノポリシロキサンである。(A 1) 成分は、分子鎖末端が完全に封鎖されていない(すなわち、S i O H 基が一部残存している)ジオルガノポリシロキサンであってもよく、1種単独で使用しても2種以上を併用してもよい。例えば、下記式(2)で示されるものが例示できる。

【 化 2 】



10

(式中、R³は同一又は異種の炭素数1～10の1価炭化水素基であり、R³のうち少なくとも2つは炭素数2～10のアルケニル基含有有機基を含む。gは2以上の整数、hは1以上の整数、iは0以上の整数、jは0以上の整数で、1 0 0 g + h + i + j 2 0 , 0 0 0 である。)

【 0 0 3 7 】

上記式中、R³は同一又は異種の炭素数1～10の1価炭化水素基であり、R³のうち少なくとも2つは炭素数2～10のアルケニル基含有有機基を含む。1価の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基等のアリール基等があげられ、さらに、これらの基の炭素原子に結合した水素原子の一部または全部がハロゲン原子又はその他の基で置換されていてもよく、置換基としては、トリフルオロメチル基、3, 3, 3 - トリフルオロプロピル基等が例示される。中でも、飽和の脂肪族基又は芳香族基が好ましく、メチル基、フェニル基が好ましい。R³がフェニル基を含む場合は、フェニル基の含有量は式(2)のジオルガノポリシロキサンのケイ素原子に結合した全有機基中の0 . 1 ~ 3 0 モル%であるのが好ましい。該含有量がこの範囲にあれば、得られるシリコーン粘着剤層の人の皮膚に対する粘着力が好ましいものとなる。

20

30

【 0 0 3 8 】

アルケニル基含有有機基としては炭素数2～10のものが好ましく、例えば、ビニル基、アリル基、ヘキセニル基、オクテニル基等のアルケニル基、アクリロイルプロピル基、アクリロイルメチル基、メタクリロイルプロピル基等のアクリロイルアルキル基、及びメタクリロイルアルキル基、シクロヘキセニルエチル基等のシクロアルケニルアルキル基、ビニルオキシプロピル基等のアルケニルオキシアルキル基等が挙げられる。中でも工業的観点からビニル基が好ましい。

【 0 0 3 9 】

(A 1) 成分中に含まれるアルケニル基の量は、オルガノポリシロキサン1 0 0 g 中に0 . 0 0 0 5 モル以上で0 . 1 5 モル未満であり、0 . 0 0 0 7 ~ 0 . 1 3 モルがより好ましく、0 . 0 0 1 ~ 0 . 1 0 モルがさらに好ましい。0 . 0 0 0 5 モルよりも少ないと硬化性が低下する場合や、保持力が低下する場合がある。一方、0 . 1 5 モル以上では、得られる粘着剤層が硬くなり、粘着力やタックが適切なものを得られない。このアルケニル基量の測定は、通常、臭化ヨウ素を用いるハヌス法によって求めることができる(以下、同じ)。

40

【 0 0 4 0 】

(A 1) 成分が式(2)で示されるジオルガノポリシロキサンである場合は、式(2)のgは2以上の整数、hは1以上の整数、iは0以上の整数、jは0以上の整数で、1 0 0 g + h + i + j 2 0 , 0 0 0 であり、1 5 0 g + h + i + j 1 5 , 0 0 0 が好ましい。g + h + i + j が1 0 0 以上であれば、架橋点が多くなりすぎることなく反応性が

50

低下しない。20,000以下であれば、組成物の粘度が非常に高くなることなく攪拌混合が容易となるため、作業性が良好である。

【0041】

(A1)成分は、オクタメチルシクロテトラシロキサン等の環状低分子シロキサンを、触媒を用いて開環重合させて製造することができるが、この場合、重合後は原料である環状低分子シロキサンを含有しているため、これを加熱及び減圧下で、反応生成物中に不活性気体を通気しながら、留去したものをを用いることが好ましい。

【0042】

また、(A1)成分に含まれるケイ素原子に結合した水酸基(SiOH基)の量は、(A)成分中0~0.45質量%、特に0~0.40質量%であることが好ましい。このSiOH基量の測定は、通常、グリニア法やNMR法など公知の方法によって求めることができる(以下、同じ)。

【0043】

(A1)成分のジオルガノポリシロキサンの性状は、オイル状又は生ゴム状であればよい。(A1)成分の粘度は25において、オイル状のものであれば1,000~1,000,000mPa・sが好ましく、特に5,000~800,000mPa・sが好ましい。生ゴム状のものでは30質量%濃度となるようにトルエンに溶解した溶液の粘度が1,000~100,000mPa・sが好ましく、特に3,000~80,000mPa・sとなるものが好ましい。粘度が下限値以上であれば粘着剤組成物の硬化性が低下したり、保持力が低下したりすることがなく、上限値以下であれば粘着剤組成物が高粘度となりすぎることなく、該組成物を製造する時の攪拌が容易になるため好ましい。なお、本明細書において、粘度は25でBM型回転粘度計を用いて測定した値である(以下、同じ)。

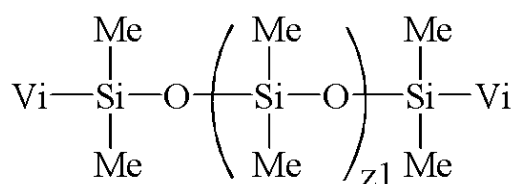
【0044】

(A1)成分は、1種単独で使用しても2種以上を併用してもよい。

【0045】

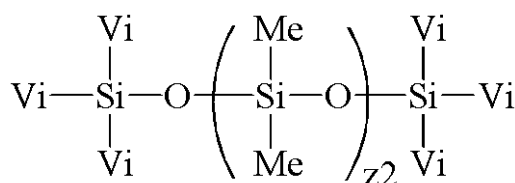
(A1)成分の具体的な例としては、以下のものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中のMe、Vi、Phはそれぞれメチル基、ビニル基、フェニル基を表す。

【化3】



(100 z1 5,000)

【化4】



(100 z2 15,000)

10

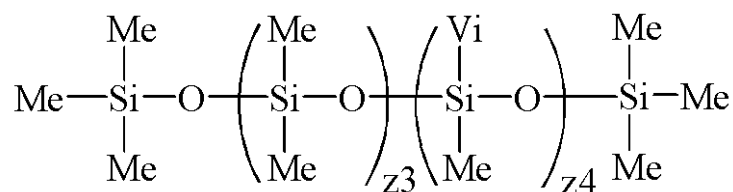
20

30

40

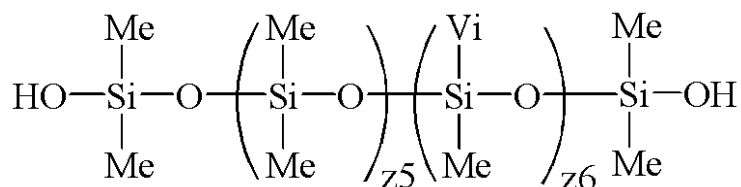
50

【化 5】



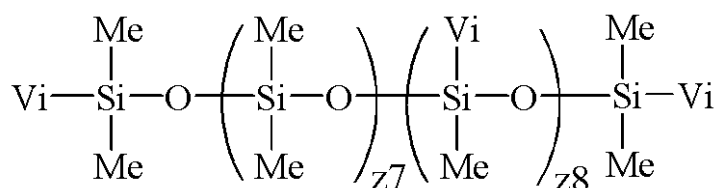
(1 0 0 z 3 1 9 , 9 9 8、2 z 4 2 , 0 0 0、1 0 2 z 3 + z 4 2 0 , 0 0 0)

【化 6】



(1 0 0 z 5 1 9 , 9 9 8、2 z 6 2 , 0 0 0、1 0 2 z 5 + z 6 2 0 , 0 0 0)

