



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102174309 A

(43) 申请公布日 2011.09.07

(21) 申请号 201110006971.3

(22) 申请日 2011.01.13

(71) 申请人 深圳市森日有机硅材料有限公司

地址 518000 广东省深圳市南山区蛇口海月
花园 8 栋 303

(72) 发明人 李彦民

(74) 专利代理机构 深圳市威世博知识产权代理
事务所(普通合伙) 44280
代理人 何青瓦

(51) Int. Cl.

C09J 183/07(2006.01)

C09J 183/06(2006.01)

C09J 123/20(2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 9 页

(54) 发明名称

一种无溶剂型的有机硅压敏胶粘剂及其制备
方法

(57) 摘要

本发明涉及一种无溶剂型的有机硅压敏胶粘剂，所述有机硅压敏胶粘剂的成分包括：100 质量份的端基为链烯基的聚二甲基硅氧烷；1～300 质量份的端基为羟基的聚二甲基硅氧烷；1～50 质量份的 MQ 树脂；1～30 质量份的聚异丁烯；20～200 质量份的稀释剂；0.1～5 质量份的交联剂和能使有机硅压敏胶粘剂固化的铂催化剂。本发明还涉及一种有机硅压敏胶粘剂的制备方法。该有机硅压敏胶具有良好的初粘性、长效性、适宜的剥离强度和药物透释性等特点，无毒环保，可以反复使用，可制成压敏胶粘带、医用压敏胶条，以及其他需要这种压敏性能的功能材料。

1. 一种无溶剂型的有机硅压敏胶粘剂, 其特征在于 : 所述有机硅压敏胶粘剂的成分包括 :

100 质量份的端基为链烯基的聚二甲基硅氧烷 ;
1 ~ 300 质量份的端基为羟基的聚二甲基硅氧烷 ;
1 ~ 50 质量份的 MQ 树脂 ;
1 ~ 30 质量份的聚异丁烯 ;
20 ~ 200 质量份的稀释剂 ;
0.1 ~ 5 质量份的交联剂 ; 以及
能使压敏胶粘剂固化的铂催化剂。

2. 如权利要求 1 所述的有机硅压敏胶粘剂, 其特征在于 : 在 25℃ 时, 所述端基为链烯基的聚二甲基硅氧烷的粘度为 500 ~ 50,000mPa · s。

3. 如权利要求 1 所述的有机硅压敏胶粘剂, 其特征在于 : 在 25℃ 时, 所述端基为羟基的聚二甲基硅氧烷的粘度为 50 ~ 5,000mPa · s。

4. 如权利要求 1 所述的有机硅压敏胶粘剂, 其特征在于 : 所述 MQ 树脂是由 $R_3SiO_{1/2}$ 基团和 $SiO_{4/2}$ 基团组成, $R_3SiO_{1/2}$ 基团和 $SiO_{4/2}$ 基团的摩尔比为 0.6 : 1 ~ 1.9 : 1。

5. 如权利要求 1 所述的有机硅压敏胶粘剂, 其特征在于 : 所述聚异丁烯的分子量在 350 ~ 3500 之间。

6. 如权利要求 1 所述的有机硅压敏胶粘剂, 其特征在于 : 所述稀释剂的成分是硅油, 在 25℃ 时, 其粘度为 50 ~ 1,000mPa · s。

7. 如权利要求 1 所述的有机硅压敏胶粘剂, 其特征在于 : 所述交联剂是分子中至少含有两个 Si-H 基的有机氢化聚硅氧烷。

8. 如权利要求 1 所述的有机硅压敏胶粘剂, 其特征在于 : 所述铂催化剂是处理后的铂、铂黑、氯铂酸、乙醇改性的氯铂酸、氯铂酸 / 烯烃络合物、氯铂酸 / 烯烃硅氧烷络合物、或者氯铂酸 / 二乙烯基四甲基二硅氧烷络合物。

9. 一种有机硅压敏胶粘剂的制备方法, 其特征在于 : 所述制备方法包括如下步骤 :

步骤一 : 制备 MQ 树脂 ;

步骤二 : 将 100 质量份的端基为链烯基的聚二甲基硅氧烷、1 ~ 300 质量份的端基为羟基的聚二甲基硅氧烷、1 ~ 50 质量份步骤一制得的 MQ 树脂、1 ~ 30 质量份的聚异丁烯和 20 ~ 200 质量份的稀释剂进行混合, 搅拌均匀, 得到基胶 ;

步骤三 : 将步骤二中制得的基胶分成第一和第二两等份, 第一份中加入 0.01 ~ 1 份的铂催化剂并混匀, 第二份中加入 0.01 ~ 10 份的交联剂和 0.0001 ~ 0.01 质量份的抑制剂并混匀, 然后将第一份和第二份混合均匀, 在 150℃ 下固化 3 分钟, 得到无溶剂型的有机硅压敏胶粘剂。

10. 如权利要求 9 所述的有机硅压敏胶粘剂的制备方法, 其特征在于 : 在所述步骤三中, 所述抑制剂为 1- 乙炔基 - 环己醇、3- 甲基 -1- 戊烯 -3- 醇或苯并三唑。

