



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103261356 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 13

(21) 申请号 201180059530. 8

(22) 申请日 2011. 02. 11

(30) 优先权数据

61/427, 932 2010. 12. 29 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 06. 09

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/024499 2011. 02. 11

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/091742 EN 2012. 07. 05

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 拉梅什·C·库玛 索尼娅·S·麦基

迈克尔·D·德特曼

唐纳德·E·卡斯塔夫森 谢乔远

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理

有限公司 11112

代理人 丁业平 金小芳

(51) Int. Cl.

C09J 183/04(2006. 01)

C09J 183/10(2006. 01)

C09J 133/04(2006. 01)

C09J 7/02(2006. 01)

C09J 11/00(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101910228 A, 2010. 12. 08,

US 4728571 A, 1988. 03. 01,

W0 2010/056544 A1, 2010. 05. 20,

W0 2010/077487 A2, 2010. 07. 08,

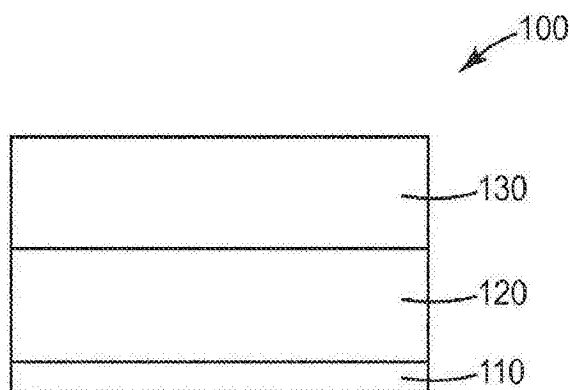
审查员 陆守东

(54) 发明名称

用于有机硅粘合剂制品的低粘性背胶及方法

(57) 摘要

本发明公开了低粘性背胶(LAB)组合物,所述 LAB 组合物包含与结晶(甲基)丙烯酸酯单体共聚而形成共聚物的有机硅大分子单体。所述共聚物表现出约-15℃至约 55℃的玻璃化转变温度和约 25℃至约 80℃的结晶熔化转变。本发明还公开了包含施加到基材的第一主表面的所述 LAB 组合物的制品。在一些示例性实施例中,所述制品为粘合剂制品。在某些示例性实施例中,所述制品为压敏粘合剂(PSA)制品。在一些特定的实施例中,PSA 制品包含施加到基材的与 LAB 组合物相背的第二主表面的有机硅粘合剂。本发明还公开了制备和使用所述 LAB 和制品的方法。



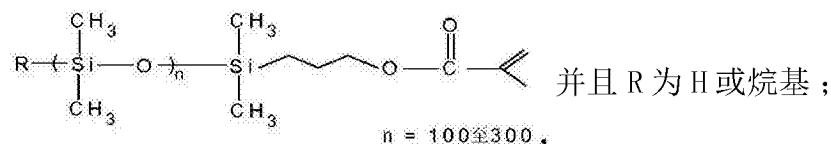
1. 一种 LAB 组合物, 所述 LAB 组合物包含有机硅大分子单体与结晶 (甲基) 丙烯酸酯单体在有机溶剂的存在下共聚而形成的共聚物, 其中所述共聚物表现出 -15°C 至 55°C 的玻璃化转变温度和 25°C 至 80°C 的结晶熔化转变。

2. 根据权利要求 1 所述的 LAB 组合物, 其中所述玻璃化转变温度为至少 25°C 。

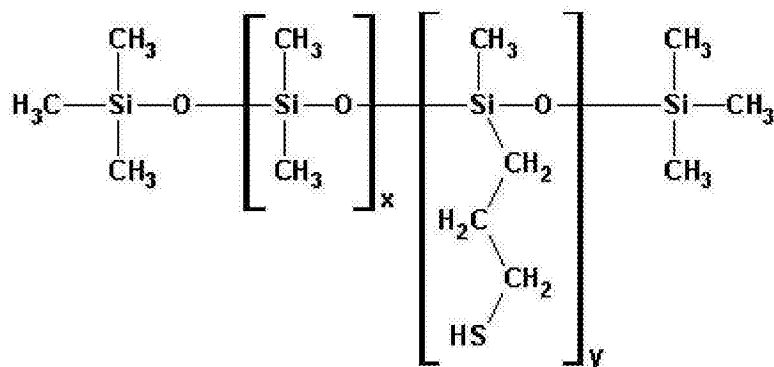
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的 LAB 组合物, 其中所述结晶熔化转变为至少 50°C , 任选地其中所述玻璃化转变温度为至少 50°C 。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的 LAB 组合物, 其中所述有机硅大分子单体选自:

具有以下通式的乙烯基官能化的有机硅大分子单体:

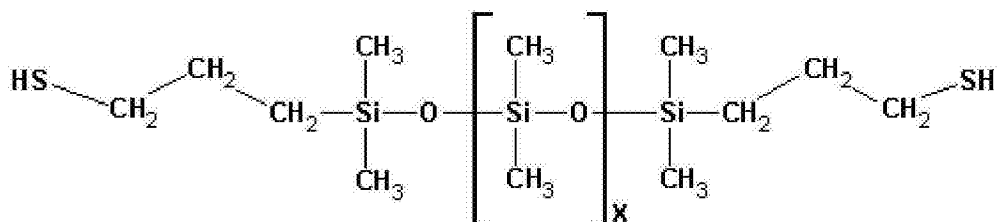


具有以下通式的巯基官能化的有机硅大分子单体:



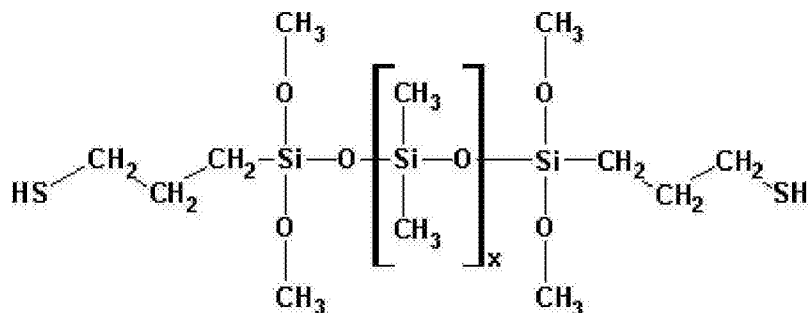
$x = 20$ - 1000 并且 $y = 1$ - 10 ;

具有以下通式的巯基官能化的有机硅大分子单体:



$x = 20$ - 1000 ;

具有以下通式的巯基官能化的有机硅大分子单体:



$x = 20$ - 1000 ;

或它们的组合。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的 LAB 组合物, 其中所述结晶(甲基)丙烯酸酯单体为(甲基)丙烯酸的 C₁₂-C₂₄烷基酯。

6. 根据权利要求 5 所述的 LAB 组合物, 其中所述结晶(甲基)丙烯酸酯单体选自丙烯酸十八烷基酯、甲基丙烯酸十八烷基酯、丙烯酸二十二烷基酯、甲基丙烯酸二十二烷基酯以及它们的组合。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的 LAB 组合物, 其中所述有机溶剂包含乙酸乙酯。

8. 根据权利要求 7 所述的 LAB 组合物, 其中所述有机溶剂以所述组合物的 40 重量%至 80 重量%的量存在。

9. 根据权利要求 1 或 2 所述的 LAB 组合物, 其中选择非挥发性的稀释剂作为所述有机溶剂, 所述非挥发性稀释剂具有小于 3% 的挥发性有机质内容物。

10. 根据权利要求 1 或 2 所述的 LAB 组合物, 其中所述共聚物还包含与所述有机硅大分子单体和所述结晶(甲基)丙烯酸酯单体共聚的至少一种极性单体, 其中所述至少一种极性单体选自丙烯腈、丙烯酸甲酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯以及它们的组合。

11. 根据权利要求 10 所述的 LAB 组合物, 其中所述至少一种极性单体包含丙烯腈、丙烯酸甲酯和丙烯酸的混合物。

12. 根据权利要求 1 或 2 所述的 LAB 组合物, 其中所述有机硅大分子单体与所述结晶(甲基)丙烯酸酯单体在自由基引发剂的存在下共聚。

13. 根据权利要求 1 或 2 所述的 LAB 组合物, 其中所述共聚物的重均分子量为至少 15kDa。

14. 一种制品, 所述制品包含施加到基材的第一主表面的根据任一前述权利要求所述的 LAB 组合物。

15. 根据权利要求 14 所述的制品, 所述制品还包含施加到所述基材的与所述 LAB 组合物相背的第二主表面的有机硅粘合剂。

16. 根据权利要求 14-15 中任一项所述的制品, 其中所述基材选自聚合物膜、纸、织造布、非织造布和由非织造聚合物纤维组成的幅材。

17. 根据权利要求 16 所述的制品, 其中所述基材为聚合物膜。

18. 根据权利要求 17 所述的制品, 其中所述基材为聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜, 此外, 其中当所述 LAB 组合物与第二 PET 膜接触时, 所述制品表现出小于 6g/cm 的剥离力, 并且当所述 LAB 组合物随后与玻璃接触时表现出小于 73g/cm 的再粘合力。

19. 根据权利要求 16 所述的制品, 其中所述基材为纸, 此外, 其中当所述 LAB 组合物与纸接触时, 所述制品表现出小于 28g/cm 的剥离力, 并且当所述 LAB 组合物随后与玻璃接触时表现出小于 64g/cm 的再粘合力。

20. 根据权利要求 14 或 15 所述的制品, 其中所述制品为无衬片的粘合胶带。

21. 根据权利要求 15 所述的制品, 其中所述有机硅粘合剂包含辐射固化的有机硅凝胶, 此外, 其中所述有机硅凝胶包含交联的聚二有机硅氧烷材料。

22. 根据权利要求 21 所述的制品, 其中所述有机硅粘合剂是通过将包含聚二有机硅氧烷材料的组合物暴露于剂量足以使所述聚二有机硅氧烷材料交联的电子束辐照和 γ 辐照中的至少一者而形成的。