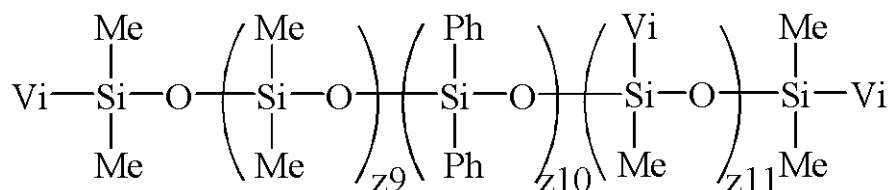
【化 7】



(1 0 0 z 7 1 9 , 9 9 9、1 z 8 2 , 0 0 0、1 0 1 z 7 + z 8 2 0 , 0 0 0)

【 0 0 4 6】

【化 8】

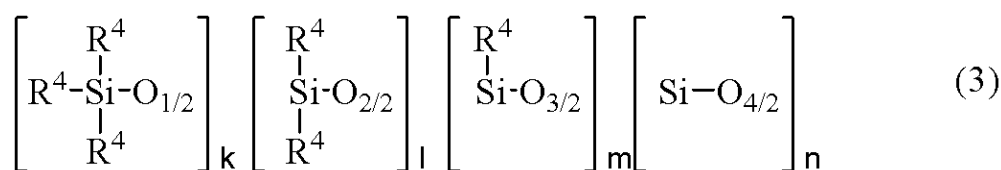


(1 0 0 z 9 1 9 , 9 9 8、1 z 1 0 6 , 0 0 0、1 z 1 1 3 , 0 0 0、1 0 2 z 9 + z 1 0 + z 1 1 2 0 , 0 0 0)

【 0 0 4 7】

(A 2) 成分は、末端に S i O H 基を有し、かつ、アルケニル基を有さないジオルガノポリシロキサンであり、下記式 (3) で示されるものが例示できる。

【化 9】



(式中、R⁴ は互いに独立に、脂肪族不飽和結合を有さない炭素原子数 1 ~ 1 0 の 1 価炭化水素基または水酸基であり、R⁴ のうち少なくとも 2 つは水酸基を含む。k は 2 以上の整数、l は 1 以上の整数、m は 0 以上の整数、n は 0 以上の整数で、1 0 0 k + l + m

10

20

30

40

50

+ n 20, 000である。)

【0048】

式(3)中、水酸基でない場合のR⁴は互いに独立に、芳香族不飽和結合を有さない炭素原子数1~10、好ましくは1~8の1価炭化水素基であり、R⁴としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基、トリル基などのアリール基が例示され、メチル基又はフェニル基が好ましく、特にメチル基が好ましい。フェニル基を含む場合は、フェニル基の含有量は式(3)のジオルガノポリシロキサン中のケイ素原子に結合した全有機基中の0.1~30モル%であるのが好ましい。該含有量が0.1~30モル%であれば、得られるシリコーン粘着剤層の粘着物性(タック、粘着力)が好ましいものとなり、皮膚貼付用粘着剤の適性が向上する。

10

【0049】

(A2)成分が式(3)で示されるジオルガノポリシロキサンである場合は、式(3)のkは2以上の整数、lは1以上の整数、mは0以上の整数、nは0以上の整数で、100k + l + m + n 20, 000であり、150k + l + m + n 15, 000が好ましい。k + l + m + nが100以上であれば、組成物の粘度が非常に低くなることなく均一な塗工が容易となる。また、20, 000以下であれば、組成物の粘度が高過ぎず、攪拌混合しやすいため、作業性が良好になる。

【0050】

(A2)成分のジオルガノポリシロキサンの性状は、オイル状又は生ゴム状であればよい。(A2)成分の粘度は25において、オイル状のものであれば300~1,000,000mPa・sが好ましく、特に3,000~80,000mPa・sとなるものが好ましい。粘度が下限値以上であれば均一な塗工が容易となり、上限値以下であれば粘着剤組成物が高粘度となりすぎることがないため、該組成物を製造する時の攪拌が容易になる。

20

【0051】

なお、(A2)成分のSiOH基の量は、(A2)成分中0.002~0.45質量%、特に0.005~0.4質量%であることが好ましい。

【0052】

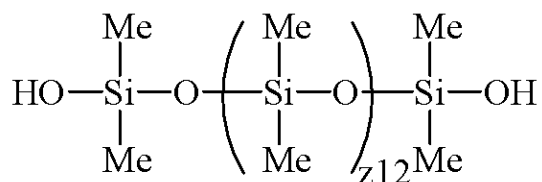
(A2)成分は、1種単独で使用しても2種以上を併用してもよい。

【0053】

(A2)成分の具体的な例としては、以下のものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中のMe、Phはそれぞれメチル基、フェニル基を表す。

30

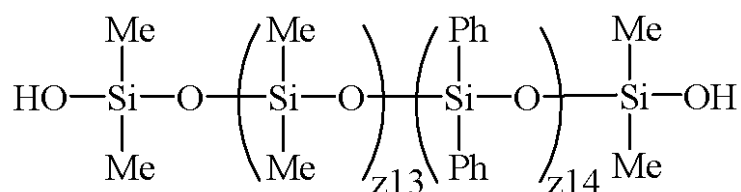
【化10】



(100 z12 5, 000)

40

【化11】



(100 z13 19, 999、1 z14 2, 000、101 z13 + z14 20, 000)

【0054】

50

< (B) 成分 >

(B) 成分は、 $R^1_3SiO_{0.5}$ 単位 (R^1 は独立に炭素原子数 1 ~ 10 の 1 価炭化水素基である。) と、 SiO_2 単位と、ケイ素原子に結合した水酸基を有するシロキサン単位及び / 又はケイ素原子に結合した炭素原子数 1 ~ 6 のアルコキシ基を有するシロキサン単位とを含有し、 $R^1_3SiO_{0.5}$ 単位 / SiO_2 単位のマール比が 0.5 ~ 1.5、好ましくは 0.6 ~ 1.3 であるオルガノポリシロキサンである。該マール比が 0.5 未満では、得られるシリコン粘着剤層の粘着力やタックが低下する。該マール比が 1.5 を超えると、得られるシリコン粘着剤層の粘着力や保持力が低下する。

【 0055 】

R^1 は炭素原子数 1 ~ 10、好ましくは 1 ~ 8 の 1 価炭化水素基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基；シクロヘキシル基などのシクロアルキル基；フェニル基などのアリール基；ビニル基、アリル基、ヘキセニル基などのアルケニル基が挙げられ、メチル基が好ましい。また、炭素原子数 1 ~ 6 のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等が例示できる。

10

【 0056 】

また、(B) 成分は、 $R^1_3SiO_{0.5}$ 単位及び SiO_2 単位を必須とするものであるが、必要に応じて $R^1SiO_{1.5}$ 単位及び R^1_2SiO 単位 (R^1 は前記の通りである。) のいずれか一方又は両方を (B) 成分中に含有させることもできる。なお、(B) 成分において、 $R^1_3SiO_{0.5}$ 単位及び SiO_2 単位のマールの合計の含有量は、特に限定されないが、(B) 成分のマール全シロキサン単位中、好ましくは 80 ~ 100 マール%、より好ましくは 90 ~ 100 マール% である。

20

【 0057 】

(B) 成分は、ケイ素原子に結合した水酸基を有するシロキサン単位 (シラノール基含有単位) 及び / 又はケイ素原子に結合した炭素原子数 1 ~ 6 のアルコキシ基を有するシロキサン単位 (アルコキシ基含有単位) を含有するものであり、これらのシラノール基含有単位のマール量は、該水酸基含有量が (B) 成分の 0.1 ~ 5 マール%、好ましくは 0.2 ~ 4 マール% となる量が好ましい。水酸基含有量が 5 マール% 以下であれば、得られるシリコン粘着剤層のタックが低下したり硬化性が低下したりすることがない。水酸基含有量が 0.1 マール% 以上であれば、後述する (B) 成分同士や (A) 成分との縮合反応、又は硬化時の (C) 成分との縮合反応が十分となり、適切な粘着力となる。また、アルコキシ基含有単位のマール量は、該アルコキシ基の含有量が (B) 成分の 10 マール% 以下、好ましくは 8 マール% 以下となる量が好ましい。アルコキシ基含有量が 10 マール% 以下であれば、得られるシリコン粘着剤層のタックが低下したり硬化性が低下したりすることがない。さらに、上記シラノール基含有単位及びアルコキシ基含有単位のマール合計は、上記水酸基含有量及びアルコキシ基含有量の合計として、(B) 成分の 0.1 ~ 12 マール%、特に 0.2 ~ 10 マール% であることが好ましい。なお、シラノール基含有単位とは、 $R^1_2(HO)SiO_{0.5}$ 単位、 $R^1(HO)_2SiO_{0.5}$ 単位、 $R^1(HO)SiO$ 単位、 $(HO)SiO_{1.5}$ 単位等が例示できる。また、アルコキシ基含有単位とは、 $R^1_2(R'O)SiO_{0.5}$ 単位、 $R^1(R'O)_2SiO_{0.5}$ 単位、 $R^1(R'O)SiO$ 単位、 $(R'O)SiO_{1.5}$ 単位 (ここで、 $R'O$ は独立に炭素原子数 1 ~ 6 のアルコキシ基であり、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等が例示できる。) 等が例示できる。

