



(10) 授权公告号 CN 119032145 B

(45) 授权公告日 2025.05.02

(21) 申请号 202380023877.X

(22) 申请日 2023.09.21

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 119032145 A

(43) 申请公布日 2024.11.26

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2024.09.14

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/CN2023/120379 2023.09.21

(87) PCT国际申请的公布数据
W02024/169178 ZH 2024.08.22

(73) 专利权人 南京斯瑞奇医疗用品有限公司
地址 211300 江苏省南京市高淳经济开发
区竹山路1号、5号

(72) 发明人 朱志阳 何秀冲 王伟挺

(74) 专利代理机构 南京天翼专利代理有限责任
公司 32112
专利代理师 赵青霞

(51) Int.Cl.
C09J 151/00 (2006.01)
C09J 133/08 (2006.01)
C08F 220/00 (2006.01)
C09J 7/38 (2018.01)

(56) 对比文件
US 5543151 A, 1996.08.06
审查员 周瑛

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种医用敷料用低致敏压敏胶及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种医用敷料用低致敏压敏胶其制备方法,该压敏胶用于医用胶带。所述压敏胶主要由下述重量份的原料制备而成:丙烯酸均聚物1~10份、丙烯酸乙酯5~30份、丙烯酸丁酯5~30份、偶氮二异丁腈0.1~0.5份、丙烯酸-2-羟基丙酯1~5份、甲基丙烯酸-2-羟基乙酯1~5份和乙酸乙酯40~60份。本发明制备的压敏胶低涂胶量即可达到长时间贴肤,且具有良好的吸液能力,透气性高,酸值低,对皮肤刺激小。

1. 一种医用敷料用低致敏压敏胶, 其特征在于, 所述压敏胶主要由下述重量份的原料制备而成:

丙烯酸共聚物1~10份、丙烯酸乙酯5~30份、丙烯酸丁酯5~30份、偶氮二异丁腈 0.1~0.5份、丙烯酸-2-羟基丙酯1~5份、甲基丙烯酸-2-羟基乙酯1~5份和乙酸乙酯40~60份;

所述丙烯酸共聚物由以下重量份的原料制备而成:

甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷1~10份、1-甲氧基-3-三甲基硅氧基-1,3-丁二烯1~20份、甲基丙烯酸5~10份、丙烯酸丁酯5~20份、乙酸乙酯40~60份、1,1,4,7,10,10-六甲基三亚乙基四胺0.05~0.1份、氯化亚铜0.05~0.1份、1,2-双(溴异丁酰氧)乙烷0.05~0.5份。

2. 根据权利要求1所述的医用敷料用低致敏压敏胶, 其特征在于, 所述1,2-双(溴异丁酰氧)乙烷由 α -溴代异丁酰溴与乙二醇在30~40℃下搅拌5h制得。

3. 根据权利要求2所述的医用敷料用低致敏压敏胶, 其特征在于, 所述 α -溴代异丁酰溴与乙二醇的重量比为 (50-60):(40-50)。

4. 权利要求1-3任一项所述的医用敷料用低致敏压敏胶的制备方法, 其特征在于, 包括以下步骤:

(1) 通氮气, 将甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、1-甲氧基-3-三甲基硅氧基-1,3-丁二烯、甲基丙烯酸、丙烯酸丁酯、乙酸乙酯、1,1,4,7,10,10-六甲基三亚乙基四胺、氯化亚铜、1,2-双(溴异丁酰氧)乙烷在60℃反应4小时得到共聚物;

所述甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、1-甲氧基-3-三甲基硅氧基-1,3-丁二烯、甲基丙烯酸、丙烯酸丁酯、乙酸乙酯、1,1,4,7,10,10-六甲基三亚乙基四胺、氯化亚铜、1,2-双(溴异丁酰氧)乙烷的重量比为 (1~10):(1~20):(5~10):(5~20):(40~60):(0.05~0.1):(0.05~0.1):(0.05~0.5);