一种无溶剂型的有机硅压敏胶粘剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种有机硅压敏胶粘剂及其制备方法,尤其是指一种具有良好的初粘性、长效性、适宜的剥离强度和药物透释性的无溶剂型的有机硅压敏胶粘剂。

背景技术

[0002] 压敏胶 (Pressure Sensitive Adhesive, 简称PSA) 粘剂是一种只需施加指压就可在短时间内达到良好粘着效果的粘着剂。它可以像流体一样快速地润湿表面,又可像固体般地防止剥离,被广泛用于生产胶粘带、压敏型标签、卫生用品以及其他同类型产品。压敏胶粘剂的典型特征在于它的剪切强度、剥离强度、粘着性及胶粘剂转移性(即去除胶带后残留的胶粘剂量)。有机硅压敏胶不仅具有压敏胶必需的良好的粘接强度和初粘性,还有许多独特的性能,如:对高能和低能表面材料具有良好的粘附性,对未处理的难粘材料如聚四氟乙烯等有较好的粘接性能;具有突出的耐高低温性能,可在 -73°C ~ 296°C 之间长期使用;良好的抗剪切强度,可以接受的探针初粘力和室温折叠剪切;具有良好的化学惰性,使用寿命长,同时具有突出的耐湿性和电性能;具有一定的液体可渗透性和生物惰性,可用于治疗药物与人的皮肤的粘接等。

[0003] 有机硅PSA通常由有机硅橡胶、MQ型硅树脂(含有M单元 $R_3SiO_{1/2}$ 和Q链节 $SiO_{4/2}$)、交联剂、催化剂和有机溶剂等组成。

[0004] 较早使用的有机硅压敏胶是低固含量溶剂型的压敏胶,传统溶剂是甲苯、二甲苯、二氯甲苯、石油醚以及其混合物等。关于溶剂型有机硅压敏胶已有许多专利报道,例如,美国专利第 5939477 号介绍了用溶剂(如三氯氟甲烷、己烷、苯、二甲苯等)溶解硅树脂和聚二甲基硅氧烷(羟基封端)的混合物,浓缩后,加入用端基为硅羟基的聚异丁烯浓缩,蒸发溶剂,制成压敏胶粘剂,将这种压敏胶粘剂涂于基材上进行硫化。另一篇美国专利第 5612400 号描述了用线型和环型的有机硅氧烷单体代替挥发性的有机溶剂合成有机硅压敏胶,在这种方法中,其优点是有机硅氧烷可作为一种非污染型、可循环利用的载体使用,其缺点是成本太高,不利于推广。虽然溶剂型有机硅压敏胶的性能优异,但是需要使用大量的溶剂,消耗大量的原料和能源,与此同时,在一定程度上也会造成环境污染。

[0005] 在有机硅压敏胶的各组分中,对产品的粘度起决定作用的是高分子质量的硅橡胶。若要提高固含量,必须使用低粘度的硅橡胶,即使用低分子质量的硅橡胶,但这会降低压敏胶的性能,甚至失去压敏性。现在一般采用低粘度的乙烯基聚二甲基硅氧烷或(和)低粘度的羟基聚硅氧烷代替原来高粘度的聚硅氧烷,与 MQ 树脂构成加成型固化的有机硅压敏胶,既提高了固含量,又具有较好的粘接性能。美国专利第 7799433B2 号描述了在乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷(聚合度为 300 ~ 2000) 和硅树脂(含有 $R^1_3SiO_{1/2}$ 单体和 $SiO_{4/2}$ 单体的摩尔比为 0.5 ~ 1.5) 的混合物或部分缩合产物中加入苯酚类抑制剂(或苯酚改性的聚二甲基硅氧烷)和芳香族氨基类抑制剂(或芳香族氨基改性的聚二甲基硅氧烷),通过 Pt 催化剂固化而成高温时具有优异剥离强度的压敏胶。美国专利第 0172140A1 号描述了用含有羟基的聚二甲基硅氧烷生胶和含有羟基的 MQ 树脂(M : Q 小于 1.1 : 1) 加成催化而成具

有高粘度和高折叠剪切强度和较宽范围的剥离强度的压敏胶。也有其他专利记载了将含有链烯基和羟基的聚硅氧烷通过一些方式混合作为压敏胶的组成部分，如美国专利公开号为 2010/0168313A1 描述了一侧端基为羟基，另一侧端基为链烯基的聚硅氧烷（羟基封端的聚硅氧烷、含氢硅树脂和催化剂缩合而成）、链烯基封端的聚硅氧烷和有机硅树脂，通过 Pt 固化而成高温时也具有优异粘性和良好的剥离强度的压敏胶。又如美国专利第 7687591 号描述用含有链烯基的聚硅氧烷和含有羟基的 MQ 树脂、稀释剂、含氢交联剂、Pt 催化剂和抑制剂制成无溶剂型的压敏胶，这种压敏胶高温时具有优异的粘接强度。如美国专利第 6387487 号描述了将乙烯基封端的聚硅氧烷、羟基封端的聚硅氧烷与硅树脂用两种硫化剂（加成型和有机硫化剂）固化而成高温时具有优异的粘接强度的低溶剂的压敏胶。