30

40

【 0058 】

(B) 成分は、重量平均分子量が 500 ~ 10,000 であることが好ましく、より好ましくは 1,000 ~ 8,000 である。この重量平均分子量は、通常、トルエンを展開溶媒としたゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) 分析におけるポリスチレン換算の重量平均分子量等として求めることができる (以下、同じ)。

【 0059 】

また、(B) 成分は、1 種単独で使用しても 2 種以上を併用してもよい。

【 0060 】

< (A) 成分と (B) 成分のマール混合物 >

50

本発明の皮膚貼付用付加硬化型シリコーン粘着剤組成物は、(X)成分として(A)成分と(B)成分の混合物を含有することができる。(A)成分と(B)成分の混合物は、(A1)、(A2)及び(B)成分を単純に混合したものであることができる。混合物を得るための手段は特に限定されない。

【0061】

(A)及び(B)成分の配合比は、質量比で(A)/(B)=90/10~55/45であり、80/20~50/50であることが好ましく、75/25~40/60であることがより好ましい。該配合比が55/45より低いと、貼り直し時に粘着力が低下する。一方、該配合比が90/10を超えると、得られた粘着剤層の粘着力が不十分となる。

【0062】

<(A)成分と(B)成分の縮合反応生成物>

本発明の皮膚貼付用付加硬化型シリコーン粘着剤組成物は、(X)成分として(A)成分と(B)成分の縮合反応生成物を含有することができる。前記縮合反応生成物は、(A)成分と(B)成分との縮合反応による生成物であれば特に限定されない。前記縮合反応生成物は、(A)成分と(B)成分が一部縮合した反応生成物を含む場合があり、(A)成分と(B)成分のうちの過剰成分を含む場合がある。また、(A)成分、(B)成分の未反応物を含むものであってもよい。(X)成分が、(A1)成分と(A2)成分と(B)成分の縮合反応生成物、又は、(A2)成分と(B)成分の縮合反応生成物と(A1)成分との混合物であることが好ましい。この場合も、前記縮合反応生成物は、(A1)成分及び/又は(A2)成分と(B)成分が一部縮合した反応生成物を含むものであってよく、(A1)成分、(A2)成分、(B)成分の未反応物を含むものであってよい。例えば、(A1)成分が縮合反応可能な官能基を有する場合には、(A1)成分と(A2)成分と(B)成分の縮合反応生成物であってよく、有さない場合には、(A2)成分と(B)成分の縮合反応生成物と(A1)成分との混合物であってよい。なお、以下において、「(A1)成分と(A2)成分と(B)成分の縮合反応生成物、又は、(A2)成分と(B)成分の縮合反応生成物と(A1)成分との混合物」を「(AB)成分」ともいう。(AB)成分における(A)及び(B)成分の配合比、(A1)/(A2)の質量比は、(A)及び(B)成分の混合物の場合と同様である。

【0063】

(A)成分と(B)成分の縮合反応は、同時に、逐次的にも行うことができる。前記縮合反応生成物としては、(A1)、(A2)成分の水酸基及び(B)成分のアルコキシ基あるいは水酸基と一緒に加水分解縮合反応又は縮合反応に供して縮合反応生成物としてもよく、(A2)成分と(B)成分とを加水分解縮合反応又は縮合反応に供して縮合したものを(A1)成分と混合したものでもよい。特に、(A1)、(A2)及び(B)成分を予め一緒に縮合反応に供して縮合反応生成物としたものを使用することがより好ましい。縮合反応を行うには、トルエンなどの溶剤に溶解した(A1)、(A2)及び(B)成分の混合物を、アルカリ性触媒を用いて室温(25)又は加熱還流下で反応させ、必要に応じて中和すればよい。この場合、縮合反応生成物中のSiOH基(シラノール基)が0.02~4.1質量%、特に0.05~3.5質量%となるように反応させることが好ましい。

【0064】

ここで、上記反応に用いるアルカリ性触媒としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等の金属水酸化物；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の炭酸塩；炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等の炭酸水素塩；ナトリウムメトキシド、カリウムブトキシド等の金属アルコキシド；ブチルリチウム等の有機金属；カリウムシラノレート；アンモニアガス、アンモニア水、メチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン等の窒素化合物等が挙げられるが、アンモニアガス又はアンモニア水が好ましい。

【0065】

縮合反応の温度は、10~150とすることができるが、通常は、室温(25)~有

10

20

30

40

50

機溶剤の還流温度で行えばよい。反応時間は特に限定されないが、0.5～20時間、好ましくは1～16時間とすればよい。

【0066】

さらに、反応終了後、必要に応じて、アルカリ性触媒を中和する中和剤を添加してもよい。中和剤としては、塩化水素、二酸化炭素等の酸性ガス；酢酸、オクチル酸、クエン酸等の有機酸；塩酸、硫酸、リン酸等の鉱酸等が挙げられる。アルカリ性触媒としてアンモニアガス又はアンモニア水、低沸点のアミン化合物を用いた場合は、窒素等の不活性ガスを通気し留去してもよい。

【0067】

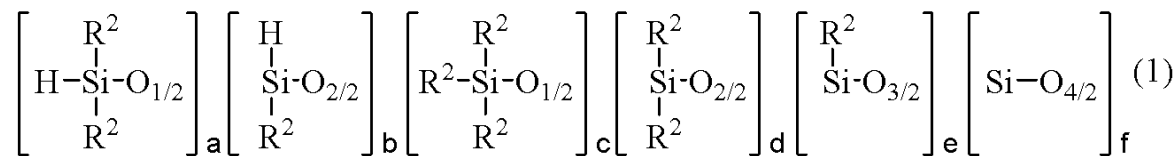
< (C) 成分 >

(C) 成分は、1分子中にSi-H基を3個以上含有するオルガノヒドロジェンポリシロキサンであり、1種単独で又は2種以上を適宜組み合わせ用いることができる。1分子中にSi-H基の数は、3個以上であり、5～1,000個が好ましく、8～500個がより好ましい。(C)成分のオルガノヒドロジェンポリシロキサンは、直鎖状、分岐状又は環状であってよい。このオルガノヒドロジェンポリシロキサンは、25における粘度が1～5,000mPa・sであることが好ましく、さらに好ましくは2～3,000mPa・sである。

【0068】

(C)成分の該オルガノヒドロジェンポリシロキサンとしては、例えば、下記式(1)で表されるものが例示できる。

【化12】



(式中、R²は同一又は異種の、脂肪族不飽和結合を有さない炭素原子数1～10の1価炭化水素基であり、aは0以上の整数、bは1以上の整数、cは0以上の整数、dは0以上の整数、eは0以上の整数、fは0以上の整数、a+b≦3であり、3≦a+b+c+d+e+f≦1,000である。)

【0069】

ここで、R²は同一又は異種の、脂肪族不飽和結合を有さない炭素原子数1～10、好ましくは1～8の1価炭化水素基であり、R²としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基、トリル基等のアリール基等が挙げられる。さらに、これらの基の炭素原子に結合した水素原子の一部又は全部がハロゲン原子又はその他の基で置換されていてもよく、置換基としては、トリフルオロメチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等が例示される。中でも、飽和の脂肪族基あるいは芳香族基が好ましく、メチル基又はフェニル基がより好ましい。特にメチル基が好ましい。