23. 根据权利要求 21 或 22 所述的制品,其中所述聚二有机硅氧烷材料包含聚二甲基硅氧烷。

24. 根据权利要求 23 所述的制品,其中所述聚二甲基硅氧烷选自一种或多种硅烷醇封端的聚二甲基硅氧烷、一种或多种非官能化的聚二甲基硅氧烷以及它们的组合。

25. 根据权利要求 24 所述的制品,其中所述聚二甲基硅氧烷由一种或多种非官能化的聚二甲基硅氧烷组成。

26. 根据权利要求 21 或 22 所述的制品,其中所述有机硅粘合剂还包含硅酸盐树脂增粘剂。

27. 根据权利要求 21 或 22 所述的制品,其中所述有机硅粘合剂还包含聚(二甲基硅氧烷-草酰胺)线性共聚物。

28. 根据权利要求 21 或 22 所述的制品,其中所述聚二有机硅氧烷材料包含在 25℃ 下动力粘度不大于 1,000,000mPa·sec 的聚二有机硅氧烷流体。

29. 根据权利要求 21 或 22 所述的制品,其中所述聚二有机硅氧烷材料由在 25℃ 下运动粘度不大于 100,000 厘斯的聚二有机硅氧烷流体组成。

30. 根据权利要求 21 或 22 所述的制品,其中所述有机硅粘合剂的根据皮肤剥离粘合力程序测得的从人皮肤剥离时的 180 度剥离粘合力为不大于 200 克每 2.54 厘米。

31. 根据权利要求 21 或 22 所述的制品,其中所述有机硅粘合剂具有 20 至 200 微米的厚度。

32. 一种制备粘合剂制品的方法,所述方法包括:

向基材的第一主表面施加根据权利要求 1-13 中任一项所述的 LAB 组合物;和

向所述基材的与所述 LAB 组合物相背的第二主表面施加有机硅粘合剂。

33. 一种制备根据权利要求 1-13 中任一项所述的 LAB 组合物的方法,其中使所述有机硅大分子单体与所述结晶(甲基)丙烯酸酯单体在有机溶剂的存在下共聚而形成共聚物。

用于有机硅粘合剂制品的低粘合性背胶及方法

[0001] 相关专利申请的交叉引用

[0002] 本专利申请要求 2010 年 12 月 29 日提交的美国临时专利申请 No. 61/427,932 的优先权,该专利申请的公开内容全文以引用方式并入本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及低粘合性背胶组合物和包含 LAB 组合物的相关有机硅粘合剂制品。

背景技术

[0004] 通常粘性和压敏性粘合胶带已广泛使用远超半个世纪之久。这种类型的产品常以卷的形式出售,其通常具有在片材背衬的一侧上涂布了粘合剂的特征,所述粘合剂仅在施加压力时粘附到多种表面。为允许所述卷解卷而无不期望的粘合剂向背衬另一侧的转移,惯常的做法是为该表面提供粘合剂与其的结合不那么牢固的低粘合性背胶。

[0005] 已知在隔离制品(例如,隔离衬片)和粘合剂制品(例如,粘合胶带)中的隔离层中使用聚合物隔离材料以提供粘合剂可自其容易且干净地移除的表面。例如,已知向粘合胶带(例如,封箱胶带)的背表面施加聚合物隔离材料以允许以卷的形式提供所述胶带并允许所述胶带通过卷的解卷容易且方便地施配。

发明内容

[0006] 简而言之,在一个方面,本发明描述了一种低粘合性背胶(LAB)组合物,其包含与结晶(甲基)丙烯酸酯单体共聚而形成共聚物的有机硅大分子单体。所述共聚物表现出约-15℃至约55℃的玻璃化转变温度和约25℃至约80℃的结晶熔化转变。在一些示例性实施例中,所述共聚物的玻璃化转变温度为至少约25℃。在本发明的某些优选实施例中,所述共聚物的结晶熔化转变为至少约50℃,并且任选地和更优选地,玻璃化转变温度为至少约50℃。在另外的示例性实施例中,所述共聚物的重均分子量为至少约15kDa。

[0007] 在某些示例性实施例中,所述有机硅大分子单体为具有以下通式的乙烯基官能化的有机硅大分子单体:

[0008] $X-(Y)_nSiR_{(3-m)}Z_m$

[0009] 其中:

[0010] X为可与A和B单体共聚的乙烯基,

[0011] Y为二价连接基团,其中n为零或1,

[0012] m为1至3的整数;

[0013] R为氢、低级烷基(例如,甲基、乙基或丙基)、芳基(例如,苯基或取代苯基)或烷氧基;和

[0014] Z为数均分子量高于约1,000并且在共聚条件下基本上不起反应的单价硅氧烷聚合物部分。

[0015] 在一些示例性实施例中,所述结晶(甲基)丙烯酸酯单体为(甲基)丙烯酸的

C₁₂ C₂₄烷基酯。

[0016] 在另外的示例性实施例中,任何前述 LAB 组合物可还包含有机溶剂如乙酸乙酯。在一些此类其他示例性实施例中,有机溶剂以 LAB 组合物的约 40 重量%至约 80 重量%的量存在。在其他示例性实施例中,LAB 组合物基本上不含任何有机溶剂。

[0017] 在任何前述 LAB 组合物的另外的示例性实施例中,所述共聚物还包含与有机硅大分子单体和结晶(甲基)丙烯酸酯单体共聚的至少一种极性单体。在一些示例性实施例中,所述至少一种极性单体选自丙烯腈、丙烯酸甲酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯以及它们的组合。在本发明的某些优选实施例中,所述至少一种极性单体包括丙烯腈、丙烯酸甲酯和丙烯酸的混合物。在另外的示例性实施例中,有机硅大分子单体与结晶(甲基)丙烯酸酯单体在自由基引发剂的存在下共聚。

[0018] 在另一方面,本发明描述了一种制品,其包含施加到基材的第一主表面的任何前述 LAB 组合物。在一些示例性实施例中,所述制品为粘合剂制品。在本发明的一个示例性优选实施例中,所述制品为无衬片的粘合胶带。

[0019] 在某些此类示例性制品实施例中,基材选自聚合物膜、纸、织造布、非织造布和由非织造聚合物纤维组成的幅材。在一些特别的此类示例性实施例中,基材为聚合物膜。在某些特别的示例性实施例中,基材为聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜,且当 LAB 组合物与涂布了有机硅粘合剂的第二 PET 膜接触时制品表现出小于约 6g/cm 的剥离力,并且当该涂布了有机硅粘合剂的 PET 随后与玻璃接触时表现出小于约 73g/cm 的再粘合力。

[0020] 在一些特别的此类示例性实施例中,基材为纸,且当 LAB 组合物与涂布了有机硅粘合剂的纸接触时制品表现出小于约 28g/cm 的剥离力,并且当该涂布了有机硅粘合剂的纸随后与玻璃接触时表现出小于约 64g/cm 的再粘合力。

[0021] 在本发明的某些优选示例性实施例中,所述制品为粘合剂制品,优选地为压敏粘合剂(PSA)制品。在某些此类实施例中,粘合剂制品包含施加到基材的与 LAB 组合物相背的第二主表面的粘合剂,更优选 PSA,甚至更优选有机硅 PSA。在一些示例性实施例中,有机硅粘合剂包含辐射固化的有机硅凝胶,此外其中所述有机硅凝胶包含交联的聚二有机硅氧烷材料。

[0022] 在一些此类示例性实施例中,有机硅粘合剂是通过将包含聚二有机硅氧烷材料的组合物暴露于剂量足以使聚二有机硅氧烷材料交联的电子束辐照和 γ 辐照中的至少一者而形成的。在某些此类示例性实施例中,聚二有机硅氧烷材料包含聚二甲基硅氧烷。在一些特别的示例性实施例中,聚二甲基硅氧烷选自一种或多种硅烷醇封端的聚二甲基硅氧烷、一种或多种非官能化的聚二甲基硅氧烷以及它们的组合。在另外的此类示例性实施例中,聚二甲基硅氧烷由一种或多种非官能化的聚二甲基硅氧烷组成。

[0023] 在另外的示例性实施例中,有机硅粘合剂还包含硅酸盐树脂增粘剂。在另外的示例性实施例中,有机硅粘合剂还包含聚(二甲基硅氧烷-草酰胺)线性共聚物。在某些示例性实施例中,聚二有机硅氧烷材料包含在 25°C 下动力粘度不大于 1,000,000mPa·sec 的聚二有机硅氧烷流体。在一些特定的示例性实施例中,聚二有机硅氧烷材料由在 25°C 下运动粘度不大于 100,000 厘斯的聚二有机硅氧烷流体组成。

[0024] 在本发明的一些特别的优选实施例中,如根据皮肤剥离粘合力程序所测量,有机硅粘合剂从人皮肤剥离时的 180 度剥离粘合力不大于 200 克每 2.54 厘米。在某些示例性

实施例中,有机硅粘合剂具有 20 至 200 微米的厚度。

[0025] 在又一方面,本发明描述了一种制备粘合剂制品的方法,其包括:向基材的第一主表面施加任何前述 LAB 组合物,和向基材的与 LAB 组合物相背的第二主表面施加有机硅粘合剂。所述 LAB 组合物包含与结晶(甲基)丙烯酸酯单体共聚而形成共聚物的有机硅大分子单体,其中所述共聚物表现出约 -15℃ 至约 55℃ 的玻璃化转变温度和约 25℃ 至约 80℃ 的结晶熔化转变。在此类方法的一些示例性实施例中,使有机硅大分子单体与结晶(甲基)丙烯酸酯单体在溶液聚合或本体聚合中共聚而形成共聚物。

[0026] 在本发明的示例性实施例中获得多种意外的结果和优点。在某些示例性实施例中,根据本发明的 LAB 组合物可例如通过涂布容易地施加到基材的主表面,由此在基材的主表面上形成隔离表面。这样的 LAB 涂布基材特别可用作粘合胶带的隔离衬片,或者在本发明的一些优选实施例中,可用来通过在基材的与 LAB 相背的主表面上施加(例如,通过涂布)粘合剂来产生无衬片的粘合胶带制品。

[0027] 此外,在一些示例性实施例中,根据本发明的 LAB 组合物对可用作医用粘合剂的有机硅压敏粘合剂(PSA)表现出良好的隔离性。虽然有机硅 PSA 胶带是已知的,并且此类胶带的一些例子可商购获得,但已知的有机硅 PSA 胶带需要隔离衬片;无衬片的有机硅 PSA 胶带是迄今未知的。此类无衬片的有机硅 PSA 胶带制品将尤其可用于医用粘合胶带、伤口敷料等。