(2) 将丙烯酸共聚物、丙烯酸乙酯、偶氮二异丁腈、丙烯酸丁酯、丙烯酸-2-羟基丙酯、甲基丙烯酸-2-羟基乙酯、乙酸乙酯在60-80℃反应3~4h得到压敏胶;

所述共聚物、丙烯酸乙酯、偶氮二异丁腈、丙烯酸丁酯、丙烯酸-2-羟基丙酯、甲基丙烯酸-2-羟基乙酯、乙酸乙酯的重量比为 (1~10):(5~30):(0.1~0.5):(5~30):(1~5):(1~5):(40~60)。

5. 权利要求1-3任一项所述医用敷料用低致敏压敏胶在制备医疗用品中的应用。

6. 根据权利要求5所述的应用, 其特征在于, 所述医疗用品为医用胶带。

7. 一种医用胶带, 其特征在于, 将权利要求1-3任一项所述的压敏胶涂在PET离型膜上, 100℃烘干2分钟, 5公斤压力复合在无纺布上制得。

一种医用敷料用低致敏压敏胶及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于医用压敏胶技术领域,具体涉及一种医用敷料用低致敏压敏胶及其制备方法。

背景技术

[0002] 皮肤是人体最大的器官,作为机体与外界的屏障发挥着重要作用。它保护机体免受物理性、机械性、化学性和病原微生物的侵袭;阻止体内水、电解质及各种营养物质的大量流失;感知各种感觉,引起相应的神经反射,使人远离有害刺激;其内的角质层、毛囊、皮脂腺和汗管具有吸收功能,也能分泌汗液、皮脂等;皮肤也是体温调节系统的重要组成部分;同时它还是免疫和心理器官。

[0003] 医用敷料接触完好皮肤出现过敏主要原因为:

[0004] 1、医用敷料(如医疗胶带)透气性差,皮肤毛孔水分挥发受阻等降低了敷料透气性;

[0005] 2、敷料吸液能力不是很强,水分停留在皮肤表面;

[0006] 3、压敏胶酸值高,对皮肤刺激。

[0007] 随着现在对医用敷料用压敏胶性能的要求越来越高,医用压敏胶除了要满足粘合性能外,还需要符合生物性能、透湿性能。比如,黏贴在皮肤上的压敏胶必须对皮肤无刺激并且无毒性。因此,亟需开发一种医用敷料用低致敏压敏胶,能够具有亲肤性强,高效透气、低致敏的特点。

发明内容

[0008] 发明目的:本发明目的在于针对现有技术的不足,提供一种医用敷料用低致敏压敏胶及其制备方法。本发明制备的压敏胶低涂胶量即可达到长时间贴肤,且具有良好的吸液能力,透气性高,酸值低,对皮肤刺激小。

[0009] 技术方案:本发明的目的通过下述技术方案实现:

[0010] 本发明提供了一种医用敷料用低致敏压敏胶,所述压敏胶主要由下述重量份的原料制备而成:

[0011] 丙烯酸共聚物1-10份、丙烯酸乙酯5~30份、丙烯酸丁酯5~30份、偶氮二异丁腈0.1~0.5份、丙烯酸-2-羟基丙酯1~5份、甲基丙烯酸-2-羟基乙酯1~5份和乙酸乙酯40~60份。

[0012] 本发明采用丙烯酸共聚物制备一种医用敷料用压敏胶,共聚物会增加皮肤舒适度,对皮肤的刺激性减少,减少过敏。

[0013] 所述共聚物由以下重量份的原料制备而成:

[0014] 甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷1~10份、1-甲氧基-3-三甲基硅氧基-1,3-丁二烯1~20份,甲基丙烯酸5~10份、丙烯酸丁酯5~20份、乙酸乙酯40~60份、1,1,4,7,10,10-六甲基三亚乙基四胺0.05~0.1份、氯化亚铜0.05~0.1份、1,2-双(溴异丁酰氧)乙烷