【0070】

aは0以上の整数、bは1以上の整数、cは0以上の整数、dは0以上の整数、eは0以上の整数、fは0以上の整数、a+b≦3であり、3≦a+b+c+d+e+f≦1,000であり、好ましくは5≦a+b+c+d+e+f≦1,000である。

【0071】

(C)成分の具体的な例としては、以下のものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中のMe、Phはそれぞれメチル基、フェニル基を表す。

10

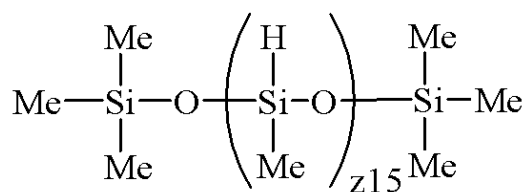
20

30

40

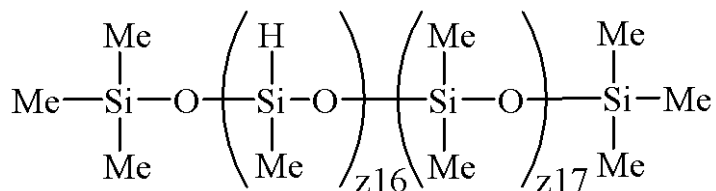
50

【化 1 3】



(3 z 1 5 1 , 0 0 0)

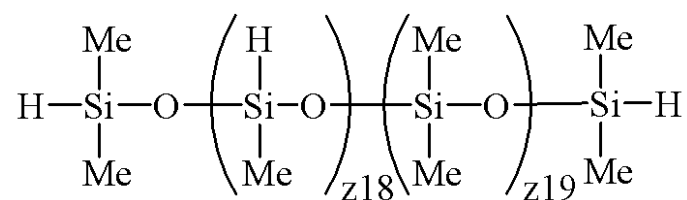
【化 1 4】



10

(3 z 1 6 9 9 9、1 z 1 7 9 9 7、4 z 1 6 + z 1 7 1 , 0 0 0)

【化 1 5】

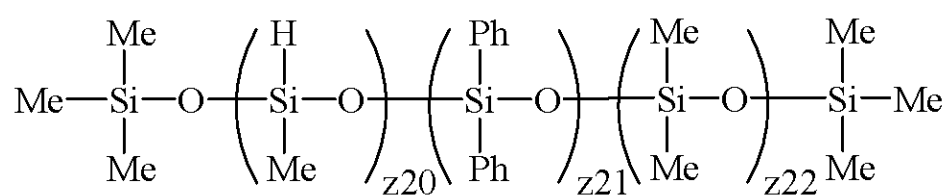


20

(1 z 1 8 9 9 9、1 z 1 9 9 9 9、2 z 1 8 + z 1 9 1 , 0 0 0)

【 0 0 7 2】

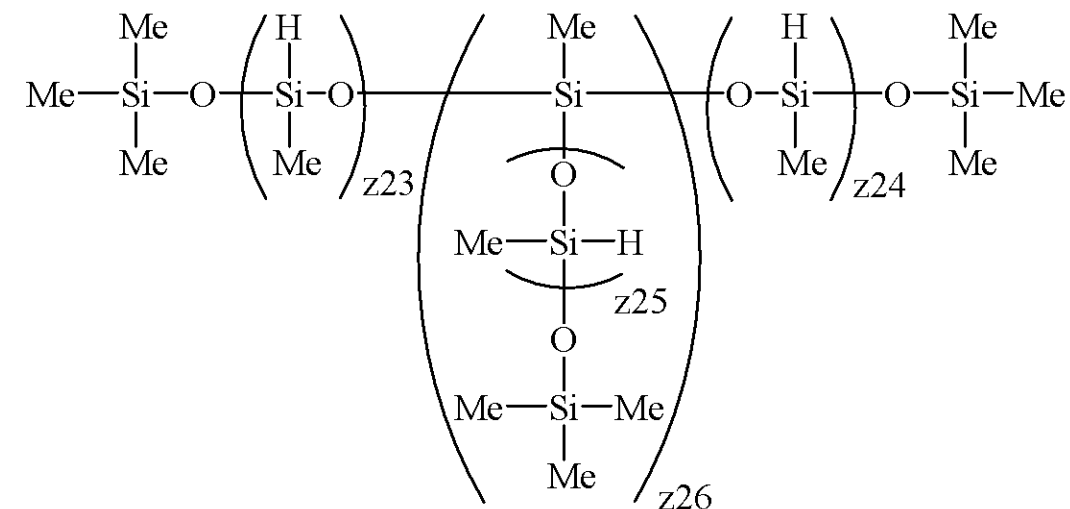
【化 1 6】



30

(3 z 2 0 9 9 8、1 z 2 1 9 9 6、1 z 2 2 9 9 6、5 z 2 0 + z 2 1 + z 2 2 1 , 0 0 0)

【化 1 7】



40

(0 z 2 3 2 0 0、0 z 2 4 2 0 0、0 z 2 5 2 0 0、1 z 2 6 5 0、

50

$3 \quad z^2_3 + z^2_4 + ((z^2_5 + 2) \times z^2_6) \quad 1, 000)$

【0073】

(C)成分の配合量は、上記(A)成分中のアルケニル基に対する(C)成分中のSi-H基のモル比((C)成分中のSi-H基/(A)成分中のアルケニル基)0.2~1.5となる量であり、0.5~8.5となる量であることがより好ましく、0.8~7.0となる量であることがさらに好ましい。このモル比が0.2未満となる量では架橋密度が低くなり、これにより凝集力、保持力が低くなるおそれがある。一方、1.5を超えると架橋密度が高くなり過ぎて、皮膚に対して適度な粘着力及びタックが得られないことがある。

【0074】

アクリル系やゴム系の接着剤と比べて、シリコーン粘着剤は、剥離時に体毛や皮膚の角層を剥離しにくい特徴があるが、剥離後、再度貼付する時に、粘着力が低下する問題がある。これは、粘着面が角質や体毛で汚染され、再貼付時に粘着面と皮膚との間に粘着を阻害する成分が残留することで粘着力が低下するものと考えられる。

【0075】

また、通常の付加反応硬化型シリコーン粘着剤組成物から得られる粘着剤のリワーク性が悪くなる要因として、粘着剤の硬さが影響すると推測される。粘着剤層が柔らかいと、粘着テープを皮膚から剥がす時に粘着剤層が変形して皮膚の持ち上げを抑制する。その結果、角質や体毛により粘着剤表面が汚染されず、再貼付時に粘着力が低下しない。一方、粘着剤層が硬いと、粘着テープを皮膚から剥がす時に、皮膚を持ち上げるため皮膚への刺激が強くなり、角質や体毛が剥離され粘着剤表面が汚染される。本発明においては、(A)成分と(B)成分の比率と(A1)成分と(A2)成分の比率を調整することで、柔らかくても凝集力のあるシリコーン粘着剤となり、リワーク性を得ることができる。さらに、粘着剤が柔らかいため、皮膚の凸凹した構造にも容易に追従するため、皮膚への濡れ性に優れる。

【0076】

本発明のシリコーン粘着剤組成物において、該組成物中のSiOH基の総量(例えば、(A)及び(B)成分中のSiOH基の合計)に対するSiH基の総量のモル比(SiH基/SiOH基)は、0.02~20万、特に0.1~10万であることが好ましい。なお、上記(A)及び(B)成分を予め一緒に縮合反応に供して縮合反応生成物とした場合、このSiOH基量に対するSiH基の総量のモル比(SiH基/SiOH基)は、0.05~20万、特に0.1~10万であることが好ましい。

【0077】

<(D)成分>

(D)成分は白金族金属系触媒であり、1種単独で又は2種以上を適宜組み合わせて用いることができる。白金族金属系触媒としては、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、塩化白金酸とアルコールとの反応物、塩化白金酸とオレフィン化合物との反応物、塩化白金酸とビニル基含有シロキサンとの反応物、白金とビニル基含有シロキサンの錯体等の白金系触媒が挙げられ、さらに、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、イリジウム等の金属を含有する触媒も挙げられる。本発明においては、これらの中でも白金系触媒が好ましい。