发明内容

[0006] 本发明所要解决的技术问题是提供一种具有良好的初粘性、长效性、适宜的剥离强度和药物透释性、可反复使用的无溶剂型的有机硅压敏胶粘剂及其制备方法，以解决传统压敏胶初粘性和剥离强度不佳、不可以反复使用等问题。

[0007] 解决本发明技术问题的技术方案是：提供一种无溶剂型的有机硅压敏胶粘剂，所述的有机硅压敏胶粘剂的成分包括：

- [0008] 100 质量份的端基为链烯基的聚二甲基硅氧烷；
- [0009] 1 ~ 300 质量份的端基为羟基的聚二甲基硅氧烷；
- [0010] 1 ~ 50 质量份的 MQ 树脂；
- [0011] 1 ~ 30 质量份的聚异丁烯；
- [0012] 20 ~ 200 质量份的稀释剂；
- [0013] 0.01 ~ 10 质量份的交联剂；以及
- [0014] 能使压敏胶粘剂固化的铂催化剂。

[0015] 作为本发明有机硅压敏胶粘剂的进一步改进，在 25℃时，所述端基为链烯基的聚二甲基硅氧烷的粘度为 500 ~ 50,000mPa · s。

[0016] 作为本发明有机硅压敏胶粘剂的进一步改进，在 25℃时，所述端基为羟基的聚二甲基硅氧烷的粘度为 50 ~ 5,000mPa · s。羟基封端的聚二甲基硅氧烷可以是羟基封端的甲基硅氧烷、甲基乙烯基硅氧烷或甲基乙烯基苯基硅氧烷等中的任一种。

[0017] 作为本发明有机硅压敏胶粘剂的进一步改进，所述的 MQ 树脂是由 $R_3SiO_{1/2}$ (M 基团) 和 $SiO_{4/2}$ (Q 基团) 组成，M/Q 的摩尔比为 0.6 : 1 ~ 1.9 : 1，R 是含有 1 ~ 20 个碳原子的一价碳氢化合物。

[0018] 作为本发明有机硅压敏胶粘剂的进一步改进，所述聚异丁烯的分子量在 350 ~ 3500 之间。

[0019] 作为本发明有机硅压敏胶粘剂的进一步改进，所述稀释剂的成分是硅油，在 25℃时，其粘度为 50 ~ 10,000mPa · s。

[0020] 作为本发明有机硅压敏胶粘剂的进一步改进，所述交联剂是分子中至少含有两个 Si-H 基的有机氢化聚硅氧烷。

[0021] 作为本发明有机硅压敏胶粘剂的进一步改进，所述铂催化剂是处理后的铂、铂黑、氯铂酸、乙醇改性的氯铂酸、氯铂酸 / 烯烃络合物、氯铂酸 / 烯烃硅氧烷络合物、或者氯铂酸

/ 二乙烯基四甲基二硅氧烷络合物。

[0022] 以及,提供一种有机硅压敏胶粘剂的制备方法,所述制备方法包括如下步骤:

[0023] 步骤一:MQ 树脂制备

[0024] 将 100 质量份的水、40 ~ 80 质量份的盐酸、20 ~ 80 质量份的乙醇、5 ~ 25 质量份的乙烯基封端剂和 100 ~ 180 质量份的六甲基二硅氧烷投入到三颈瓶中,开启搅拌,控制温度 70℃。水浴加热 30min 后,缓慢滴加 300 ~ 500 质量份的正硅酸乙酯,控制滴入时间大于 1h,并控制温度在 73±2℃。滴加完成后继续搅拌 1h 进行共水解。然后停止加热和搅拌,将反应后的溶液倒入分液漏斗静置分层,将下层水溶液分离。水洗上层溶液至 pH 为中性,加热至 120℃,对有机溶液进行蒸馏,并抽真空至馏出大部分溶剂,得到粘度较高的 MQ 树脂,用乙烯基硅油稀释到粘度为 80,000 ~ 100,000mPa · s。

[0025] 步骤二:将 100 质量份的端基为链烯基的聚二甲基硅氧烷、1 ~ 300 质量份的端基为羟基的聚二甲基硅氧烷、1 ~ 50 质量份步骤一制得的 MQ 树脂、1 ~ 30 质量份的聚异丁烯和 20 ~ 200 质量份的稀释剂进行混合,搅拌均匀,得到基胶。

[0026] 步骤三:将步骤二中制得的基胶分成第一和第二两等份,第一份中加入 0.01 ~ 1 份的铂催化剂并混匀,第二份中加入 0.01 ~ 10 份的交联剂和 0.0001 ~ 0.01 质量份的抑制剂并混匀;然后将第一份和第二份混合均匀,在 150℃下固化 3 分钟,得到无溶剂的有机硅压敏胶粘剂。