[0028] 为避免衬片的移除和处置中的问题,或为免去在将胶带施加到表面之前将胶带和衬片切割成条的必要性,无衬片的有机硅 PSA 胶带是高度需要的。无衬片的有机硅 PSA 胶带可易于撕成条而无需切割,由此有利于医师在治疗过程中容易地将粘合胶带施加到患者皮肤。

[0029] 已汇总了本发明的示例性实施例的各个方面和优点。上述发明内容并非意图描述本发明当前的某些示例性实施例的每个例示实施例或每种实施方式。随后的附图和具体实施方式将更具体地举例说明使用本文所公开的原理的某些优选实施例。

附图说明

[0030] 图 1 为根据本发明的一个实例的包含低粘合性背胶的粘合剂制品的侧视图。

[0031] 附图中类似的附图标号表示类似的元件。本文中的附图未按比例绘制,并且在附图中,热塑性聚合物复合缆线的构件被以强调选定特征的尺寸显示。

具体实施方式

[0032] 术语表

[0033] 在整个说明书和权利要求书中采用的某些术语大部分是人们所熟知的,但可能仍然需要作一些解释。应理解,如本文所用:

[0034] 关于单体的术语“(甲基)丙烯酸酯”是指作为醇与丙烯酸或甲基丙烯酸(例如丙烯酸或甲基丙烯酸)的反应产物形成的乙烯基官能化的烷基酯。

[0035] 术语“(共)聚物”是指均聚物或共聚物。

[0036] 术语“均聚物”是指当在宏观尺度下观察时仅表现出单一物质相。

[0037] 现在将具体参照附图描述本发明的各种示例性实施例。本发明的示例性实施例可

以在不脱离本发明的精神和范围的情况下进行多种修改和更改。因此,应当理解,本发明的实施例不应限于以下所述的示例性实施例,但应受权利要求书及其任何等同物中示出的限制的控制。

[0038] 低粘附力背胶

[0039] 本发明描述了一种低粘性背胶 (LAB) 组合物,其包含与结晶 (甲基) 丙烯酸酯单体共聚而形成共聚物的有机硅大分子单体。所述共聚物表现出约 -15°C 至约 55°C 的玻璃化转变温度和约 25°C 至约 80°C 的结晶熔化转变。

[0040] 在一些示例性实施例中,共聚物的玻璃化转变温度为至少约 25°C ,更优选为至少约 30°C ,甚至更优选为至少约 35°C ,还更优选为至少约 40°C 、至少约 45°C 或甚至至少约 50°C 。在某些示例性实施例中,共聚物的结晶熔化转变为至少约 30°C 、至少约 35°C 、至少约 40°C 、至少约 45°C 或甚至至少约 50°C 。在本发明的一个优选实施例中,共聚物的结晶熔化转变为至少约 50°C ,并且任选地,玻璃化转变温度为至少约 50°C 。

[0041] 在另外的示例性实施例中,共聚物的重均分子量为至少约 15kDa,更优选为至少约 20kDa,甚至更优选为至少约 25kDa。在任何前述的另外的示例性实施例中,共聚物的重均分子量可高达 500kDa、400kDa、300kDa、200kDa、100kDa 或甚至 50kDa。

[0042] 有机硅大分子单体

[0043] 有机硅大分子单体选自一种或多种乙烯基官能化的有机硅大分子单体、巯基官能化的有机硅大分子单体以及它们的组合。

[0044] 乙烯基官能化的有机硅大分子单体

[0045] 在一些示例性实施例中,有机硅大分子单体为具有通式 $\text{X}-(\text{Y})_n\text{SiR}_{(3-m)}\text{Z}_m$ 的乙烯基官能化的有机硅大分子单体,其中

[0046] X 为可与 A 和 B 单体共聚的乙烯基,

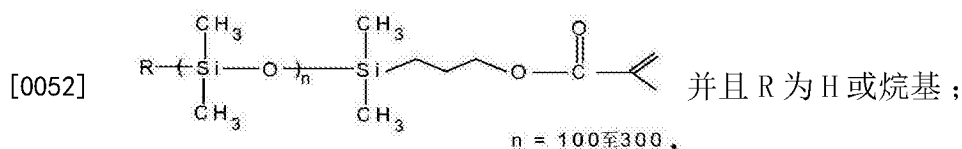
[0047] Y 为二价连接基团,其中 n 为零或 1,

[0048] m 为 1 至 3 的整数;

[0049] R 为氢、低级烷基 (例如,甲基、乙基或丙基)、芳基 (例如,苯基或取代苯基) 或烷氧基;和

[0050] Z 为数均分子量高于约 1,000 并且在共聚条件下基本上不起反应的单价硅氧烷聚合物部分。

[0051] 本发明优选的乙烯基官能化的有机硅大分子单体具有通式:

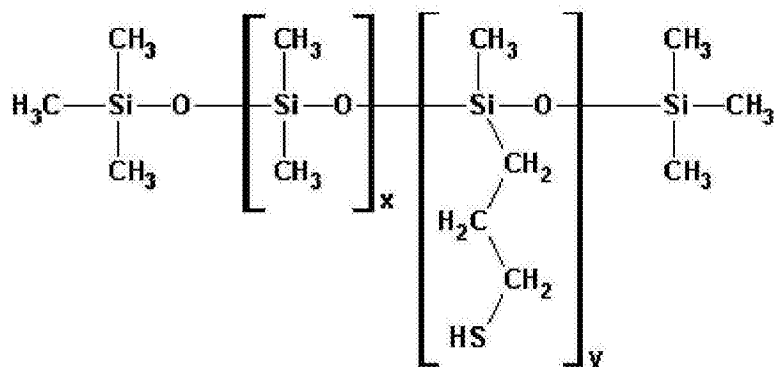


[0053] 也可使用任何这些乙烯基官能化的有机硅大分子单体的组合。

[0054] 巯基官能化的有机硅大分子单体

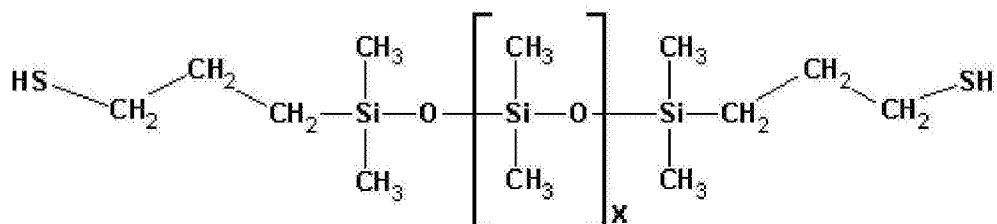
[0055] 在一些示例性实施例中,有机硅大分子单体为巯基官能化的有机硅大分子单体。合适的巯基官能化的有机硅大分子单体在美国专利 No. 5,032,460 中有公开,该专利的全部公开内容以引用方式并入本文。本发明优选的巯基官能化的有机硅大分子单体具有下面的通式之一:

[0056]



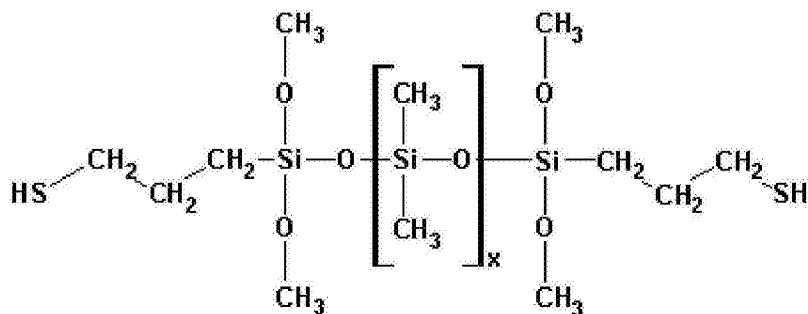
[0057] $x = 20-1000$ 并且 $y = 1-10$;

[0058]



[0059] $x = 20-1000$;

[0060]



[0061] $x = 20-1000$ 。

[0062] 也可使用任何这些巯基官能化的有机硅大分子单体的组合。

[0063] 合适的巯基官能化的有机硅大分子单体包括除常规的甲基取代基外还含有巯基丙基侧链或端链的二甲基有机硅共聚物流体,其可得自密歇根州伯顿的杰纳西聚合物公司(Genesee Polymers Corp., Burton, MI)(例如,GP-71-SS、GP-367、GP-655、GP-656、GP-710、GP-970等)或日本东京的信越化学株式会社(Shin-Etsu Chemical Co, Tokyo, Japan)(例如, KF-2001)。

[0064] 结晶(甲基)丙烯酸酯单体

[0065] 合适的结晶(甲基)丙烯酸酯单体包括例如熔化转变高于室温(22℃)的单体、低聚物或预聚物。一般来说,结晶(甲基)丙烯酸酯单体包括长链烷基封端的伯醇与(甲基)丙烯酸、优选丙烯酸或甲基丙烯酸的酯,在所述伯醇中,端烷基链具有至少12至约24个碳原子的长度。通常选择的结晶(甲基)丙烯酸酯单体为(甲基)丙烯酸的 $\text{C}_{12}-\text{C}_{24}$ 烷基酯。

[0066] 合适的结晶(甲基)丙烯酸酯单体包括例如其中烷基链含有多于11个碳原子的丙烯酸烷基酯(例如,丙烯酸月桂酯、丙烯酸十三烷基酯、丙烯酸十四烷基酯、丙烯酸十五烷基酯、丙烯酸十六烷基酯、丙烯酸十七烷基酯、丙烯酸十八烷基酯、丙烯酸十九烷基酯、丙

烯酸二十烷基酯、丙烯酸二十二烷基酯等) ;和其中烷基链含有多于 11 个碳原子的甲基丙烯酸烷基酯(例如, 甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸十三烷基酯、甲基丙烯酸十四烷基酯、甲基丙烯酸十五烷基酯、甲基丙烯酸十六烷基酯、甲基丙烯酸十七烷基酯、甲基丙烯酸十八烷基酯、甲基丙烯酸十九烷基酯、甲基丙烯酸二十烷基酯、甲基丙烯酸二十二烷基酯等)。本发明优选的结晶(甲基)丙烯酸酯单体包括丙烯酸十八烷基酯、甲基丙烯酸十八烷基酯、丙烯酸二十二烷基酯和甲基丙烯酸二十二烷基酯。