【0078】

(D)成分の添加量は、(A)及び(B)成分の合計に対して質量基準で白金族金属分として1~5,000ppmであり、5~500ppmが好ましく、10~200ppmがより好ましい。1ppm未満では硬化性が低下し、架橋密度が低くなり、保持力が低下し、5,000ppmを超えると処理浴の使用可能時間が短くなる。

【0079】

一般的に、シリコーン粘着剤には(D)成分の触媒を混合されていないことが多いが、本発明でも(D)成分は、実際に使用する前に均一に混合して使用することができる。(D)成分を使用直前に添加することがポットライフの面で望ましい。

【0080】

10

20

30

40

50

< (E) 成分 >

(E) 成分は脂肪族炭化水素系溶剤で、芳香族炭化水素溶剤以外のもので、上記した (A) 及び (B) 成分を均一に溶解するものがあげられる。具体的にはヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、デカン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、イソパラフィン (沸点範囲 115 ~ 138)、などの脂肪族炭化水素系溶剤、またはこれらの混合溶剤などがあげられる。ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、スチレン等の芳香族炭化水素溶剤を含まない。ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソパラフィンが好ましく、ヘプタン、イソパラフィンがより好ましい。(E) 成分の量は、特に限定されないが、(A) 成分及び (B) 成分の合計 100 質量部に対して 25 ~ 900 質量部が好ましく、50 ~ 500 質量部がより好ましく、60 ~ 300 質量部がさらに好ましい。

10

【 0081 】

< (F) 成分 >

(F) 成分は付加反応制御剤であり、1 種単独で又は 2 種以上を適宜組み合わせて用いることができる。付加反応制御剤は、加熱硬化の以前、例えば、シリコーン粘着剤組成物の調合時又は該シリコーン粘着剤組成物の基材への塗工時に、シリコーン粘着剤組成物を含む処理液が、増粘又はゲル化を起こさないようにするために添加することができる任意成分である。

【 0082 】

(F) 成分の具体例としては、

3 - メチル - 1 - ブチン - 3 - オール、
 3 - メチル - 1 - ペンチン - 3 - オール、
 3 , 5 - ジメチル - 1 - ヘキシン - 3 - オール、
 1 - エチニルシクロヘキサノール、
 3 - メチル - 3 - トリメチルシロキシ - 1 - ブチン、
 3 - メチル - 3 - トリメチルシロキシ - 1 - ペンチン、
 3 , 5 - ジメチル - 3 - トリメチルシロキシ - 1 - ヘキシン、
 1 - エチニル - 1 - トリメチルシロキシシクロヘキサン、
 ビス (2 , 2 - ジメチル - 3 - ブチノキシ) ジメチルシラン、
 1 , 3 , 5 , 7 - テトラメチル - 1 , 3 , 5 , 7 - テトラビニルシクロテトラシロキサン、
 1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチル - 1 , 3 - ジビニルジシロキサン
 等が挙げられる。

20

30

【 0083 】

(F) 成分の配合量は、(A) 及び (B) 成分の合計 100 質量部に対して 0 ~ 8 質量部の範囲であり、配合する場合 0 . 05 ~ 8 質量部の範囲が好ましく、0 . 1 ~ 5 質量部の範囲であるのがより好ましい。(F) 成分の配合量が 8 質量部以下であれば、得られる組成物の硬化性が低下することもない。

【 0084 】

< その他の任意成分 >

本発明のシリコーン粘着剤組成物には、上記各成分以外に任意成分を添加することができる。例えば、ポリジメチルシロキサン、ポリジメチルジフェニルシロキサン等の非反応性のオルガノポリシロキサン；フェノール系、キノン系、アミン系、リン系、ホスファイト系、イオウ系、チオエーテル系等の酸化防止剤；トリアゾール系、ベンゾフェノン系等の光安定剤；リン酸エステル系、ハロゲン系、リン系、アンチモン系等の難燃剤；カチオン活性剤、アニオン活性剤、非イオン系活性剤等の帯電防止剤；塗工時に粘度を下げるための溶剤として、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、デカン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、イソパラフィン等の脂肪族炭化水素系溶剤、工業用ガソリン、石油ベンジン、ソルベントナフサ等の炭化水素系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、2 - ペンタノン、3 - ペンタノン、2 - ヘキサノン、2 - ヘプタノン、4 - ヘプタノン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、アセトニルアセトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブ

40

50

ロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル等のエステル系溶剤、ジエチルエーテル、ジブロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、1, 2 - ジメトキシエタン、1, 4 - ジオキサン等のエーテル系溶剤、2 - メトキシエチルアセタート、2 - エトキシエチルアセタート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセタート、2 - ブトキシエチルアセタート等のエステルとエーテル部分を有する溶剤、ヘキサメチルジシロキサン、オクタメチルトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、トリス(トリメチルシロキシ)メチルシラン、テトラキス(トリメチルシロキシ)シラン等のシロキサン系溶剤、又はこれらの混合溶剤；染料；顔料等が使用できる。これらは1種単独で又は2種以上を適宜組み合わせる用いることができる。なお、上記任意成分としての溶剤は、(E)成分とは別にシリコーン粘着剤組成物に添加することで塗工時に組成物の粘度等を好ましいものに調整できる。

10

【0085】

<組成物の製造方法>

本発明のシリコーン粘着剤組成物は、(A)～(D)成分、必要に応じて(E)、(F)、その他の成分を混合することにより得ることができる。各成分の混合の順序は特に限定されない。また、上述のように、(A)成分と(B)成分に代えて(A)及び(B)成分を縮合反応させて得られる(AB)成分を使用できる。(AB)成分は、例えば以下のようにして得ることができる。(A1)成分、(A2)成分、(B)成分、必要に応じて(E)成分(溶剤)、アルカリ性触媒(アンモニア水等)からなる溶液を室温で攪拌して(A2)成分と(B)成分の縮合反応物を得る。さらにこれを還流させながら加熱して反応生成物((A2)成分と(B)成分の縮合反応物と(A1)成分との混合物)を得る。

20

【0086】

そして、(A)及び(B)成分、又は、(AB)成分に、必要であれば(F)成分、(E)成分を添加、混合し、シリコーン粘着剤ベース組成物を合成する。前記ベース組成物に(C)成分、(D)成分を混合することでシリコーン粘着剤組成物を調整する。

【0087】

<組成物の用途>

上記のように製造された本発明の皮膚貼付用付加反応硬化型シリコーン粘着剤組成物を種々の基材に塗工し、所定の条件にて硬化させることによりシリコーン粘着剤層を得ることができる。

30

【0088】

<皮膚貼付用粘着テープ>

例えば、基材と、この基材の少なくとも片面に、皮膚貼付用付加反応硬化型シリコーン粘着剤組成物の硬化物からなる粘着剤層を有する皮膚貼付用粘着テープとして好適に用いることができる。

【0089】

基材としては、紙やプラスチック製のプラスチックフィルム、不織布、ラミネートフィルム、ガラス、金属、布等が選択される。紙としては、上質紙、コート紙、アート紙、グラシン紙、ポリエチレンラミネート紙、クラフト紙、和紙、合成紙等が挙げられる。プラスチックフィルムとしては、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエステルフィルム、ポリイミドフィルム、ポリアミドフィルム、ポリウレタンフィルム、ポリ尿素フィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリテトラフルオロエチレンフィルム、ポリスチレンフィルム、エチレン-酢酸ビニル共重合体フィルム、エチレン-ビニルアルコール共重合体フィルム、トリアセチルセルロースフィルム、ポリエーテルエーテルケトンフィルム、ポリフェニレンサルファイドフィルム等が挙げられる。不織布としては、合成繊維不織布、天然繊維不織布等が挙げられる。ラミネートフィルムとしては、不織布とプラスチックフィルムをラミネートしたもの、紙とプラスチックフィルムをラミネートしたもの等が挙げられる。ガラスについても、厚みや種類等について特に制限はなく、化学強化処理等をしたものでもよい。また、ガラス繊維も適用でき、ガラス繊維は単体でも他の樹