[0027] 本发明的方法中,在所述步骤三中,所述抑制剂为 1- 乙炔基 - 环己醇、3- 甲基 -1- 戊烯 -3- 醇或苯并三唑。

[0028] 相较于现有技术,本发明的有益技术效果在于:

[0029] 1、本发明采用端基为羟基的聚二甲基硅氧烷与端基为乙烯基的聚二甲基硅氧烷混合或搭配,可以减少或消除在铂催化体系中由于聚二甲基硅氧烷(羟基封端)的加入而产生的气泡,同时,两种聚硅氧烷与 MQ 树脂具有相似的官能团,可以与其有更好的相容性。

[0030] 2、采用含有羟基和乙烯基的 MQ 树脂。羟基的引入使压敏胶粘剂与基材之间具有适宜的粘附力和粘接强度。乙烯基的引入可以提高压敏胶粘剂的固化性能,并可调节对基材的粘附力。

[0031] 3、加入聚异丁烯。由于聚异丁烯的长链大分子蜷曲所形成的独特的网格结构,对西药或中药有良好的包容性,无过敏、可反复撕贴、不粘毛并且具有高温无溢胶等特性。适量中高分子量聚异丁烯的加入可以增强压敏胶的内聚力,从而保证了压敏胶良好的长效性和较高的剥离强度,同时避免粘手等现象。

[0032] 4、可调节的稀释剂粘度及用量。可以使制得的压敏胶粘剂与基材之间具有较宽的使用范围。

[0033] 5、本发明中使用低聚合度的含氢交联剂,与链烯基反应时具有优异的扩链作用,增加压敏胶粘接剂的韧性和其他力学性能。

具体实施方式

[0034] 本发明提供了一种无溶剂型的有机硅压敏胶粘剂及其制备方法。这种压敏胶粘剂采用端基为羟基的聚二甲基硅氧烷与端基为乙烯基的聚二甲基硅氧烷混合或搭配,采用含有羟基和乙烯基的 MQ 树脂,加入聚异丁烯,使用低聚合度的含氢交联剂。通过本发明制得

的有机硅压敏胶粘剂具有良好的初粘性、长效性、适宜的剥离强度和药物透释性，能够反复使用，可以用于压敏胶粘带、医用压敏胶条（可附有中草药），以及其它需要这种压敏性能的功能材料。

[0035] 该有机硅压敏胶粘剂的成分包括：

[0036] 成分 A：100 质量份的端基为链烯基的聚二甲基硅氧烷；

[0037] 成分 B：1～300 质量份的端基为羟基的聚二甲基硅氧烷；

[0038] 成分 C：1～50 质量份的 MQ 树脂；

[0039] 成分 D：1～30 质量份的聚异丁烯；

[0040] 成分 E：20～200 质量份的稀释剂；

[0041] 成分 F：0.1～5 质量份的交联剂；

[0042] 成分 G：能使压敏胶粘剂固化的铂催化剂。

[0043] 其中，成分 A 是端基为链烯基的聚二甲基硅氧烷，其分子式如 (I) 所示。

[0044] $R^2R^1_2SiO(R^1_2SiO)_mSiR^1_2R^2$ (I)

[0045] 式中 R^1 是含有 1～10 个碳原子的烷基基团或芳基基团，烷基基团如甲基、乙基或丙基，芳基如苯基或甲苯基。其中 R^1 至少要 99.5% 以上是烷基，最好是甲基。 R^2 是含有 1～10 个碳原子的烯基基团，如乙烯基、烯丙基或丙烯基，最好是乙烯基。 m 的值是在 20～1200 的范围内，较好的是在 50～1000 的范围内，最好是在 60～600 的范围内。25℃时，成分 A 的粘度在 500～50,000mPa·s 之间。成分 A 在总重量中的质量百分数在 20%～80%，较好是 20%～60%，最好是 20%～40%。乙烯基封端的聚有机硅氧烷可以用一些常见的制备聚有机硅氧烷的方法来制备，如用可水解的硅氧烷（如乙烯基二甲基氯硅氧烷与二甲基二氯硅氧烷）通过适宜的比例共水解浓缩制得。或者用 1,3-二乙烯基四甲基二硅氧烷（如对称的二乙烯基二甲基二苯基二硅氧烷）作为聚有机硅氧烷的封端基团与二有机硅氧烷（如八甲基环四硅氧烷）在酸或碱催化剂下进行水解制得。无论是用何种方法制备成分 A，通常都会产生一定数量的可挥发的小分子量的聚二甲基硅氧烷，如甲基四聚物。聚二甲基硅氧烷的挥发性对压敏胶的性能有不利影响，可以在制备过程中通过热处理等方法除去。

[0046] 成分 B 是端基为羟基的聚二甲基硅氧烷，其分子式如 (II) 所示。

[0047] $R^1_2Si(OH)O(R^1_2SiO)_pSiR^1_2(OH)$ (II)