0.05 ~ 0.5份。

[0015] 优选地,所述1,2-双(溴异丁酰氧)乙烷由 α -溴代异丁酰溴与乙二醇在30 ~ 40°C下搅拌5h制得。

[0016] 进一步地,所述 α -溴代异丁酰溴与乙二醇的重量比为(50 ~ 60):(40 ~ 50)。

[0017] 本发明还提供了上述医用敷料用低致敏压敏胶的制备方法,包括以下步骤:

[0018] (1)通氮气,将甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、1-甲氧基-3-三甲基硅氧基-1,3-丁二烯、甲基丙烯酸、丙烯酸丁酯、乙酸乙酯、1,1,4,7,10,10-六甲基三亚乙基四胺、氯化亚铜、1,2-双(溴异丁酰氧)乙烷在60°C反应4小时得到共聚物;

[0019] 所述甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、1-甲氧基-3-三甲基硅氧基-1,3-丁二烯、甲基丙烯酸、丙烯酸丁酯、乙酸乙酯、1,1,4,7,10,10-六甲基三亚乙基四胺、氯化亚铜、1,2-双(溴异丁酰氧)乙烷的重量比为(1 ~ 10):(1 ~ 20):(5 ~ 10):(5 ~ 20):(40 ~ 60):(0.05 ~ 0.1):(0.05 ~ 0.1):(0.05 ~ 0.5);

[0020] (2)将丙烯酸共聚物、丙烯酸乙酯、偶氮二异丁腈、丙烯酸丁酯、丙烯酸-2-羟基丙酯、甲基丙烯酸-2-羟基乙酯、乙酸乙酯在60-80°C反应3 ~ 4h得到压敏胶;

[0021] 所述共聚物、丙烯酸乙酯、偶氮二异丁腈、丙烯酸丁酯、丙烯酸-2-羟基丙酯、甲基丙烯酸-2-羟基乙酯、乙酸乙酯的重量比为(1 ~ 10):(5 ~ 30):(0.1 ~ 0.5):(5 ~ 30):(1 ~ 5):(1 ~ 5):(40 ~ 60)。

[0022] 本发明还提供上述医用敷料用低致敏压敏胶在制备医疗用品中的应用。

[0023] 优选地,所述医疗用品为医用胶带。

[0024] 本发明提供的医用胶带,是将所述的压敏胶涂在PET离型膜上,100°C烘干2分钟,5公斤压力复合在无纺织物上制得的。

[0025] 有益效果:

[0026] 本发明提供的压敏胶低涂胶量可达到长时间贴肤;具有良好的吸液能力;透气性高;酸值低,对皮肤刺激小,符合医疗胶带的产品要求,用在医用胶带可降低涂胶克重增加透气性,有效降低了对皮肤的致敏性。

具体实施方式

[0027] 下面结合具体实施例对本发明进行详细说明。以下实施例将有助于本领域的技术人员进一步理解本发明,但不以任何形式限制本发明。应当指出的是,对本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进。这些都属于本发明的保护范围。

[0028] 实施例中未注明具体技术或条件者,按照本领域内的文献所描述的技术或条件,或者按照产品说明书进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可通过正规渠道购买得到的常规产品。

[0029] 下述实施例中的实验方法,如无特殊说明,均为常规方法。下述实施例中所用的试验材料,如无特殊说明,均为市售产品。

实施例1

[0030] 本实施例的医用敷料用低致敏压敏胶,是采用包括以下步骤的方法制备而得的:

[0031] (1)引发剂1,2-双(溴异丁酰氧)乙烷的合成:

[0032] 量取 α -溴代异丁酰溴2克,逐滴倾至装有1.5克乙二醇(5ml)的25ml的三口烧瓶中室温搅拌5h,再以正己烷为淋洗剂经过层析色谱柱提纯得到最终产物。

[0033] (2)低致敏压敏胶的制备:

[0034] 取5克甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷,5克1-甲氧基-3-三甲基硅氧基-1,3-丁二烯,10克甲基丙烯酸,20克丙烯酸丁酯,59.68克乙酸乙酯,0.07克 1,1,4,7,10,10-六甲基三亚乙基四胺,0.05克氯化亚铜,0.2克1,2-双(溴异丁酰氧)乙烷,通氮气在60℃反应4小时,得到共聚物。