40

50

脂と複合したものを使用してもよい。金属としては、アルミ箔、銅箔、金箔、銀箔、ニッケル箔等が例示される。

【0090】

これらの基材とシリコン粘着剤層の密着性をさらに向上させるために、基材としてプライマー処理、コロナ処理、エッチング処理、又はプラズマ処理したものを用いてもよい。

【0091】

塗工方法は、公知の塗工方式を用いて塗工すればよく、コンマコーター、リップコーター、ロールコーター、ダイコーター、ナイフコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、バーコーター、キスコーター、グラビアコーター、スクリーン塗工、浸漬塗工、キャスト塗工等が挙げられる。塗工する際には、上記任意成分に記載された溶剤で適宜希釈してもよい。この場合、シリコン粘着剤組成物20～60質量％溶液とすることができる。

10

【0092】

塗工量は用途に応じて適宜設定されるが、通常、硬化したあとのシリコン粘着剤層の厚みが2～2,000μm、特に3～1,000μmとなる量が好ましい。

【0093】

付加反応硬化型シリコン粘着剤組成物の硬化条件としては、70～250℃で10秒～10分とすればよいが、この限りではない。

【0094】

本発明の皮膚貼付用粘着テープは、上記のように基材に本発明の付加反応硬化型シリコン粘着剤組成物を直接塗工し、硬化させてシリコン粘着剤層とすることにより製造してもよいし、剥離コーティングを行った剥離フィルム又は剥離紙に該組成物を塗工し、硬化させてシリコン粘着剤層とした後、該シリコン粘着剤層を上記の基材に貼り合わせる転写法により製造してもよい。

20

【0095】

<皮膚貼付用粘着テープの使用方法>

本発明の皮膚貼付用粘着テープは皮膚に貼付して使用することができる。この皮膚貼付用粘着テープは、人の皮膚に対して適度な粘着力を有するため、基材を皮膚にしっかりと固定することができるうえ、貼り直し時に粘着力の低下が少なく、リワーク性及び耐久性にも優れており、人の皮膚に対して優しく使用することができる。

【実施例】

30

【0096】

以下に、合成例及び実施例と比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、各例中、粘度は25℃における値であり、部は質量部を示し、特性値は下記の試験方法による測定値を示す。また、各例中、Meはメチル基、Viはビニル基を表す。

【0097】

<使用原料>

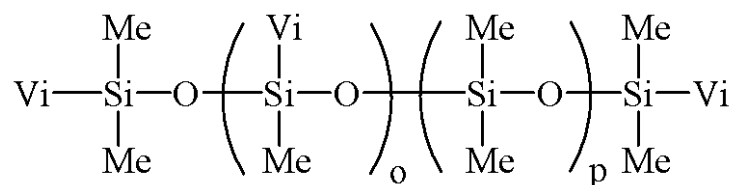
(A)成分

(A-1)

30質量％の濃度となるようにトルエンで溶解したときの粘度が4,000mPa・sであり、分子鎖両末端がビニル基で封鎖され、0.002mol/100gのビニル基量を有する下記式で示されるジメチルポリシロキサン。

40

【化18】



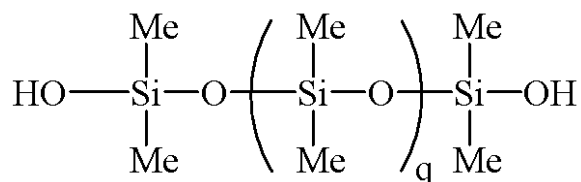
(ここで、o及びpは上記の粘度を満たす数)

50

(A - 2)

30質量%の濃度となるようにトルエンで溶解したときの粘度が1,400mPa・sであり、分子鎖両末端が水酸基で封鎖された下記式で表されるジメチルポリシロキサン。

【化19】



10

(ここで、qは上記の粘度を満たす数)

(B)成分

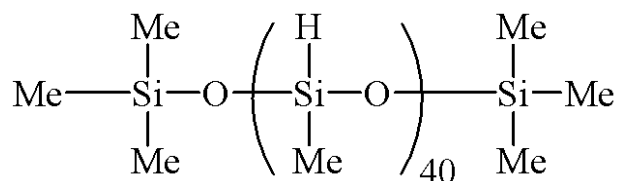
(B-1)

Me₃SiO_{0.5}単位、SiO₂単位及びケイ素原子に結合した水酸基を有するシロキサン単位からなるポリシロキサン (Me₃SiO_{0.5}単位 / SiO₂単位 (モル比) = 0.80、ケイ素原子結合水酸基含有量1.2質量%、重量平均分子量4,000)

(C)成分

下記式で示されるメチルヒドロジェンポリシロキサン

【化20】



20

(D)成分

白金とビニル基含有シロキサン錯体 (白金分として0.5%含有)

(E)成分

n-ヘプタン

(F)成分

エチルシクロヘキサノール

【0098】

[合成例1]

(A1)成分として、(A-1)(64.0部)、(A2)成分として、(A-2)(16.0部)、(B)成分として、(B-1)(20.0部)、n-ヘプタン(66.1部)、及びアンモニア水(0.5部)からなる溶液を室温(25℃、以下同じ)で12時間攪拌して(A)成分と(B)成分の縮合反応物を得た。なお、前記(A-1)は、その一部未封鎖末端にSiOH基が残存するため、(B-1)と縮合することができる。このため(A-1)と(A-2)が(B-1)と縮合して前記縮合反応物を与える。次いでこのものを還流させながら約100℃～115℃で6時間加熱し、アンモニアと水を留去した。得られた反応生成物を放冷したのち、これに(F)成分(0.2部)を添加し、固形分が約60質量%となるようにn-ヘプタンを加えて混合し、シリコン粘着剤ベース組成物Aを合成した。

40

【0099】

[合成例2]

(A1)成分として、(A-1)(16.0部)、(A2)成分として、(A-2)(64.0部)、(B)成分として、(B-1)(20.0部)、n-ヘプタン(66.4部)、及びアンモニア水(0.5部)からなる溶液を室温で12時間攪拌して(A)成分と(B)成分の縮合反応物を得た。次いでこのものを還流させながら約100℃～115℃で6時間加熱し、アンモニアと水を留去した。得られた反応生成物を放冷したのち、これ

50

に (F) 成分 (0 . 2 部) を添加し、固形分が約 6 0 質量 % となるように n - ヘプタンを加えて混合し、シリコーン粘着剤ベース組成物 B を合成した。

【 0 1 0 0 】

[合成例 3]

(A 1) 成分として、(A - 1) (4 8 . 0 部)、(A 2) 成分として、(A - 2) (1 2 . 0 部)、(B) 成分として、(B - 1) (4 0 . 0 部)、n - ヘプタン (6 6 . 2 部)、及びアンモニア水 (0 . 5 部) からなる溶液を室温で 1 2 時間攪拌して (A) 成分と (B) 成分の縮合反応物を得た。次いでこのものを還流させながら約 1 0 0 ~ 1 1 5 で 6 時間加熱し、アンモニアと水を留去した。得られた反応生成物を放冷したのち、これに (F) 成分 (0 . 2 部) を添加し、固形分が約 6 0 質量 % となるように n - ヘプタンを加えて混合し、シリコーン粘着剤ベース組成物 C を合成した。

10

【 0 1 0 1 】

[合成例 4]

(A 1) 成分として、(A - 1) (2 4 . 0 部)、(A 2) 成分として、(A - 2) (3 6 . 0 部)、(B) 成分として、(B - 1) (4 0 . 0 部)、n - ヘプタン (6 6 . 3 部)、及びアンモニア水 (0 . 5 部) からなる溶液を室温で 1 2 時間攪拌して (A) 成分と (B) 成分の縮合反応物を得た。次いでこのものを還流させながら約 1 0 0 ~ 1 1 5 で 6 時間加熱し、アンモニアと水を留去した。得られた反応生成物を放冷したのち、これに (F) 成分 (0 . 2 部) を添加し、固形分が約 6 0 質量 % となるように n - ヘプタンを加えて混合し、シリコーン粘着剤ベース組成物 D を合成した。

20

【 0 1 0 2 】

[合成例 5]