[0067] 任选的极性单体

[0068] 在任何前述 LAB 组合物的另外的示例性实施例中, 共聚物还任选包含与有机硅大分子单体和结晶(甲基)丙烯酸酯单体共聚的至少一种极性单体。所述极性单体可选择为丙烯腈、丙烯酸、甲基丙烯酸、(甲基)丙烯酸的 C_1 - C_4 烷基酯和 / 或(甲基)丙烯酸的羟基官能化的 C_1 - C_4 烷基酯。

[0069] 合适的极性单体包括例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯。在本发明的一些优选实施例中, 所述至少一种极性单体选自丙烯腈、丙烯酸甲酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯以及它们的组合。在本发明的某些优选实施例中, 所述至少一种极性单体包括丙烯腈、丙烯酸甲酯和丙烯酸的混合物。

[0070] 自由基引发剂

[0071] 在本发明的一些优选实施例中, 有机硅大分子单体与结晶(甲基)丙烯酸酯单体在自由基引发剂的存在下共聚。本发明的聚合方法中可用的引发剂是本领域技术人员熟知的, 并且在 *Macromolecules*, Vol. 2, 2nd Ed., H. G. Elias, Plenum Press, 1984, New York (H. G. Elias, 《大分子》, 第 2 卷, 第 2 版, Plenum 出版社, 1984 年, 纽约) 第 20 和 21 章中有详述。

[0072] 许多可得的自由基热引发剂是乙烯基单体聚合反应领域中已知的, 并且可用于本发明中。本文可用的典型的自由基热聚合引发剂包括但不限于有机过氧化物、有机过氧化氢、产生自由基的偶氮基引发剂、过酸和过酸酯。

[0073] 可用的有机过氧化物包括但不限于化合物如过氧化苯甲酰、过氧化异丙苯、叔丁基过氧化物、过氧化环己酮、过氧化戊二酸、过氧化月桂酰、过氧化甲基乙基酮、过氧化氢、二叔戊基过氧化物、过氧苯甲酸叔丁酯、2, 5- 二甲基 -2, 5- 二(叔丁过氧基) 己烷、2, 5- 二甲基 -2, 5- 二(叔丁过氧基) -3- 己炔和过氧化二异丙苯。

[0074] 可用的有机过氧化氢包括但不限于化合物如叔戊基过氧化氢、叔丁基过氧化氢和过氧化氢异丙苯。

[0075] 可用的偶氮化合物包括但不限于 2, 2- 偶氮 - 双(异丁腈)、2, 2'- 偶氮双异丁酸二甲酯、偶氮 - 双-(二苯基甲烷)、4-4'- 偶氮 - 双-(4- 氰基戊酸)、2, 2'- 偶氮双(2, 4- 二甲基戊腈)、2, 2'- 偶氮双(2- 甲基丙腈)、2, 2'- 偶氮双(2- 甲基丁腈) 和 2, 2'- 偶氮双(环己甲腈)。

[0076] 可用的过酸包括但不限于过乙酸、过苯甲酸和过硫酸钾。

[0077] 可用的过酸酯包括但不限于过碳酸二异丙酯。

[0078] 可通过添加合适的催化剂而不是通过加热来诱导这些引发剂中的某些(特别是过氧化物、氢过氧化物、过酸和过酸酯) 分解。引发阶段的此氧化还原方法在 Elias 所著的

第 20 章中有所描述。

[0079] 优选地,出于溶解度和反应速率控制的原因,使用的引发剂包含热分解的偶氮或过氧化物化合物。最优选地,出于成本和适宜的分解温度的原因,使用的引发剂包含偶氮引发剂。可用的偶氮化合物引发剂包括但不限于杜邦公司 (DuPont) 所生产的 VAZO 化合物如 VAZO 52 (2, 2' - 偶氮双 (2, 4- 二甲基戊腈))、VAZO 64 (2, 2' - 偶氮双 (2- 甲基丙腈))、VAZO 67 (2, 2' - 偶氮双 (2- 甲基丁腈)) 和 VAZO 88 (2, 2' - 偶氮双 (环己甲腈)), 所有均可得自特拉华州威尔明顿的杜邦公司 (E. I. DuPont de Nemours Corp., Wilmington, DE)。

[0080] 当引发剂已经与单体混合时,存在有高于其则混合物将开始显著反应的温度 (对基本绝热条件而言,温度上升速率通常大于约 0.1°C/min)。此温度取决于以下因素,包括:反应的单体、单体的相对量、使用的特定引发剂、引发剂的用量以及反应混合物中任何聚合物、非反应性稀释剂或填料和 / 或任何溶剂的量,本文中将此温度定义为“失控起始温度”。

[0081] 例如,随着引发剂的量增加,反应混合物中的失控起始温度将降低。在温度低于失控起始温度时,聚合反应进行的量可以忽略不计。当温度达到失控起始温度时,假设不存在反应抑制剂并且存在基本绝热的反应条件,自由基聚合反应以显著的速率开始进行,并且温度开始加速上升,失控反应开始。

[0082] 根据本发明,通常使用足量的引发剂来使聚合反应达到所期望的温度和转化率。如果使用过多的引发剂,则获得过多的低分子量聚合物,从而使分子量分布加宽。低分子量组分可使聚合物产物的性能下降。如果使用过少的引发剂,则不会发生明显的聚合反应,并且反应将会停止或以不实用的速率进行。

[0083] 各引发剂的优选用量取决于以下因素,包括:引发剂的效率、引发剂的分子量、单体的分子量、单体反应热、所包含的其他引发剂的类型和量等。通常,引发剂的总用量在单体总重量的约 0.0005 重量%至约 0.5 重量%的范围内,并且优选在约 0.001 重量%至约 0.1 重量%的范围内。

[0084] 任选的添加剂

[0085] 在任何前述实施例中,可任选地向 LAB 组合物中加入一种或多种添加剂。此类任选的添加剂包括例如有机溶剂、非反应性稀释剂和 / 或填料。

[0086] 有机溶剂

[0087] 如前面所述,有机溶剂的使用在本发明的聚合方法中是任选的。在一些示例性实施例中,可出于减小反应过程中的粘度以实现高效搅拌和传热这一原因而有利地使用有机溶剂。如果在自由基聚合反应中使用,则所述有机溶剂可为在约 -10°C 至约 50°C 的温度范围内为液体、具有大于约 2.5 的介电常数、不干扰用来解离引发剂以形成自由基的能源或催化剂、对反应物和产物惰性并且不以其他方式不利地影响反应的任何物质。

[0088] 可用于聚合过程中的有机溶剂通常具有大于约 2.5 的介电常数。有机溶剂具有大于约 2.5 的介电常数这一要求是为确保聚合混合物在反应过程中保持基本均匀,从而允许有机硅大分子单体、结晶 (甲基) 丙烯酸酯单体、引发剂和任何任选的可自由基聚合的极性单体之间发生所需的反应。优选地,所述有机溶剂为介电常数在约 4 至约 30 范围内的极性有机溶剂以为聚合混合物提供最佳的溶剂化能力。

[0089] 合适的极性有机溶剂包括但不限于酯如乙酸乙酯、乙酸丙酯和乙酸丁酯;酮,例如甲基乙基酮和丙酮;醇,例如甲醇和乙醇;以及它们中的一种或多种的混合物。本发明优选

的有机溶剂为乙酸乙酯。

[0090] 也可与这些极性有机溶剂组合地使用其他有机溶剂。例如,虽然脂族和芳族烃自身通常不用作溶剂,因为它们可能导致乙烯基聚合物链段从溶液的沉淀,从而导致非水性分散聚合,但在与其他更极性的有机溶剂混合时此类烃溶剂可能是可用的,前提条件是混合物的净介电常数大于约 2.5。

[0091] 如果使用,有机溶剂的量通常占反应物和溶剂的总重量的以重量计的约 30 至 80% (重量%)。优选地,出于在合适的产物粘度下得到快速反应时间和高分子量的原因,有机溶剂的量占反应物和溶剂的总重量的约 40 至约 65 重量%。在本发明的一些优选实施例中,有机溶剂以 LAB 组合物的约 40 重量%至约 80 重量%的量存在。在这样的示例性实施例中,LAB 组合物共聚物优选通过溶液聚合、更优选通过基本均匀的混合物的溶液聚合来形成。

[0092] 本发明优选溶液聚合。然而,聚合可通过其他熟知的技术如悬浮聚合、乳液聚合和本体聚合来进行。因此,在其他示例性实施例中,LAB 组合物可基本上不含任何有机溶剂。在这样的示例性实施例中,LAB(共)聚合物优选通过本体聚合在不存在外加有机溶剂的情况下形成。

[0093] 非反应性稀释剂

[0094] 一些示例性实施例中可使用非反应性稀释剂来通过吸收一部分反应热而减少反应过程中绝热温度的上升。非反应性稀释剂还可降低 LAB(共)聚合物产物的粘度和/或有利地影响 LAB(共)聚合物产物的最终性质。有利地,非反应性稀释剂可以其可用的形式保留在 LAB(共)聚合物产物中。

[0095] 合适的非反应性稀释剂优选是非挥发性的(即,它们在聚合反应和加工条件下一直存在并保持稳定)并且优选在混合物中是可相容的(即,可混溶的)。“非挥发性”稀释剂通常在聚合反应和加工期间产生小于 3% 的 VOC(挥发性有机质内容物)。术语“可相容”是指当以指定的量共混时,稀释剂不与基础共聚物发生整体相分离,并且其一旦与基础共聚物混合后,老化时也不会与基础共聚物发生显著地相分离。非反应性稀释剂包括例如可升高或降低 LAB(共)聚合物产物的玻璃化转变温度(T_g)的材料,包括增粘剂如合成烃树脂以及增塑剂如邻苯二甲酸酯。

[0096] 所述非反应性稀释剂还可起到不相容的共聚单体混合物的非挥发性“溶剂”的作用。此种不相容的共聚单体混合物通常需要挥发性反应介质(如有机溶剂)以促进有效共聚。与挥发性反应介质不同,所述非反应性稀释剂不需要从聚合物产物中除去。