[0035] 称取5克共聚物,20克丙烯酸乙酯,0.3克偶氮二异丁腈,20克丙烯酸丁酯,5克丙烯酸-2-羟基丙酯,5克甲基丙烯酸-2-羟基乙酯,44.7克乙酸乙酯在75℃反应4h得到压敏胶。

实施例2

[0036] 本实施例的医用敷料用低致敏压敏胶,是采用包括以下步骤的方法制备而得的:

[0037] (1)引发剂1,2-双(溴异丁酰氧)乙烷的合成:

[0038] 量取 α -溴代异丁酰溴2克,逐滴倾至装有1.5克乙二醇(5ml)的25ml的三口烧瓶中室温搅拌5h,再以正己烷为淋洗剂经过层析色谱柱提纯得到最终产物。

[0039] (2)低致敏压敏胶的制备:

[0040] 取3克甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷,4克1-甲氧基-3-三甲基硅氧基-1,3-丁二烯,10克甲基丙烯酸,23克丙烯酸丁酯,59.68克乙酸乙酯,0.07克 1,1,4,7,10,10-六甲基三亚乙基四胺,0.05克氯化亚铜,0.2克1,2-双(溴异丁酰氧)乙烷,通氮气在60℃反应4小时得到共聚物。

[0041] 称取4克共聚物,20克丙烯酸乙酯,0.4克偶氮二异丁腈,20克丙烯酸丁酯,4克丙烯酸-2-羟基丙酯,4克甲基丙烯酸-2-羟基乙酯,47.6克乙酸乙酯在75℃反应4h得到压敏胶。

实施例3

[0042] 本实施例的医用敷料用低致敏压敏胶,是采用包括以下步骤的方法制备而得的:

[0043] (1)引发剂1,2-双(溴异丁酰氧)乙烷的合成:

[0044] 量取 α -溴代异丁酰溴2克,逐滴倾至装有1.5克乙二醇(5ml)的25ml的三口烧瓶中室温搅拌5h,再以正己烷为淋洗剂经过层析色谱柱提纯得到最终产物。

[0045] (2)低致敏压敏胶的制备:

[0046] 取3克甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷,3克1-甲氧基-3-三甲基硅氧基-1,3-丁二烯,8克甲基丙烯酸,26克丙烯酸丁酯,59.65克乙酸乙酯,0.05克 1,1,4,7,10,10-六甲基三亚乙基四胺,0.05克氯化亚铜,0.25克1,2-双(溴异丁酰氧)乙烷,通氮气在60℃反应4小时得到共聚物。

[0047] 称取7克共聚物,20克丙烯酸乙酯,0.4克偶氮二异丁腈,20克丙烯酸丁酯,3克丙烯酸-2-羟基丙酯,5克甲基丙烯酸-2-羟基乙酯,44.6克乙酸乙酯在75℃反应4h得到压敏胶。

实施例4

[0048] 本实施例的医用敷料用低致敏压敏胶,是采用包括以下步骤的方法制备而得的:

[0049] (1)引发剂1,2-双(溴异丁酰氧)乙烷的合成:

[0050] 量取 α -溴代异丁酰溴2克,逐滴倾至装有1.5克乙二醇(5ml)的25ml的三口烧瓶中室温搅拌5h,再以正己烷为淋洗剂经过层析色谱柱提纯得到最终产物。

[0051] (2)低致敏压敏胶的制备:

[0052] 取2克甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷,8克1-甲氧基-3-三甲基硅氧基-1,3-丁二烯,9克甲基丙烯酸,33克丙烯酸丁酯,47.70克乙酸乙酯,0.05克 1,1,4,7,10,10-六甲基三亚乙基四胺,0.05克氯化亚铜,0.2克1,2-双(溴异丁酰氧)乙烷,通氮气在60℃反应4小时得到共聚物。