[0048] 式中 R^1 是含有 1～10 个碳原子的烷基基团或芳基基团，烷基基团如甲基、乙基或丙基，芳基如苯基或甲苯基。其中 R^1 至少要 99.5% 以上是烷基，最好是甲基。 R^2 是含有 2～10 个碳原子的烯基基团，如乙烯基、烯丙基或丙烯基，最好是乙烯基。 p 是 20～1200 的值，较好的是 50～1000 的值，最好是 60～600 的值。25℃时，成分 B 的粘度在 500～50,000mPa·s 之间。羟基封端的聚二甲基硅氧烷可以是羟基封端的甲基硅氧烷、甲基乙烯基硅氧烷或甲基乙烯基苯基硅氧烷等中的任一种，乙烯基和苯基的总数占硅原子数的 0～5%。相对于 100 质量份的 A 成分，成分 B 的添加量优选为 1～300 质量份，特别优选 50～200 质量份。

[0049] 通过端基为羟基的聚二甲基硅氧烷与端基为乙烯基的聚二甲基硅氧烷混合或搭配，可以减少或消除在铂催化体系中由于聚二甲基硅氧烷（羟基封端）的加入而产生的气泡，同时，两种硅氧烷与成分 C (MQ 树脂) 具有相似的官能团，可以与其有更好的相容性。

[0050] 成分 C 是 MQ 树脂。MQ 树脂是由 $R_3SiO_{1/2}$ (M 基团) 和 $SiO_{4/2}$ (Q 基团) 组成，R 是含

有1~6个碳原子的一价基团,至少含有95%的烷基基团,最好是甲基。若是不饱和链烯基,不饱和链烯基的含量不高于0.5%,较好是不高于0.1%。MQ硅树脂具有复杂的三维球型结构,具有两种不同的链节,其中的有机链节可提高对硅橡胶的相容性并起增粘作用,硅氧烷链节对硅橡胶具有补强作用,可以提高压敏胶的内聚强度。MQ中M/Q摩尔比决定了硅树脂的分子量、羟基含量,一般适宜的M/Q比在0.6~0.9之间。在M/Q<0.6时,易凝胶化,很难制取,且与硅橡胶的相容性差。在M/Q>0.9时,与硅橡胶相容性好,但内聚力下降。羟基含量影响到与硅橡胶的反应程度,以及压敏胶对基材的粘附力和粘接强度,其范围一般1~5%。通过引入含不同官能团侧基的共聚单体,可以制得含乙烯基、氨基、苯基等不同基团的MQ树脂,从而赋予MQ树脂特殊的性能。如引入乙烯基,可提高其固化性能,可调节对基材的粘附力。引入苯基,可提高硅树脂的耐热性和柔韧性。本发明中的M/Q的摩尔比为0.5:1~1.9:1,较好是0.6:1~1.0:1,最好是0.7:1~0.9:1。相对于100质量份的A成分,成分C的加入量优选为1~50质量份。

[0051] 成分D是聚异丁烯。聚异丁烯(PIB)是异丁烯(2-甲基丙烯)的均聚物和共聚物产品的总称。它的化学结构是典型的饱和线型聚合物,整个结构主要部分是由重复单元 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 构成,头基是 CH_3- ,尾基是 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}$ 或 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$ 。由于PIB的长链大分子蜷曲所形成的独特的网格结构,对西药或中药具有着良好的包容性,无过敏、可反复撕贴、不粘毛并且具有高温无溢胶等特性。聚异丁烯按其分子量可以分为高分子量聚异丁烯(分子量大于1000)和低分子量聚异丁烯(分子量小于1000)。适量中高分子量聚异丁烯的加入可增强压敏胶的内聚力,可以保证其很高的剥离强度,同时避免粘手等现象。本发明的压敏胶粘剂中优选分子量在350~3500之间的中高分子量的聚异丁烯。相对于100质量份的A成分,成分D的加入量优选为1~30质量份。

[0052] 成分E是稀释剂。稀释剂的成分是低粘度的线型的非官能性硅油,其分子式如(III)所示。

[0053] $\text{R}_3\text{SiO}(\text{R}_2\text{SiO})_n\text{SiR}_3$ (III)

[0054] 式中,R是相同或不同的非活性烃基,如甲基、乙基、丙基和苯基,n为5~1000,在25°C时,其粘度为50~10,000mPa·s。成分E可以是二甲基硅油、二乙基硅油或甲基苯基硅油等。相对于100质量份的A成分,成分D的加入量优选为20~200质量份。

[0055] 成分F是交联剂。分子中含有至少两个Si-H基的有机氢化聚硅氧烷是铂催化剂与基胶中的烯基基团发生加成反应的交联剂,可以使用在加成反应中通常用作固化剂固化硅橡胶组合物的那些已知的有机氢化聚硅氧烷。它可以是直链、环状或支化的。典型地,它具有如结构式(IV):

[0056] 所示的平均组成:

[0057] $\text{R}_x^1\text{H}_y\text{SiO}_{(4-x-y)/2}$ (IV)