[0097] 填料

[0098] 可用的填料优选是非反应性的,使得其不含有可与基础(共)聚合物的共聚单体发生共反应的自由基反应性烯键式不饱和基团或在单体的聚合过程中将显著抑制单体聚合或显著链转移的官能团。填料可例如用来降低最终 LAB(共)聚合物制剂的成本。

[0099] 可用的填料包括例如粘土、滑石、染料粒子和着色剂(例如, TiO_2 或炭黑)、玻璃珠、金属氧化物粒子、二氧化硅粒子和经表面处理的二氧化硅粒子(例如可得自新泽西州帕西波尼的德固赛公司(Degussa Corporation, Parsippany, NJ)的 Aerosil R-972)。填料也可包含导电性粒子(参见例如美国专利申请公开 No. 2003/0051807)如碳粒子或银、铜、镍、金、锡、锌、铂、钯、铁、钨、钼、焊料等金属粒子或通过用金属等的导电性涂层覆盖这些粒

子的表面而制得的粒子。

[0100] 还可以使用其表面已用金属等导电性涂层涂敷的非导电性聚合物颗粒,如聚乙烯、聚苯乙烯、酚醛树脂、环氧树脂、丙烯酰基树脂或苯基胍胺树脂;或其表面已用金属等导电性涂层涂敷的玻璃珠、二氧化硅、石墨或陶瓷。本发明优选的填料包括例如疏水性热解法二氧化硅粒子、导电粒子和金属氧化物粒子。

[0101] 填料的适宜量为本领域内的技术人员所熟知,并且将取决于众多因素,其包括(例如)所用的单体、填料的类型以及聚合物产物的最终用途。通常,填料以占反应混合物的总重量的约 1 重量%至约 50 重量%(优选地,约 2 重量%至约 25 重量%)的水平加入。

[0102] 链转移剂

[0103] 还可包含聚合反应领域中熟知的链转移剂来控制分子量或其它聚合物性能。在此所用的术语“链转移剂”还包括“调聚剂”。适用于本发明方法中的链转移剂包括(但不限于)选自由下列那些组成的群组:四溴化碳、六溴乙烷、三氯溴甲烷、2-巯基乙醇、叔十二烷基硫醇、巯基乙酸异辛酯(isooctylthioglycoate)、3-巯基-1,2-丙二醇、异丙基苯以及它们的混合物。根据具体链转移剂的反应性和所需的链转移量,链转移剂的使用量通常为单体总重量的 0 重量%至约 5 重量%,优选为 0 重量%至约 0.5 重量%。

[0104] 制备 LAB 组合物的方法

[0105] LAB 组合物包含与结晶(甲基)丙烯酸酯单体共聚而形成共聚物的有机硅大分子单体,其中所述共聚物表现出约 -15℃至约 55℃的玻璃化转变温度和约 25℃至约 80℃的结晶熔化转变。

[0106] 聚合方法

[0107] 在此类方法的一些示例性实施例中,使有机硅大分子单体与结晶(甲基)丙烯酸酯单体在溶液聚合或本体聚合中共聚而形成共聚物。

[0108] 将所述可自由基聚合的结晶(甲基)丙烯酸酯单体、有机硅大分子单体以及任何任选的极性单体、引发剂、溶剂和/或反应性稀释剂充装到适宜的反应容器中。如果使用光分解来分解引发剂,则将反应物 and 任何所采用的溶剂加入到可透过能源的容器中,并在此经能源处理。如果能源为紫外光辐射,则使用对紫外光透明的合适容器。

[0109] 如果使用热分解来分解引发剂,则将反应物 and 任何所采用的溶剂加入到合适的玻璃或金属反应器中,并在此经热能源处理。如果使用催化来分解引发剂,则也可使用玻璃或金属反应器。

[0110] 优选地,在容器中进行反应时伴随搅拌,以使反应物均匀暴露在能源下。虽然大多数反应采用间歇工艺,但是也可在连续的聚合反应操作中采用相同的技术。

[0111] 已发现典型的反应时间为大约 10 至 40 小时,取决于所用溶剂的量和类型、所用引发剂的量和类型、所供给的温度或光解能以及可自由基聚合单体的性质。

[0112] 在需要或期望时,可根据本发明的方法形成的(共)聚合物与可相容的改性剂共混以优化物理性质。这种改性剂的使用在本领域是常见的。例如,可能需要包含诸如颜料、填充剂、稳定剂或各种聚合物添加剂之类的材料。

[0113] 本发明还描述了制备粘合剂制品(将在下面进一步描述)的方法,其包括:向基材的第一主表面施加任何前述 LAB 组合物,和向基材的与 LAB 组合物相背的第二主表面施加有机硅粘合剂。

[0114] 向基材施加 LAB 的方法

[0115] 本发明的 LAB 组合合物可借助常规涂布技术如缠线棒、直接照相凹版印刷、照相凹版、逆转辊、气刀和拖刀涂布来施加到合适的基材。LAB 隔离涂层组合合物中所需的 LAB (共) 聚合物浓度取决于涂布方法以及取决于所需的最终涂层厚度。通常, 隔离涂层组合合物以约 1% 至约 15% 固体涂布。

[0116] 可在室温、高温或它们的组合下干燥涂层, 前提条件是背衬材料能经受高温。通常, 高温为约 60°C 至约 130°C。

[0117] 所得经干燥的 LAB 隔离涂层对广泛的常规压敏粘合剂如基于天然橡胶的、丙烯酸类、增粘嵌段共聚物、有机硅及其他合成的成膜弹性体材料提供有效的隔离性。

[0118] 用于压敏粘合剂制品中的 LAB 组合合物

[0119] 本发明的 LAB 组合合物可以多种形式使用, 例如隔离衬片或是作为 PSA 制品的 LAB。在一些示例性实施例中, 本发明的 LAB 组合合物通常可用作固体基材的隔离涂层, 所述固体基材可为片材、纤维或是成型物体。因此, 在另一方面, 本发明描述了一种制品, 其包含施加到基材的第一主表面的任何前述 LAB 组合合物。图 1 中示出了一种示例性制品 100。LAB 组合合物 110 被施加到基材 120 的第一主表面。

[0120] 在一些示例性实施例中, 所述制品为粘合剂制品, 并且所述粘合剂制品包含施加到基材 120 的与 LAB 组合合物 110 相背的第二主表面的粘合剂 130, 更优选 PSA, 甚至更优选有机硅 PSA。本发明优选的 PSA 制品为胶带、标签、伤口敷料和医用级胶带。例如, 一种优选的伤口敷料包含特别薄、挠性且柔软以致可适形的聚合物膜。医用级胶带或其他制品通常是“可呼吸的”, 因为它们由于多孔背衬的使用而可渗透湿气。此类胶带还可包括多种特性, 例如柔软性和适形性。

[0121] 在本发明的一个示例性优选实施例中, 制品 100 为无衬片的粘合胶带, 如图 1 中所示。在一些实施例中, 无衬片的粘合胶带 100 可自缠绕, 并且粘合剂的相背 (暴露) 表面将与基材 120 的相背主表面上的 LAB 110 接触。在使用时, 将无衬片的粘合胶带的表面施加到表面, 例如生物表面, 如人的皮肤, 由此将基材 120 粘附到所述生物表面。

[0122] 基材

[0123] 织造、非织造或针织材料通常用作 PSA 医用胶带中的背衬。合适的背衬的例子包括非织造织物如梳理、纺粘、纺丝、气纺和缝编织物; 具有足够的拉伸以受益于弹性体的使用的织造织物; 和针织织物如经编和纬编材料。

[0124] 优选的背衬具有性质如湿气传输、柔软性、适形性、屈服模量、质地、外观、可加工性和强度的所需组合。具体的特性组合通常取决于预期的用途。例如, 对于在医疗领域中的许多用途而言, 织物应具有低的屈服模量并且具有对于所需的应用以及对于以卷或垫的形式施配而言足够的强度。

[0125] 本发明的一种优选类型的基材为用于压敏粘合剂制品如胶带、标签、绷带等的基材。可在开始干燥前将 LAB 组合合物施加到合适的挠性或非挠性背衬材料的至少一个主表面。可向基材施加本领域已知的底漆以帮助将 LAB 组合合物粘附到基材, 但底漆通常是不需要的。

[0126] 挠性背衬可为由合成纤维或天然材料如棉或它们的共混物的线材形成的织造织物。或者, 背衬材料可为非织造织物如合成或天然纤维或它们的共混物的气纺幅材。另外,

合适的背衬可由金属、箔或陶瓷片状材料形成。

[0127] 在示例性的隔离衬片或 PSA 胶带制品实施例中, 基材有利地选自聚合物膜、纸、织造布、非织造布和由非织造聚合物纤维组成的幅材。在一些特别的此类示例性实施例中, 基材为聚合物膜。合适的聚合物膜包括例如聚酯膜如聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、聚乳酸 (PLA) 和聚萘二甲酸乙二醇酯 (PEN); 聚烯烃膜如聚乙烯和聚丙烯; 聚酰胺膜如尼龙; 聚酰亚胺膜如 KAPTON(可得自特拉华州威尔明顿的杜邦公司 (DuPont deNemours Corp., Wilmington, DE)); 醋酸纤维素; 聚氯乙烯; 聚四氟乙烯等。

[0128] 因此, 在其中基材为聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 膜并且 PSA 为有机硅粘合剂的本发明某些优选实施例中, 当 LAB 组合物与 PET 膜的有机硅粘合剂涂布表面接触时, PSA 胶带制品表现出小于约 6g/cm 的剥离力, 并且当所述 PET 膜的有机硅粘合剂涂布表面随后与玻璃接触时表现出小于约 73g/cm 的再粘合力。

[0129] 在其中基材为纸的本发明其他优选实施例中, 当 LAB 组合物与纸的有机硅粘合剂涂布表面接触时, PSA 胶带制品表现出小于约 28g/cm 的剥离力, 并且当所述纸的有机硅粘合剂涂布表面随后与玻璃接触时表现出小于约 64g/cm 的再粘合力。