[0053] 称取2克共聚物,15克丙烯酸乙酯,0.3克偶氮二异丁腈,25克丙烯酸丁酯,3克丙烯酸-2-羟基丙酯,4克甲基丙烯酸-2-羟基乙酯,50.7克乙酸乙酯在75℃反应4h得到压敏胶。

[0054] 实施例5 贴肤测试

[0055] 医用胶带的制备:将实施例1-4以及对比例制得的压敏胶按20克/平米胶量涂在PET离型膜上,100℃烘干2分钟,5公斤压力复合在无纺布上。

[0056] 剥离强度测试:YY/T 0148-2006《医用胶带 通用要求》附录B

[0057] 宽度:25mm

[0058] 速度:300mm/min

[0059] 水蒸气透过性($\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$):YY/T 0148-2006《医用胶带 通用要求》附录C

[0060] 干燥箱温度:37℃

[0061] 开口面积:80mm×10mm

[0062] 平衡时间:18h

[0063] 通过对制得医用胶带性能的测试,来评价实施例1-4制备得到的压敏胶的性能,结果如表1所示:

[0064] 表1 贴肤测试结果

医用胶带	贴肤 24 小时是否出现刺痛 红肿 (20 人试贴)	涂胶克重/克	剥离强度 N/CM	水蒸气透过性 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$
[0065] 实施例一	否	20	1.80	7811.7
实施例二	否	22	1.87	7493.3
实施例三	否	25	2.22	7125.0
实施例四	否	23	2.01	7421.7

[0066] 从表1可以看出,使用本发明制备的低致敏压敏胶做的医用胶带涂胶克重在20克左右,就可达到良好的剥离强度和长时间贴肤效果,并未出现过敏反应。而传统胶带涂胶在40g左右。

[0067] 从表1还可以看出,本发明低致敏压敏胶做的医用胶带贴肤24小时均未出现刺痛红肿,这表明本发明制备的压敏胶具有良好的吸液能力,在皮肤表面的水分没有积存。

[0068] 酸值为丙烯酸含量/甲基丙烯酸含量。从本发明实施例可以看出,本发明酸值非常低,对皮肤刺激小。

[0069] 实施例6 体外细胞毒性试验

[0070] 通过对实施例5制得的医用胶带和普通压敏胶制备的理疗肌贴对L-929细胞的生物学反应测试,来评价本发明低致敏压敏胶的安全性。参考标准:医疗器械生物学评价 第5部分:体外细胞毒性试验 GB/T 16886.5-2017。

[0071] 普通压敏胶制备的理疗肌贴:斯瑞奇医疗用品有限公司,批号3H2204-924。

[0072] 阴性对照:高密度聚乙烯,购自江苏海翱思汇生物,批号M02F017

[0073] 阳性对照:ZDEC,购自东京化成工业株式会社,批号DUDQG-JF

[0074] 空白对照:含10%胎牛血清的MEM培养基

[0075] L-929细胞:来自美国菌种保藏中心CCL1(NCTC clone 929)

[0076] 将试验样品浸提液与生长旺盛的L-929细胞培养(37℃,5%CO₂)24小时后,观察细胞形态,用MTT法检测结果。检测结果见表2。

[0077] 表2 试验结果

组别	存活率%
空白对照	100.0
阴性对照	94.2
阳性对照	3.0
100%医用胶带浸提液	91.1
75%医用胶带浸提液	92.1
50%医用胶带浸提液	94.4
25%医用胶带浸提液	96.3
100%理疗肌贴浸提液	77.2
25%理疗肌贴浸提液	86.2

[0078] 结果显示,100%医用胶带浸提液的存活率为91.1%,对照组结果显示试验结果有效。这表明本发明医用胶带的浸提液对L-929细胞无潜在毒性影响。同时,普通压敏胶制备的理疗肌贴,其100%样品浸提液的存活率为77.2%。这表明本发明低致敏压敏胶的安全性优于普通压敏胶。

[0080] 如上所述,尽管参照特定的优选实施例已经表示和表述了本发明,但其不得解释为对本发明自身的限制。在不脱离所附权利要求定义的本发明的精神和范围前提下,可对其在形式上和细节上做出各种变化。