(A 1) 成分として、(A - 1) (3 8 . 0 部)、(A 2) 成分として、(A - 2) (5 7 . 0 部)、(B) 成分として、(B - 1) (5 . 0 部)、n - ヘプタン (6 6 . 2 部)、及びアンモニア水 (0 . 5 部) からなる溶液を室温で 1 2 時間攪拌して (A) 成分と (B) 成分の縮合反応物を得た。次いでこのものを還流させながら約 1 0 0 ~ 1 1 5 で 6 時間加熱し、アンモニアと水を留去した。得られた反応生成物を放冷したのち、これに (F) 成分 (0 . 2 部) を添加し、固形分が約 6 0 質量 % となるように n - ヘプタンを加えて混合し、シリコーン粘着剤ベース組成物 E を合成した。

30

【 0 1 0 3 】

[合成例 6]

(A 1) 成分として、(A - 1) (8 0 . 0 部)、(B) 成分として、(B - 1) (2 0 . 0 部)、n - ヘプタン (6 6 . 0 部)、及びアンモニア水 (0 . 5 部) からなる溶液を室温で 1 2 時間攪拌して (A) 成分と (B) 成分の縮合反応物を得た。なお、前記 (A - 1) は、上記のように (B - 1) と縮合することができるため (A - 1) と (B - 1) とが縮合して前記縮合反応物を与える。次いでこのものを還流させながら約 1 0 0 ~ 1 1 5 で 6 時間加熱し、アンモニアと水を留去した。得られた反応生成物を放冷したのち、これに (F) 成分 (0 . 2 部) を添加し、固形分が約 6 0 質量 % となるように n - ヘプタンを加えて混合し、シリコーン粘着剤ベース組成物 F を合成した。

40

【 0 1 0 4 】

[合成例 7]

(A 1) 成分として、(A - 1) (8 . 0 部)、(A 2) 成分として、(A - 2) (7 2 . 0 部)、(B) 成分として、(B - 1) (2 0 . 0 部)、n - ヘプタン (6 6 . 4 部)、及びアンモニア水 (0 . 5 部) からなる溶液を室温で 1 2 時間攪拌して (A) 成分と (B) 成分の縮合反応物を得た。次いでこのものを還流させながら約 1 0 0 ~ 1 1 5 で 6 時間加熱し、アンモニアと水を留去した。得られた反応生成物を放冷したのち、これに (F) 成分 (0 . 2 部) を添加し、固形分が約 6 0 質量 % となるように n - ヘプタンを加えて混合し、シリコーン粘着剤ベース組成物 G を合成した。

【 0 1 0 5 】

[合成例 8]

50

(A 1)成分として、(A - 1)(60.0部)、(B)成分として、(B - 1)(40.0部)、n - ヘプタン(66.1部)、及びアンモニア水(0.5部)からなる溶液を室温で12時間攪拌して(A)成分と(B)成分の縮合反応物を得た。次いでこのものを還流させながら約100 ~ 115 で6時間加熱し、アンモニアと水を留去した。得られた反応生成物を放冷したのち、これに(F)成分(0.2部)を添加し、固形分が約60質量%となるようにn - ヘプタンを加えて混合し、シリコーン粘着剤ベース組成物Hを合成した。

【0106】

[合成例9]

(A 1)成分として、(A - 1)(6.0部)、(A 2)成分として、(A - 2)(54.0部)、(B)成分として、(B - 1)(40.0部)、n - ヘプタン(66.4部)、及びアンモニア水(0.5部)からなる溶液を室温で12時間攪拌して(A)成分と(B)成分の縮合反応物を得た。次いでこのものを還流させながら約100 ~ 115 で6時間加熱し、アンモニアと水を留去した。得られた反応生成物を放冷したのち、これに(F)成分(0.2部)を添加し、固形分が約60質量%となるようにn - ヘプタンを加えて混合し、シリコーン粘着剤ベース組成物Iを合成した。

10

【0107】

[合成例10]

(A 1)成分として、(A - 1)(20.0部)、(A 2)成分として、(A - 2)(30.0部)、(B)成分として、(B - 1)(50.0部)、n - ヘプタン(66.3部)、及びアンモニア水(0.5部)からなる溶液を室温で12時間攪拌して(A)成分と(B)成分の縮合反応物を得た。次いでこのものを還流させながら約100 ~ 115 で6時間加熱し、アンモニアと水を留去した。得られた反応生成物を放冷したのち、これに(F)成分(0.2部)を添加し、固形分が約60質量%となるようにn - ヘプタンを加えて混合し、シリコーン粘着剤ベース組成物Jを合成した。

20

【0108】

[合成例11]

(A 1)成分として、(A - 1)(36.0部)、(A 2)成分として、(A - 2)(54.0部)、(B)成分として、(B - 1)(10.0部)、n - ヘプタン(66.2部)、及びアンモニア水(0.5部)からなる溶液を室温で12時間攪拌して(A)成分と(B)成分の縮合反応物を得た。次いでこのものを還流させながら約100 ~ 115 で6時間加熱し、アンモニアと水を留去した。得られた反応生成物を放冷したのち、これに(F)成分(0.2部)を添加し、固形分が約60質量%となるようにn - ヘプタンを加えて混合し、シリコーン粘着剤ベース組成物Kを合成した。

30

【0109】

[合成例12]

(A 1)成分として、(A - 1)(72.0部)、(A 2)成分として、(A - 2)(8.0部)、(B)成分として、(B - 1)(20.0部)、n - ヘプタン(66.0部)、及びアンモニア水(0.5部)からなる溶液を室温で12時間攪拌して(A)成分と(B)成分の縮合反応物を得た。次いでこのものを還流させながら約100 ~ 115 で6時間加熱し、アンモニアと水を留去した。得られた反応生成物を放冷したのち、これに(F)成分(0.2部)を添加し、固形分が約60質量%となるようにn - ヘプタンを加えて混合し、シリコーン粘着剤ベース組成物Lを合成した。

40

【0110】

[合成例13]

(A 1)成分として、(A - 1)(12.0部)、(A 2)成分として、(A - 2)(68.0部)、(B)成分として、(B - 1)(20.0部)、n - ヘプタン(66.0部)、及びアンモニア水(0.5部)からなる溶液を室温で12時間攪拌して(A)成分と(B)成分の縮合反応物を得た。次いでこのものを還流させながら約100 ~ 115 で6時間加熱し、アンモニアと水を留去した。得られた反応生成物を放冷したのち、これに

50

(F)成分(0.2部)を添加し、固形分が約60質量%となるようにn-ヘプタンを加えて混合し、シリコーン粘着剤ベース組成物Mを合成した。

【0111】

[合成例14]

(A1)成分として、(A-1)(22.0部)、(A2)成分として、(A-2)(33.0部)、(B)成分として、(B-1)(45.0部)、n-ヘプタン(66.0部)、及びアンモニア水(0.5部)からなる溶液を室温で12時間攪拌して(A)成分と(B)成分の縮合反応物を得た。次いでこのものを還流させながら約100～115℃で6時間加熱し、アンモニアと水を留去した。得られた反応生成物を放冷したのち、これに(F)成分(0.2部)を添加し、固形分が約60質量%となるようにn-ヘプタンを加えて混合し、シリコーン粘着剤ベース組成物Nを合成した。

10

【0112】

<実施例1～10、比較例1～6>

上記に示すシリコーン粘着剤ベース組成物A～N及び(C)成分を表の配合量に従いフラスコに取り、n-ヘプタン83.4部で希釈し、攪拌して溶解した。得られた溶液に、(D)成分を0.8部添加し、攪拌混合することでシリコーン粘着剤組成物を調整した。このシリコーン粘着剤組成物について、後述の方法で硬化物を調製し、皮膚粘着力、再貼付時の粘着力を下記の測定法に従って測定した。結果を表に示す。

【0113】

[皮膚粘着力]

20

シリコーン粘着剤組成物の40質量% n-ヘプタン溶液を、厚み23μm、幅25mmのポリエチレンテレフタレートフィルムに硬化後の厚みが100μmとなるようにアプリケーションターを用いて塗工した後、130℃、1分の条件で加熱し硬化させ、粘着テープを作成した。この粘着テープを人の前腕に貼り付け、室温で約30分間放置した後、25℃において、粘着テープの一端を剥離し、それを引張試験機を用いて60mm/分の引張り速度で90°の角度で該前腕から引き剥がすのに要する力(N/25mm)を測定した。