[0058] 其中R¹是取代的或未被取代的单价烃基,优选具有1~12个碳原子,更优选具有1~8个碳原子,包括烷基、芳基和芳烷基以及它们的卤素和氰基取代形式,并优选不含脂肪族不饱和键。x和y是满足 $1 \leq x \leq 2.2$, $0.002 \leq y \leq 1$ 和 $1.002 \leq x+y \leq 3$ 的正数。在该分子中,优选存在至少两个,最好至少三个Si-H基并可位于分子链的末端或任何中间位置。含有Si-H键的机聚硅氧烷可以是三甲基硅烷氧基封端的甲基含氢聚硅氧烷,三甲基硅烷氧基封端的甲基含氢聚硅氧烷和二甲基硅氧烷的聚合体,二甲基氢基硅烷氧基封端的

甲基氢基聚硅氧烷和二甲基硅氧烷的聚合体,四甲基四氢基环四硅氧烷等。

[0059] 有机氢化聚硅氧烷优选在 25℃具有等于或低于 300mPa · s 的粘度,相对于 100 质量份的成分 A,0.01 ~ 10 质量份的有机氢化聚硅氧烷被混入。优选地,有机氢化聚硅氧烷的用量使得成分 A 中的每个链烯基获得 0.05 ~ 10,更优选 1 ~ 4 个硅键合氢原子。如果硅键合的氢原子数目低于 0.05,则可能交联不足,不能获得满意的机械强度。如果氢原子数目大于 10,固化产物可能具有很差的物理性能。此外,还优选将已知的铂催化剂抑制剂如聚甲基乙烯基硅氧烷环状化合物、含炔醇和过氧化物添加到该压敏胶胶粘剂中。

[0060] 成分 G 是铂催化剂。铂催化剂可以是处理后的铂、铂黑、氯铂酸、乙醇改性的氯铂酸、氯铂酸 / 烯烃络合物、氯铂酸 / 烯烃硅氧烷络合物、氯铂酸 / 二乙烯基四甲基二硅氧烷络合物。优选地,成分 G 中金属铂的质量含量是 0.1 ~ 500ppm。为调节铂催化剂的催化活性,可以加入一些助剂,如 1-乙炔基 - 环己醇、3- 甲基 -1- 戊烯 -3- 醇或苯并三唑。

[0061] 本发明的压敏胶粘剂可以包含一种或多种添加剂。例如,可加入染料或颜料作为着色剂;可加入导电和 / 或导热化合物,使粘合剂能够导电和 / 或导热或抗静电;可加入抗氧化剂或细菌抑制剂;可加入紫外线稳定剂和吸收剂,如受阻胺光稳定剂 (HALS),用于稳定 PSA 以防发生 UV 降解,以及阻挡特定 UV 波长通过制品。其它添加剂包括粘合促进剂、填料、增粘剂、玻璃或陶瓷微泡、膨胀的和非膨胀的聚合物微球、发泡剂、聚合物和其它改性剂,如粘土、阻燃剂和增容剂。以压敏胶粘剂总重计,这些添加剂可在约 0.05wt % ~ 约 3wt % 的用量范围内以多种组合使用。可以用许多方法,包括溶液涂覆法、溶液喷涂法、热熔融涂覆法、挤出法、共挤出法、层压法、印花涂布法,将压敏胶粘剂施加至合适的隔离衬层或直接施加至基材 (例如带状背材) 上,以形成粘合层压品。

[0062] 本发明还提供了一种压敏胶粘剂的制备方法,该制备方法包括如下步骤:

[0063] 步骤一:制备 MQ 树脂。

[0064] 由于 MQ 硅树脂具有复杂的三维球型结构,具有两种小同的链节,其中的有机链节可提高对硅橡胶的相容性并起增粘作用,硅氧烷链节对硅橡胶具有补强作用,可以提高压敏胶的内聚强度。MQ 硅树脂作为有机硅压敏胶的主要成分,其影响有机硅压敏胶性能的主要因素是:(1) M/Q 比:它决定了硅树脂的分子量、羟基含量,一般适宜的 M/Q 比在 0.6 ~ 0.9 之间, M/Q < 0.6, 易凝胶化,很难制取,且与硅橡胶的相容性差。M/Q > 0.9, 与硅橡胶相容性好,但内聚力下降。(2) 羟基含量:它影响到与硅橡胶的反应程度,以及压敏胶对基材的粘附力和粘接强度。其范围一般 1 ~ 5%。(3) 官能团含量:通过引入含不同官能团侧基的共聚单体,可以制得含乙烯基、氨基、苯基等不同基团的 MQ 树脂,从而赋予 MQ 树脂特殊的性能。如引入乙烯基,可提高其固化性能,可调节对基材的粘附力;引入苯基,可提高硅树脂的耐热性和柔韧性。

[0065] 步骤二:将 100 质量份的端基为链烯基的聚二甲基硅氧烷、1 ~ 300 质量份的端基为羟基的聚二甲基硅氧烷、1 ~ 50 质量份步骤一制得的 MQ 树脂、1 ~ 30 质量份的聚异丁烯和 20 ~ 200 质量份的稀释剂进行混合,搅拌均匀,得到基胶。然后将其分成第一和第二两等份,第一份中加入 0.01 ~ 1 份的铂催化剂并混匀,第二份中加入 0.01 ~ 10 份的交联剂并混匀。