[0130] 压敏粘合剂制品

[0131] 在本发明的某些优选示例性实施例中, 所述制品为压敏粘合剂 (PSA) 制品。压敏粘合剂可以为多种已知材料中的任何一种, 并且通常施加到背衬材料上。一般来讲, 压敏粘合剂用于条带, 其中条带包括背衬 (或基材) 和压敏粘合剂。以不超过手指施加的压力粘附压敏粘合剂, 并且压敏粘合剂可以长期保持粘性。压敏粘合剂可以与底漆、增粘剂、增塑剂等连用。压敏粘合剂优选在其正常干燥状态下具有足够的有粘性, 并具有用于其预定用途的粘合力、内聚力、拉伸性、弹性和强度的所需的平衡。

[0132] PSA 胶带可用在广泛的应用中, 例如以将两个表面粘附于一起 (例如, 包装材料的翼片), 或者用在医疗领域中 (例如, 伤口敷料)。在后一情况下, PSA 为背衬的面向皮肤一侧上的涂层。这样的 PSA 优选是“低变应原的”, 即其在对人受试者的 21 天 Draize 测试中表现出可接受的性能。本发明优选的 PSA 为有机硅 PSA。

[0133] 因此, 在本发明的某些此类优选的实施例中, PSA 制品包含施加到基材的与 LAB 组合物相背的第二主表面的有机硅 PSA。使用压敏粘合剂 (PSA) (包括有机硅压敏粘合剂) 来将基材粘附到皮肤是本领域已知的, 并且有许多市售的例子。然而, 已知的有机硅 PSA 胶带需要隔离衬片; 无衬片的有机硅 PSA 胶带是迄今未知的。为避免衬片的移除和处置中的问题或是避免在将胶带施加到表面之前将胶带和衬片撕成条中的问题, 无衬片的有机硅 PSA 胶带是高度需要的。此类无衬片的有机硅 PSA 胶带将尤其可用于医用粘合胶带、伤口敷料等。

[0134] 此外, PSA 的一些性质将限制其粘附到皮肤的应用。例如, 具有过高水平的粘合强度的 PSA 在移除时会造成皮肤损伤。或者, 如果降低粘合强度, 则 PSA 会缺乏足够的保持力而不足为用, 或者会损失使粘合剂可以方便施用的室温粘着性。另外, 与皮肤相比相对刚性或不适形的 PSA 在使用期间通常会导致患者感到很不适。此外, 即使是测得的与皮肤的剥离粘合力较低的粘合剂在移除时也会引起不适, 例如如果该粘合剂与毛发缠结的话。

[0135] 有机硅凝胶粘合剂

[0136] 在一些实施例中, 本发明的有机硅凝胶粘合剂特别适合用于附着到皮肤。通常, 本

发明的粘合剂的表面张力较皮肤低,因此粘合剂可快速和充分地润湿。当粘合剂凝胶通过轻压放大时也会以低的变形速率铺展,并且粘合剂凝胶的粘弹性性质使得其能提供强度和持续时间方面的所需附着水平。

[0137] 粘合剂是交联的聚二甲氧基硅氧烷,其性质主要基于表面快速润湿基材并适形于基材而不出现过度流动的能力。当施加变形压力时,仅出现少量的能量耗散。此类粘合剂的优点在于无损伤的移除,例如无皮肤脱落和无拉扯毛发或皮肤的痛感。另一性质是所述粘合剂含有粘稠度较低的组分,该组分限制了粘合剂的流动以及对上皮细胞的粘附,从而其可容易地移除并粘附到相同的或其他的皮肤表面。

[0138] 有机硅凝胶(交联的聚二甲基硅氧烷(“PDMS”))材料已用于介电填料、减震器和促进疤痕组织愈合的医学疗法。轻度交联的有机硅凝胶是柔软、发粘的弹性材料,与传统的增粘有机硅 PSA 相比具有低至中度的粘合强度。有机硅凝胶通常比有机硅 PSA 软,其在粘附至皮肤时会导致较少的不适。相对较低的粘合强度和中度的粘性的组合使得有机硅凝胶适用作对皮肤温和的粘合剂。

[0139] 有机硅凝胶粘合剂对皮肤具有良好的粘合力,但轻轻用力即可移除,并且能够调换位置。市售的有机硅凝胶粘合剂系统的例子包括以如下商品名出售的产品:Dow Corning MG 7-9850、WACKER 2130、BLUESTAR 4317 和 BLUESTAR 4320 以及 NUSIL 6345 和 NUSIL 6350。

[0140] 这些对皮肤温和的粘合剂是通过乙烯基封端的聚(二甲基硅氧烷)(PDMS)与氢封端的 PDMS 之间在硅氢化催化剂(例如铂复合物)存在下进行的加成固化反应形成的。乙烯基封端的和氢封端的 PDMS 链由于其特定的化学部分而被称为“官能化的”有机硅。单独地,所述官能化的有机硅通常不具有反应性;但是,它们在一起时会形成反应性的有机硅体系。另外,可以配制硅酸盐树脂(增粘剂)和具有多个氢官能团的 PDMS(交联剂)以修饰凝胶的粘性质。

[0141] 加成固化反应所得的有机硅凝胶粘合剂是非常轻度交联的聚二甲基硅氧烷(PDMS)网络,具有一定含量的游离(未交联)的 PDMS 流体,且具有很少的增粘树脂或不具有增粘树脂。相比之下,有机硅 PSA 中增粘树脂用量通常较高(45-60pph)。

[0142] 除了以催化剂促进有机硅材料的固化外,已知由有机过氧化物的高温降解所形成的自由基也可使有机硅 PSA 制品交联或固化。该固化技术是不可取的,因为在固化化学反应所得的膜中留有酸性残基,所述酸性残基具有腐蚀性而不适合与皮肤接触。

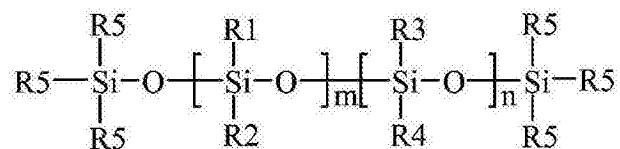
[0143] 通常,本发明的交联硅氧烷网络可由官能化或非官能化的有机硅材料形成。这些凝胶粘合剂由于聚硅氧烷网络的玻璃化转变温度(T_g)和模量非常低而具有良好的润湿特性。在流变学上,这些凝胶在建立粘合和断开粘合的时标表现出几乎相同的储能模量,导致需要相对较低至中等的力就能通过剥离将粘合剂脱粘。这使得在移除时对皮肤的创伤极少或没有。另外,交联凝胶的弹性性质可防止粘合剂在粘附皮肤期间在毛发周围流动,进一步减少了在移除时产生疼痛的情况。

[0144] 通常,有机硅材料可以是油、流体、胶、弹性体或树脂,例如脆性固体树脂。通常,较低分子量、较低粘度的材料被称为流体或油,而较高分子量、较高粘度的材料被称为胶。然而,这些术语之间没有明显的差别。弹性体和树脂具有比胶更高的分子量,并且通常不能流动。如本文所用,术语“流体”和“油”是指在 25℃ 下的动力粘度不大于

1,000,000mPa·sec(例如,小于600,000mPa·sec)的材料,而在25℃下的动力粘度大于1,000,000mPa·sec(例如,至少10,000,000mPa·sec)的材料被称为“胶”。

[0145] 通常,可用于本发明的有机硅材料是聚二有机硅氧烷,即包含聚硅氧烷主链的材料。在一些实施例中,非官能化的有机硅材料可以是由下式描述的线性材料,下式示出具有脂族和/或芳族取代基的硅氧烷主链:

[0146]



[0147] 其中R1、R2、R3和R4独立地选自烷基或芳基,各个R5是烷基,n和m为整数,并且m或n中至少一个不为0。在一些实施例中,烷基或芳基中的一者或多者可含有卤素取代基,例如氟。例如,在一些实施例中,烷基中的一者或多者可含-CH₂CH₂C₄F₉。

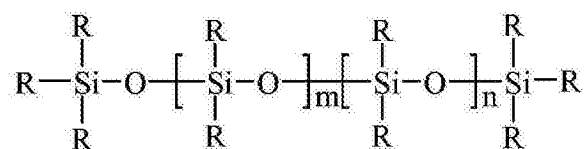
[0148] 在一些实施例中,R5是甲基,即非官能化的聚二有机硅氧烷材料以三甲基硅氧基基团封端。在一些实施例中,R1和R2是烷基并且n为0,即该材料是聚(二烷基硅氧烷)。在一些实施例中,烷基是甲基,即聚(二甲基硅氧烷) (“PDMS”)。在一些实施例中,R1是烷基,R2是芳基,并且n是0,即该材料是聚(烷基芳基硅氧烷)。在一些实施例中,R1是甲基,并且R2是苯基,即该材料是聚(甲基苯基硅氧烷)。在一些实施例中,R1和R2是烷基,并且R3和R4是芳基,即该材料是聚(二烷基二芳基硅氧烷)。在一些实施例中,R1和R2是甲基,并且R3和R4是苯基,即该材料是聚(二甲基二苯基硅氧烷)。

[0149] 在一些实施例中,非官能化的聚二有机硅氧烷材料可以是带支链的。例如,R1、R2、R3和/或R4中的一个或多个可以是具有烷基或芳基(包括卤代的烷基或芳基)取代基和R5端基的线性或带支链的硅氧烷。

[0150] 本文所用的“非官能化基团”是由碳、氢组成的烷基或芳基,在一些实施例中是由碳、氢和卤素(例如氟)原子组成的烷基或芳基。本文所用的“非官能化聚二有机硅氧烷材料”是其中R1、R2、R3、R4和R5基团是非官能化基团的聚二有机硅氧烷材料。

[0151] 通常,官能化有机硅体系包括与起始物的聚硅氧烷主链相连的特定反应性基团(例如氢、羟基、乙烯基、烯丙基或丙烯酸基团)。如本文所用,“官能化聚二有机硅氧烷材料”为其中下式的R基团中的至少一个为官能化基团的聚二有机硅氧烷材料:

[0152]



[0153] 在一些实施例中,官能化聚二有机硅氧烷材料是其中至少有2个R基团为官能化基团的聚二有机硅氧烷材料。通常,R基团可独立地选择。在一些实施例中,至少一个官能化基团选自:氢化物基团、羟基、烷氧基、乙烯基、环氧基和丙烯酸酯基团。