【0114】

[再貼付後の皮膚粘着力]

皮膚粘着力測定で剥離した粘着テープを、再度人の前腕に貼り付け、室温で約30分間放置した後、25℃において、粘着テープの一端を剥離し、それを引張試験機を用いて60mm/分の引張速度で90°の角度で該前腕から引き剥がすのに要する力(N/25mm)を測定した。

30

【0115】

[リワーク性]

上記皮膚粘着力測定において、人の前腕に対するリワーク性について、以下の基準に基づいて、3段階で評価した。

- ：再貼付時の粘着力の低下率が15%未満
- ：再貼付時の粘着力の低下率が15%以上30%未満
- ×：再貼付時の粘着力の低下率が30%以上

【0116】

40

[皮膚からの剥離評価]

上記皮膚粘着力測定において、人の前腕から剥離する際の疼痛について、以下の基準に基づいて、3段階で評価した。

- ：痛みを感じない
- ：多少の痛みを感じる
- ×：強い痛みを感じる

【0117】

[剥離後の粘着テープの外観]

上記再貼付後の皮膚粘着力の確認において、再貼付後の剥離で得られた粘着テープの外観を観察し、以下の基準に基づいて、3段階で評価した。

50

○：角質や体毛が僅かにみられる

：角質や体毛がみられる

×：角質や体毛が多くみられる

【 0 1 1 8 】

[粘着テープの耐久性]

シリコン粘着剤組成物の n - ヘプタン 4 0 質量 % 溶液を、厚み 2 3 μ m、幅 2 5 m m のポリエチレンテレフタレートフィルムに硬化後の厚みが 1 0 0 μ m となるようにアプリケーションターを用いて塗工した後、1 3 0 、1 分の条件で加熱し硬化させ、粘着テープを作成した。この粘着テープを人の前腕に貼り付け、貼付 2 4 時間経過後の試験片の状況を観察して、試験片の変形、皺、剥がれ、及び剥離後の糊残りの発生の程度によって、以下の基準に基づいて、3 段階で評価した。

10

○：発生がほとんどない

：多少発生する

×：顕著に発生する

【 0 1 1 9 】

【 表 1 】

	実施例					
	1	2	3	4	5	6
シリコン粘着剤ベース 組成物 A [部数]	166.7	83.35	-	-	-	-
シリコン粘着剤ベース 組成物 B [部数]	-	83.35	166.7	-	-	-
シリコン粘着剤ベース 組成物 C [部数]	-	-	-	166.7	83.35	-
シリコン粘着剤ベース 組成物 D [部数]	-	-	-	-	83.35	166.7
(C) 成分 [部数]	0.41	0.257	0.103	0.308	0.231	0.154
(A) 成分 (部数) / (B) 成分 (部数)	80/20	80/20	80/20	60/40	60/40	60/40
(A-1) 成分 (部数) / (A-2) 成分 (部数)	80/20	50/50	20/80	80/20	60/40	40/60
(C) Si H (mol) / (A) Si Vi (mol)	5	5	5	5	5	5
皮膚粘着力 [N / 2 5 m m]	0.31	0.35	1.13	1.29	1.55	3.66
貼り直し時の皮膚粘着力 [N / 2 5 m m]	0.27	0.30	1.02	1.10	1.32	2.85
リワーク性	○	○	○	○	○	△
皮膚からの剥離評価	○	○	○	○	○	△
剥離後の粘着テープの外観	○	○	○	○	○	○
粘着テープの耐久性	○	○	○	○	○	○

20

30

40

【 0 1 2 0 】

50

【表 2】

	実施例			
	7	8	9	10
シリコーン粘着剤ベース 組成物K[部数]	166.7			
シリコーン粘着剤ベース 組成物L[部数]		166.7		
シリコーン粘着剤ベース 組成物M[部数]			166.7	
シリコーン粘着剤ベース 組成物N[部数]				166.7
(C) 成分[部数]	0.231	0.462	0.077	0.141
(A) 成分 (部数) / (B) 成分 (部数)	90/10	80/20	80/20	55/45
(A-1) 成分 (部数) / (A-2) 成分 (部数)	40/60	90/10	15/85	40/60
(C) SiH (mol) / (A) SiVi (mol)	5	5	5	5
皮膚粘着力 [N/25mm]	0.38	0.34	2.27	3.85
貼り直し時の皮膚粘着力 [N/25mm]	0.33	0.31	2.03	3.10
リワーク性	○	○	○	△
皮膚からの剥離評価	○	○	○	△
剥離後の粘着テープの外観	○	○	○	○
粘着テープの耐久性	○	○	○	○

【0121】

10

20

30

40

50

【表 3】

	比較例					
	1	2	3	4	5	6
シリコーン粘着剤ベース 組成物 E [部数]	166.7	—	—	—	—	—
シリコーン粘着剤ベース 組成物 F [部数]	—	166.7	—	—	—	—
シリコーン粘着剤ベース 組成物 G [部数]	—	—	166.7	—	—	—
シリコーン粘着剤ベース 組成物 H [部数]	—	—	—	166.7	—	—
シリコーン粘着剤ベース 組成物 I [部数]	—	—	—	—	166.7	—
シリコーン粘着剤ベース 組成物 J [部数]	—	—	—	—	—	166.7
(C) 成分 [部数]	0.244	0.513	0.051	0.385	0.038	0.128
(A) 成分 (部数) / (B) 成分 (部数)	95/5	80/20	80/20	60/40	60/40	50/50
(A-1) 成分 (部数) / (A-2) 成分 (部数)	40/60	100/0	10/90	100/0	10/90	40/60
(C) SiH (mol) / (A) SiVi (mol)	5	5	5	5	5	5
皮膚粘着力 [N/25mm]	脱落	0.23	5.57	0.77	6.55	5.89
貼り直し時の皮膚粘着力 [N/25mm]	脱落	0.16	4.25	0.51	4.35	3.15
リワーク性	—	×	△	×	×	×
皮膚からの剥離評価	—	○	×	○	×	×
剥離後の粘着テープの外観	—	○	×	○	×	×
粘着テープの耐久性	×	×	○	○	○	○

【0122】

表 1～3 に示されるように、実施例 1～10 (本発明) は、人の皮膚に対して適度な粘着力を有し、貼り直し時に粘着力の低下が少なく、優れたリワーク性、耐久性を示す粘着剤層を与えるシリコーン粘着剤組成物であることが明らかである。一方、本発明の範囲外である比較例 1～6 は、適度な粘着力、貼り直し時の粘着力、リワーク性、耐久性のすべてを満足できないことが明らかである。したがって、本発明のシリコーン粘着剤組成物は上記のような優れた性能を発揮する粘着剤層を与えるものであり、この粘着剤層を備えた皮膚貼付用粘着テープの利用価値は高い。

【0123】

なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

C 0 9 J	11/06 (2006.01)	C 0 9 J	11/06
C 0 9 J	11/04 (2006.01)	C 0 9 J	11/04
C 0 9 J	7/20 (2018.01)	C 0 9 J	7/20
A 6 1 K	47/34 (2017.01)	A 6 1 K	47/34

(72)発明者 青木 俊司

群馬県安中市松井田町人見 1 番地 1 0 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

審査官 佐々木 大輔

(56)参考文献

特開 2 0 0 4 - 0 6 7 7 2 0 (J P , A)
特開 2 0 1 6 - 1 9 4 0 2 8 (J P , A)
特開 2 0 0 9 - 2 7 4 9 5 9 (J P , A)
特開 2 0 1 7 - 2 2 2 8 1 9 (J P , A)
特開 2 0 1 1 - 0 0 1 4 4 8 (J P , A)
特開 2 0 0 8 - 2 7 4 2 5 1 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

A 6 1 K 9 / 0 0 - 9 / 7 2
A 6 1 K 4 7 / 0 0 - 4 7 / 6 9
C 0 9 J 7 / 0 0 - 7 / 5 0
C 0 9 J 9 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0
J S T P l u s / J M E D P l u s / J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)
C A p l u s / M E D L I N E / E M B A S E / B I O S I S (S T N)