[0066] 步骤三:将步骤二中的第一份和第二份在混合均匀,在 150℃下固化 3 分钟,得到无溶剂的压敏胶粘剂。

[0067] 本发明具有如下优点：

[0068] 1、本发明采用端基为羟基的聚二甲基硅氧烷与端基为乙烯基的聚二甲基硅氧烷混合或搭配，可以减少或消除在铂催化体系中由于聚二甲基硅氧烷（羟基封端）的加入而产生的气泡，同时，两种硅氧烷与 MQ 树脂具有相似的官能团，可以与其有更好的相容性。

[0069] 2、采用含有羟基及乙烯基的 MQ 树脂。羟基的引入使压敏胶粘剂与基材之间具有适宜的粘附力和粘接强度。引入乙烯基，可提高压敏胶粘剂的固化性能，并可调节对基材的粘附力。

[0070] 3、加入聚异丁烯。由于聚异丁烯的长链大分子蜷曲所形成的独特的网格结构，对西药或中药有着良好的包容性，无过敏、可反复撕贴、不粘毛并且具有高温无溢胶等特性。适量中高分子量聚异丁烯的加入可增强压敏胶的内聚力，从而保证了压敏胶良好的长效性及较高的剥离强度，同时避免粘手等现象。

[0071] 4、可调节的稀释剂粘度及用量。可以使制得的压敏胶粘剂与基材之间具有较宽的使用范围。

[0072] 5、本发明中使用低聚合度的含氢交联剂，与链烯基反应时具有优异的扩链作用，增加压敏胶粘接剂的韧性和其他力学性能。

[0073] 因此，本发明无溶剂型的有机硅压敏胶粘剂是一种具有良好的初粘性、长效性、适宜的剥离强度和药物透释性等特性的有机硅压敏胶，同时，它无毒环保，可以反复使用。因此，本发明的压敏胶粘剂可以制成压敏胶粘带、医用压敏胶条（可附有中草药），以及其它需要这种压敏性能的功能材料等。

[0074] 下面结合多个具体实施例对本发明做进一步描述。在这些实施例中“份”指“质量份”。

[0075] 相关实施例

[0076] 将 100 份的水、60 份的盐酸、52 份的乙醇、15 份的乙烯基封端剂和 142 份的六甲基二硅氧烷投入到三颈瓶中，开启搅拌，控制温度 70℃，水浴加热 30min 后，缓慢滴加 400 份的正硅酸乙酯，控制滴入时间大于 1h，并控制温度在 73±2℃，滴加完成后继续搅拌 1h 进行共水解。停止加热和搅拌，将反应后的溶液倒入分液漏斗静置分层，将下层水溶液分离。水洗上层溶液至 pH 为中性，加热至 120℃，对有机溶液进行蒸馏，并抽真空至馏出大部分溶剂，得到粘度较高的 MQ 树脂。用乙烯基硅油稀释到粘度为 80,000～100,000mPa·s。

[0077] 实施例 1

[0078] 将 100 份的端基为乙烯基的聚二甲基硅氧烷（粘度为 1000mPa·s）、75 份（约 20.5wt%）的端基为羟基的聚二甲基硅氧烷（粘度为 1200mPa·s）、25 份相关实施例中制得的 MQ 树脂、15 份的聚异丁烯（粘度为 1200mPa·s）和 150 份的二甲基硅油（粘度为 500mPa·s）进行混合，搅拌均匀，得到基胶。然后将其分成 A 和 B 两等份，A 中加入 0.6 份铂催化剂（Square Silicone 公司 CA28，铂含量 2000ppm）并混匀，B 份中加入 3 份含氢硅油（含氢量为 0.25wt%）和 0.001 份抑制剂并混匀。将 A 份和 B 份混合均匀，在 150℃下固化 3 分钟（min），得到压敏胶粘剂。这种压敏胶粘剂粘性较好，具有细致均匀微气孔，胶料固化后较软，较好的剥离强度。将该压敏胶粘剂放置 6 个月后，粘性基本不变。

[0079] 实施例 2

[0080] 与实施例 1 制备方法相同，只是不加入 MQ 树脂。这种方式制得的压敏胶粘剂粘性

差,放置 3 天后明显失粘。

[0081] 实施例 3

[0082] 与实施例 1 制备方法相同,只是不加入羟基聚硅氧烷。这种方式制得的压敏胶粘剂粘性差,放置 3 天后明显失粘。

[0083] 实施例 4

[0084] 与实施例 1 制备方法相同,只是不加入聚异丁烯。这种方式制得的压敏胶粘剂粘性差,放置 3 天后明显失粘。

[0085] 实施例 5

[0086] 将 100 份的端基为乙烯基的聚二甲基硅氧烷(粘度为 1000mPa · s)、75 份的端基为羟基的聚二甲基硅氧烷(粘度为 1200mPa · s) 和 150 份的二甲基硅油(粘度为 500mPa · s) 进行混合,搅拌均匀,得到基胶。然后将其分成 A 和 B 两等份,A 中加入 0.6 份铂催化剂(Square Silicone 公司 CA28,铂含量 2000ppm) 并混匀,B 份中加入 3 份含氢硅油(含氢量为 0.25wt%) 和 0.001 份抑制剂并混匀。将 A 份和 B 份混合均匀,在 150℃下固化 3min,得到压敏胶粘剂。这种压敏胶粘剂粘性较好,剥离强度良好,但放置 15 天以后,粘性缓慢下降。