[0154] 除了官能化R基团外,R基团也可以是非官能化基团,例如烷基或芳基,包括卤代的(例如氟代)的烷基或芳基。在一些实施例中,官能化聚二有机硅氧烷材料可以是带支链的。例如,R基团中的一者或多者可以是具有官能化和/或非官能化取代基的线性或支

链硅氧烷。

[0155] 本发明的对皮肤温和的粘合剂可以如下制备：将一种或多种聚二有机硅氧烷材料（例如有机硅油或流体）任选地与适当的增粘树脂一起进行组合，涂布所得的组合，并使用电子束（E-束）或 γ 辐照进行固化。通常，也可包含任何已知的可用于配制粘合剂的添加剂。

[0156] 如果包含添加剂，通常可使用任何已知的增粘树脂，例如在一些实施例中，可使用硅酸盐增粘树脂。在一些示例性粘合剂组合物中，可使用多种硅酸盐增粘树脂来得到所需的性能。

[0157] 合适的硅酸盐增粘树脂包括由以下结构单元： M （即，单价 $R'_3SiO_{1/2}$ 单元）、 D （即，二价 $R'_2SiO_{2/2}$ 单元）、 T （即，三价 $R'_3SiO_{3/2}$ 单元）和 Q （即，四价 $SiO_{4/2}$ 单元）构成的那些树脂以及它们的组合。代表性的示例性硅酸盐树脂包括 MQ 硅酸盐增粘树脂、 MQD 硅酸盐增粘树脂和 MQT 硅酸盐增粘树脂。这些硅酸盐增粘树脂的数均分子量通常在 100 克 / 摩尔至 50,000 克 / 摩尔的范围内，例如 500 克 / 摩尔至 15,000 克 / 摩尔，并且 R' 基团通常为甲基。

[0158] MQ 硅酸盐增粘树脂是共聚合的树脂，其中各个 M 单元与 Q 单元键合，并且各个 Q 单元与至少一个其他 Q 单元键合。一些 Q 单元仅与其他 Q 单元键合。然而，一些 Q 单元与羟基键合得到 $HOSiO_{3/2}$ 单元（即，“ T^{OH} ”单元），由此导致硅酸盐增粘树脂中含有一些硅键合的羟基。

[0159] 可将 MQ 树脂上与硅键合的羟基（即，硅烷醇）的量降低至占所述增粘性的硅酸盐树脂的重量的不大于 1.5 重量%，不大于 1.2 重量%，不大于 1.0 重量%，或不大于 0.8 重量%。这可通过（例如）使六甲基二硅氮烷与增粘性的硅酸盐树脂反应来实现。该反应可用（例如）三氟乙酸来催化。或者，可以使三甲基氯硅烷或三甲硅基乙酰胺与硅酸盐增粘树脂反应，在这种情况下无需催化剂。

[0160] MQD 有机硅增粘树脂是具有 M 、 Q 和 D 单元的三元共聚物。在一些实施例中， D 单元中的一些甲基 R' 基团可用乙烯基（ $CH_2 = CH-$ ）基团代替（“ D^{vi} ”单元）。 MQT 硅酸盐增粘树脂是具有 M 、 Q 和 T 单元的三元共聚物。

[0161] 合适的硅酸盐增粘树脂可从例如以下来源商购获得：Dow Corning（例如 DC 2-7066）、Momentive Performance Materials（例如 SR545 和 SR1000）和 Wacker Chemie AG（例如 BELSIL TMS-803）。

[0162] 在涂布和固化之前，聚硅氧烷材料、增粘树脂（如果存在）和任何任选的添加剂可通过多种已知方法中的任何一种进行组合。例如，在一些实施例中，可以使用通用设备（例如搅拌器、混合机、研磨机、挤出机等等）预先混合各种组分。

[0163] 在一些实施例中，可将各种材料溶解在溶剂中，涂布并干燥，然后再固化。在一些实施例中，可使用无溶剂配混和涂布工艺。在一些实施例中，无溶剂涂布可在大约室温下进行。例如，在一些实施例中，材料可具有不高于 100,000 厘斯（cSt）（例如不高于 50,000 cSt）的运动粘度。然而，在一些实施例中，可使用热熔涂布工艺如挤出，以（例如）将较高分子量的材料的粘度降低至更适于涂布的数值。各种组分可以一起地、以各种组合或单独地通过挤出机的一个或多个单独的口加入，并在挤出机内共混（如，熔体混合），然后被挤出以形成热熔涂布的组合物。

[0164] 涂布的组合物不管是如何形成的,都通过辐照进行固化。在一些实施例中,涂层可通过暴露在电子束辐照下进行固化。在一些实施例中,涂层可通过暴露在 γ 辐照下进行固化。在一些实施例中,可使用电子束固化和 γ 射线固化的组合。例如,在一些实施例中,涂层可通过暴露在电子束辐照下进行部分固化。然后,涂层可通过 γ 辐照进一步固化。

[0165] 有多种电子束固化和 γ 射线固化的方法是熟知的。固化取决于具体所用的设备,并且本领域技术人员可为具体设备、几何形状和线速度以及其他熟知的工艺参数定义剂量校正模型。

[0166] 市售的电子束产生设备是易得的。对于本文所述的实例,在 CB-300 型电子束产生装置(得自 Energy Sciences, Inc. (Wilmington, MA))上进行辐照处理。一般来讲,支撑膜(如,聚对苯二甲酸酯支撑膜)贯穿腔室。在一些实施例中,可将在两侧面(“闭合面”)上均具有衬片(如,氟有机硅隔离衬片)的未固化材料的样品附接到支撑膜,并以约 6.1 米/分钟(20 英尺/分钟)的固定速度输送。在一些实施例中,可将未固化材料的样品施加到一个衬片,而在相对的表面(“开放面”)上没有衬片。通常,在用电子束固化样品时,特别是在进行开放面固化时,将该腔室惰化(例如,以惰性气体(例如氮气)代替含氧的房间空气)。

[0167] 未固化的材料可从一侧暴露于透过隔离衬片的电子束辐照。为制备单层层合粘合剂型条带,单程通过电子束就可足够了。较厚的样品可能在粘合剂的横截面上表现出固化梯度,因此可能有利的是使未固化材料从两侧暴露于电子束辐照。

[0168] 市售的 γ 辐照设备包括常用于对医用产品进行 γ 辐照消毒的设备。在一些实施例中,这种设备可用于固化或部分固化本发明的对皮肤温和的粘合剂。在一些实施例中,所述固化可与对半成品或成品(例如条带或伤口敷料)的消毒处理同时进行。

[0169] 在一些实施例中,本发明的对皮肤温和的粘合剂适用于形成医疗制品,例如条带、伤口敷料、手术单、IV 位置敷料(IV site dressing)、假体、造瘘袋或造口袋(stoma pouch)、口腔贴片或透皮贴片。在一些实施例中,粘合剂还可用于其他医疗制品,包括假牙和假发。

[0170] 在一些实施例中,粘合剂可包括多种已知的填料和添加剂中的任何一种,包括(但不限于):增粘剂(例如 MQ 树脂)、填料颜料、用于提高附着力的添加剂、用于提高水分-蒸汽渗透率的添加剂、药剂、化妆剂、天然提取物、有机硅蜡、有机硅聚醚、亲水性聚合物和流变改性剂。用于提高附着力、特别是对润湿表面的附着力的添加剂包括聚合物,例如聚(环氧乙烷)聚合物、聚(环氧丙烷)聚合物和聚(环氧乙烷和环氧丙烷)的共聚物、丙烯酸聚合物、羟乙基纤维素聚合物、有机硅聚醚共聚物(例如聚(环氧乙烷)和聚二有机硅氧烷的共聚物、聚(环氧丙烷)和聚二有机硅氧烷的共聚物)、以及它们的共混物。

[0171] 在一些实施例中,本发明的对皮肤温和的粘合剂适用于将医用基材粘附到生物基材(例如人类或动物)。例如,在一些实施例中,本发明的对皮肤温和的粘合剂可用于将医用基材粘附到人和/或动物的皮肤。

[0172] 示例性的医用基材包括聚合物材料、塑料、天然高分子材料(例如胶原、木材、软木和皮革)、纸张、织造布和非织造布、金属、玻璃、陶瓷和复合材料。

[0173] 对粘合剂层的厚度没有特别的限制。在一些实施例中,厚度将为至少 10 微米,而在一些实施例中,至少为 20 微米。在一些实施例中,厚度将不大于 400 微米,而在一些实施

例中,不大于 200 微米。

[0174] 对诸如人皮肤之类的生物基材的剥离附着力已知是高度可变的。皮肤类型、在身体上的位置以及其他因素都可影响结果。通常,对皮肤的剥离附着力的平均值具有较大的标准偏差。在一些实施例中,对人皮肤的平均剥离附着力可小于 200 克 /2.54 厘米,而在一些实施例中,可小于 100 克 /2.54 厘米。

[0175] 将参照下面的非限制性详细实例进一步描述本发明的操作。这些实例提供成进一步说明各种具体的和优选的实施例和技术。然而,应当理解,可以在不脱离本发明范围的前提下进行多种变型和更改。

[0176] 实例

[0177] 材料简介

[0178] 除非另外指明,否则在实例及本说明书的其余部分中的所有份数、百分数、比率等均均为以重量计。另外,表 1 提供了下面的实例中使用的所有材料的缩写和来源:

[0179] 表 1

[0180]

缩写	说明	来源
SiMac	甲基丙烯酰氧聚二甲基有机硅大分子单体 (M_w 1000-12,000)	日本东京的信越化学株式会社 (Shin-Etsu Chemical Co, Tokyo, Japan)
KF-2001	巯基官能化的有机硅大分子单体 (M_w 1000 – 15,000)	日本东京的信越化学株式会社 (Shin-Etsu Chemical Co, Tokyo, Japan)
AN	丙烯腈	德克萨斯州休斯顿的斯特灵化学公司 (Sterling Chemicals, Houston, TX)
MA	丙烯酸甲酯	宾夕法尼亚州费城的阿科玛公司 (Arkema Inc., Philadelphia, PA)
AA	丙烯酸	宾夕法尼亚州费城的阿科玛公司 (Arkema Inc., Philadelphia, PA)
ODA	丙烯酸十八烷基酯	日本 Kowa 的 San Esters 公司 (San Esters Corp., Kowa, Japan)
ODMA	甲基丙烯酸十八烷基酯	日本 Kowa 的 San Esters 公司 (San Esters Corp., Kowa, Japan)
VAZO 67	2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)	特拉华州威尔明顿的杜邦公司 (DuPont, Wilimington, DE)

[0181] 测试方法

[0182] 剥离和再粘合力测试方法

[0183] 用来评价隔离涂布基材 (非织造和 PET) 的测试方法为用来评价 PSA 涂布材料的工业标准剥离粘合力测试的修改版。下面描述该修改版测试方法。该测试方法的参考源为 ASTM D3330-78PSTC-1 (1/75)。

[0184] 剥离力为在特定的移除角度和速率下从涂布了本发明的隔离涂层的基材移除挠性粘合胶带所需的力的定量量度。该力以 g/cm(oz/in) 表示。

[0185] 用 #6Meyer 缠线棒将本发明的低粘合性背胶 (LAB) 聚合物在乙酸乙酯中的 5% 固体溶液涂布至 2 密耳 Mitsubishi 3SAB PET (南卡罗来纳州格瑞尔三菱聚酯膜公司

(Mitsubishi Polyester Film, Inc., Greer, SC)) 及 3M **POST-IT**[®] Easel Pad 纸 (明尼苏达州圣保罗的 3M 公司 (3M Company, St. Paul, MN)) 的未涂布部分。将经涂布的基材在 65℃ 烘箱中干燥 30 分钟并在 22℃ 和 50% 的相对湿度 (CT/CH) 下调适 1 小时。

[0186] 用 0.91kg (21b) 辊向上的经涂布片材粘附 **MEPITAC**[®] 软有机硅敷料胶带 (佐治亚州诺克斯的墨尼克保健公司 (Molnlycke Health Care, Norcross, GA)) 的条 (2.54cm×15.24cm)。通过用双面胶带向 Instron 公司滑动 / 剥离测试仪 (型号 3M90) 的工作台层合每种复合物的 2.54cm×20.32cm 的条来进行剥离测试。然后测量在 180 度角度和 228.6cm/分钟下移除胶带所需的剥离力并作为剥离力以 g/cm 报告。

[0187] 用 0.91kg (21b) 辊将新剥离的测试胶带再粘附到干净的玻璃板, 然后测量在 180 度角度和 228.6cm/min 下移除胶带所需的力并作为对玻璃的再粘合力以 g/cm 报告。

[0188] 低粘性背胶 (LAB) 组合物的实例

[0189] 实例 1: SiMac/AN/MA/ODA/AA, 36.3/20.75/34.75/6.64/1.56

[0190] 向 750 毫升棕色广口瓶中充装 42.0g SiMac、24.0g AN、40.2g MA、12.0g ODA (在乙酸乙酯中, 64% 固体)、1.80g AA、180.0g 乙酸乙酯和 0.60g VAZO 67 (2,2'-偶氮双 (2-甲基丁腈))。用 N₂ 在 1 升每分钟 (LPM) 下对所得溶液吹扫 5 分钟。密封广口瓶并在 65℃ 水浴中翻滚约 48 小时。48 小时后, 从热水浴中取出广口瓶并冷却至室温。测得共聚物的固体百分数为 36.4%。用乙酸乙酯将所得聚合物溶液稀释至 5% 固体。聚合物的调制 DSC 显示 T_g = 51℃ 且 T_m = 45℃。

[0191] 实例 2: KF-2001/AN/MA/ODA/AA, 36.3/20.75/34.75/6.64/1.56

[0192] 重复实例 1 的程序。充装的组分为如下: 42.0g KF-2001、24.0g AN、40.2g MA、12.0g ODA (在乙酸乙酯中, 64% 固体)、1.80g AA、180g 乙酸乙酯和 0.60g VAZO 67。测得共聚物的固体百分数为 36.9%。用乙酸乙酯将所得聚合物溶液稀释至 5% 固体。

[0193] 实例 3: SiMac/AN/MA/ODA/AA, 36.3/18.75/34.75/8.64/1.56

[0194] 重复实例 1 的程序。充装的组分为如下: 43.6g SiMac、22.5g AN、41.70g MA、16.20g ODA (在乙酸乙酯中, 64% 固体)、1.87g AA、174.2g 乙酸乙酯和 0.60g VAZO 67。测得固体百分数为 38.6%。在乙酸乙酯中将所得聚合物溶液稀释至 5% 固体。

[0195] 实例 4: SiMac/AN/MA/ODA/AA, 36.3/22.75/34.75/4.64/1.56

[0196] 重复实例 1 的程序。充装的组分为如下: 43.56g SiMac、27.3g AN、41.7g MA、8.7g ODA (在乙酸乙酯中, 64% 固体)、1.87g AA、176.87g 乙酸乙酯和 0.60g VAZO 67。测得固体百分数为 38.6%。在乙酸乙酯中将所得聚合物溶液稀释至 5% 固体。

[0197] 实例 5: SiMac/AN/MA/ODA/AA, 36.3/25.25/25.75/11.14/1.56

[0198] 重复实例 1 的程序。充装的组分为如下: 43.56g SiMac、30.3g AN、30.9g MA、20.9g (在乙酸乙酯中, 64% 固体)、1.87g AA、172.5g 乙酸乙酯和 0.60VAZO 67。测得固体百分数为 39.1%。在乙酸乙酯中将所得聚合物溶液稀释至 5% 固体。聚合物的调制 DSC 显示 T_g = 56℃ 且 T_m = 50℃。

[0199] 如上面一般性地描述的那样将实例 5 的 LAB 聚合物涂布到 PET 和 3M Easel Pad 纸 (可得自明尼苏达州圣保罗的 3M 公司 (3M Company, St. Paul, MN)) 上。如上所述进行剥离和再粘合力测试。结果示于下表 2 中。

[0200] 表 2

[0201]

条件	涂布在 PET 上的 LAB		涂布在 3M POST-IT® Easel Pad 纸上的 LAB	
	从 PET 的剥离力 (g/cm)	对玻璃的 再粘合力 (g/cm)	从 Easel Pad 纸的剥离力 (g/cm)	对玻璃的 再粘合力 (g/cm)
于 CT/CH*下老化 3 天	3.57	72.5	27.45	58.03
于 50℃下老化 3 天	3.79	67.0	10.27	56.92
于 65℃下老化 3 天	4.02	70.3	14.62	49.10
于 80℃下老化 1 天	4.02	50.2	7.25	63.61
于 100℃下老化 1 天	5.02	61.4	14.06	56.92

[0202] *CT/CH 为 22℃的恒定温度和 50%的恒定相对湿度。

[0203] 实例 6 :SiMac/AN/MA/ODMA/AA, 36.3/20.75/34.75/6.64/1.56

[0204] 重复实例 1 的程序。充装的组分为如下 :43.56g SiMac、24.90g AN、41.70g MA、7.97g ODMA、1.87g AA、180g 乙酸乙酯和 0.60g VAZO 67。测得%固体为 37.5%。在乙酸乙酯中将所得聚合物溶液稀释至 5%固体。

[0205] 实例 7 :SiMac/AN/MA/ODMA/AA, 36.3/25.25/25.75/11.14/1.56

[0206] 重复实例 1 的程序。充装的组分为如下 :43.56g SiMac、30.30g AN、30.90g MA、13.37g ODMA、1.87g AA、180g 乙酸乙酯和 0.60g VAZO 67。测得%固体为 37.2%。在乙酸乙酯中将所得聚合物溶液稀释至 5%固体。

[0207] 当施加到背衬或基材的主表面以在基材上形成 LAB 并向基材的与 LAB 相背的主表面施加 PSA、优选有机硅 PSA 时,如实例中所述的低粘性背胶组合物将特别有用。合适的有机硅 PSA 组合物及制备此类涂布了有机硅 PSA 的粘合胶带制品的方法在 PCT 国际公开 No. WO 2010/056544 中有述。

[0208] 整个本说明书中提及的“一个实施例”、“某些实施例”、“一个或多个实施例”或“实施例”,无论在术语“实施例”前是否包括术语“示例性的”都意指结合该实施例描述的特定特征、结构、材料或特性包括在本发明的某些示例性实施例中的至少一个实施例中。因此,在整个本说明书的各处出现的表述如“在一个或多个实施例中”、“在某些实施例中”、“在一个实施例中”或“在实施例中”不一定是指本发明的某些示例性实施例中的同一实施例。另外,具体的特征、结构、材料或特性可以以任何适合的方式结合到一个或多个实施例中。

[0209] 虽然本说明书详细描述了某些示例性实施例,但应当理解,本领域的技术人员在理解上述内容后,可以轻易设想这些实施例的更改形式、变型形式和等同形式。因此,应当理解,本发明不应不当地受限于以上示出的示例性实施例。具体而言,如本文所用,数值范围以端值记载旨在包括纳入该范围内的所有数(例如,1 至 5 包括 1、1.5、2、2.75、3、3.80、4 和 5)。另外,本文用到的所有数字均假定以术语“约”修饰。

[0210] 此外,本文引用的所有出版物和专利以引用方式全文并入本文中,犹如各个出版物或专利被特别地和单独地指出以引用方式并入。各个示例性实施例均已进行了描述。这些和其他实施例均在所附权利要求书的范围内。

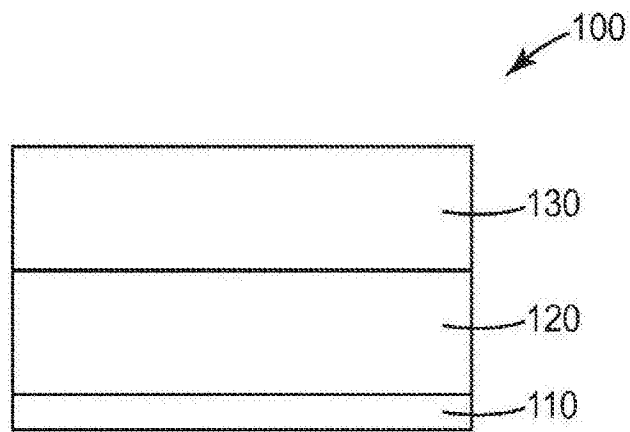


图 1