[0087] 实施例 6

[0088] 将 100 份的端基为乙烯基的聚二甲基硅氧烷(粘度为 1000mPa · s)、25 份相关实施例中制得的 MQ 树脂和 150 份的二甲基硅油(粘度为 500mPa · s) 进行混合,搅拌均匀,得到基胶。然后将其分成 A 和 B 两等份,A 中加入 0.6 份铂催化剂(Square Silicone 公司 CA28,铂含量 2000ppm) 并混匀,B 份中加入 3 份含氢硅油(含氢量为 0.25wt%) 和 0.001 份抑制剂并混匀。将 A 份和 B 份混合均匀,在 150℃下固化 3min,得到压敏胶粘剂。这种压敏胶粘剂粘性较好,剥离强度良好,但放置 15 天以后,粘性缓慢下降。

[0089] 实施例 7

[0090] 将 100 份的端基为乙烯基的聚二甲基硅氧烷(粘度为 1000mPa · s)、50 份(低于 20wt%) 的端基为羟基的聚二甲基硅氧烷(粘度为 1200mPa · s)、25 份相关实施例中制得的 MQ 树脂、15 份的聚异丁烯(粘度为 1200mPa · s) 和 150 份的二甲基硅油(粘度为 500mPa · s) 进行混合,搅拌均匀,得到基胶。然后将其分成 A 和 B 两等份,A 中加入 0.6 份铂催化剂(Square Silicone 公司 CA28,铂含量 2000ppm) 并混匀,B 份中加入 3 份含氢硅油(含氢量为 0.25wt%) 和 0.001 份抑制剂并混匀。将 A 份和 B 份混合均匀,在 150℃下固化 3min,得到压敏胶粘剂。这种压敏胶粘剂含有较少气泡,粘性较高,剥离强度较高。

[0091] 实施例 8

[0092] 将 100 份的端基为乙烯基的聚二甲基硅氧烷(粘度为 1000mPa · s)、290 份(约 50wt%) 的端基为羟基的聚二甲基硅氧烷(粘度为 1200mPa · s)、25 份相关实施例中制得的 MQ 树脂、15 份的聚异丁烯(粘度为 1200mPa · s) 和 150 份的二甲基硅油(粘度为 500mPa · s) 进行混合,搅拌均匀,得到基胶。然后将其分成 A 和 B 两等份,A 中加入 0.6 份铂催化剂(Square Silicone 公司 CA28,铂含量 2000ppm) 并混匀,B 份中加入 3 份含氢硅油(含氢量为 0.25wt%) 和 0.001 份抑制剂并混匀。将 A 份和 B 份混合均匀,在 150℃下固化 3min,得到压敏胶粘剂。这种压敏胶粘剂含有较多气泡,粘性较低,剥离强度较低。

[0093] 实施例 9

[0094] 将 100 份的端基为乙烯基的聚二甲基硅氧烷（粘度为 1000mPa · s）、350 份（大于 50wt%）的端基为羟基的聚二甲基硅氧烷（粘度为 1200mPa · s）、25 份相关实施例中制得的 MQ 树脂、15 份的聚异丁烯（粘度为 1200mPa · s）和 150 份的二甲基硅油（粘度为 500mPa · s）进行混合，搅拌均匀，得到基胶。然后将其分成 A 和 B 两等份，A 中加入 0.6 份铂催化剂（Square Silicone 公司 CA28，铂含量 2000ppm）并混匀，B 份中加入 3 份含氢硅油（含氢量为 0.25wt%）和 0.001 份抑制剂并混匀。将 A 份和 B 份混合均匀，在 150℃下固化 3min，得到压敏胶粘剂。这种压敏胶粘剂含有较多气泡，粘性较低，剥离强度较低。

[0095] 由上可知，本发明的压敏胶粘剂中，聚异丁烯的引入，可以保持压敏胶粘剂的长效性。同时，当羟基聚硅氧烷的含量低于 20wt% 时，压敏胶粘剂含有较少气泡，粘性较高，剥离强度较高；当羟基聚硅氧烷的含量不低于 50wt% 时，得到的压敏胶粘剂含有较多气泡，粘性较低，剥离强度较低；当羟基聚硅氧烷的含量在 20wt% 左右时压敏胶粘剂有细致均匀的微气孔，胶料较软，压敏胶粘剂的粘贴效果最好。

[0096] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已，并不用以限制本发明，凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。