



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114173833 A

(43) 申请公布日 2022.03.11

(21) 申请号 202080052865.6

(22) 申请日 2020.07.20

(30) 优先权数据

62/878,495 2019.07.25 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.01.21

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2020/056797 2020.07.20

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/014333 EN 2021.01.28

(71) 申请人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 奥德丽·A·谢尔曼

布雷特·W·路德维格

拉彦·B·波戴何 盖·M·卡拉曼

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

代理人 王潜 郭国清

(51) Int.Cl.

A61L 24/06 (2006.01)

A61L 24/00 (2006.01)

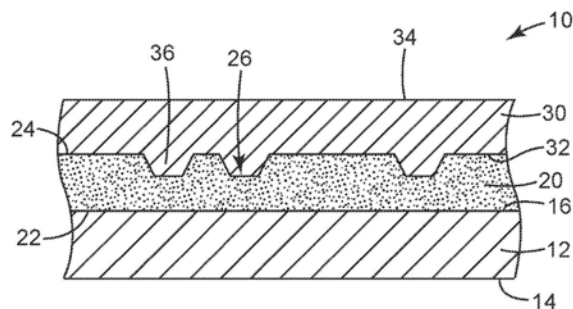
权利要求书2页 说明书24页 附图4页

(54) 发明名称

具有微结构化表面的流体管理医用粘合剂
制品

(57) 摘要

本发明公开了粘合剂构造,该粘合剂构造包括哺乳动物皮肤表面和与该哺乳动物皮肤接触的粘合剂制品。该粘合剂制品包括基底和粘合剂层。与该哺乳动物皮肤接触的该粘合剂层是微结构化表面,该微结构化表面具有槽。至少一个槽延伸至该粘合剂层的至少一个边界。该微结构化表面是永久性微结构化表面,使得该粘合剂层的该表面中的槽允许传输流体。



1. 一种从附接至哺乳动物皮肤的粘合剂制品提供流体传输的方法,所述方法包括:
提供粘合剂制品,所述粘合剂制品包括:
基底,所述基底具有第一主表面和第二主表面;和
粘合剂层,所述粘合剂层具有第一主表面和第二主表面,
其中所述粘合剂层的所述第二主表面与所述基底的所述第一主表面接触,并且其中所述粘合剂层的所述第一主表面包括微结构化表面,所述微结构化表面包括槽,其中至少一个槽延伸至所述粘合剂层的至少一个边界,其中所述粘合剂层包含压敏粘合剂或凝胶粘合剂,并且其中所述微结构化表面包括永久性微结构化表面;

将所述粘合剂制品的所述微结构化表面附接至哺乳动物皮肤,其中所述微结构化表面的所述槽允许传输流体。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中粘合剂包括(甲基)丙烯酸酯压敏粘合剂、基于硅氧烷的压敏粘合剂或嵌段共聚物压敏粘合剂。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中粘合剂为交联的压敏粘合剂或凝胶粘合剂。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述基底包括聚合物膜、织物、非织造物、泡沫、纸材、网片、剥离衬垫或装置。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述流体包括水性流体或蒸气。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述流体包括生物流体。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中流体传输为辅助流体传输。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中所述永久性微结构化表面包括不规则的槽阵列。

9. 一种粘合剂构造,所述粘合剂构造包括:
表面,所述表面包括哺乳动物皮肤;和
粘合剂制品,所述粘合剂制品与包括哺乳动物皮肤的所述表面接触,所述粘合剂制品包括:

基底,所述基底具有第一主表面和第二主表面;和

粘合剂层,所述粘合剂层具有第一主表面和第二主表面,其中所述粘合剂层的所述第二主表面与所述基底的所述第一主表面接触,并且其中所述粘合剂层的所述第一主表面包括微结构化表面,所述微结构化表面包括槽,其中至少一个槽延伸至所述粘合剂层的至少一个边界,其中所述微结构化表面包括永久性微结构化表面,使得所述粘合剂层的所述表面中的所述槽允许传输流体。

10. 根据权利要求9所述的粘合剂构造,其中粘合剂包括(甲基)丙烯酸酯压敏粘合剂、基于硅氧烷的压敏粘合剂或嵌段共聚物压敏粘合剂。

11. 根据权利要求9所述的粘合剂构造,其中粘合剂包括交联的压敏粘合剂或凝胶粘合剂。

12. 根据权利要求9所述的粘合剂构造,其中所述基底包括聚合物膜、织物、非织造物、泡沫、纸材、网片、剥离衬垫或装置。

13. 根据权利要求9所述的粘合剂构造,其中所述流体包括生物流体。

14. 根据权利要求9所述的粘合剂构造,其中所述永久性微结构化表面包括不规则的槽阵列。

15. 一种多层粘合剂制品,所述多层粘合剂制品包括:

剥离衬垫,所述剥离衬垫包括至少一个结构化剥离表面;
粘合剂层,所述粘合剂层具有第一主表面和第二主表面,
其中所述粘合剂层的所述第一主表面与所述剥离衬垫的所述至少一个结构化剥离表面接触;以及

基底,所述基底具有第一主表面和第二主表面,其中所述粘合剂层的所述第二主表面与所述基底的所述第一主表面接触,其中所述基底包括装置、传感器或多层基底,并且其中所述粘合剂层的所述第一主表面包括微结构化表面,所述微结构化表面包括槽,其中至少一个槽延伸至所述粘合剂层的至少一个边界,其中所述微结构化表面包括永久性微结构化表面,使得所述粘合剂层的所述表面中的所述槽允许传输流体。

16. 根据权利要求15所述的多层粘合剂制品,其中粘合剂包括(甲基)丙烯酸酯压敏粘合剂、基于硅氧烷的压敏粘合剂或嵌段共聚物压敏粘合剂,其中嵌段共聚物选自聚氨酯嵌段共聚物、聚脲嵌段共聚物或基于烃的嵌段共聚物。

17. 根据权利要求15所述的多层粘合剂制品,其中粘合剂包括交联的压敏粘合剂或凝胶粘合剂。

18. 根据权利要求15所述的多层粘合剂制品,其中所述多层基底包括制品,所述制品包括:

聚合物膜层、织物层、非织造物层、泡沫层、纸材层或网片层;

粘合剂层,所述粘合剂层与所述聚合物膜层、所述织物层、所述非织造物层、所述泡沫层、所述纸材层或所述网片层接触;和

剥离衬垫,所述剥离衬垫与粘合剂层接触。

19. 根据权利要求15所述的多层粘合剂制品,其中粘合剂还包含添加剂,所述添加剂选自增粘剂、增塑剂、填料、抗微生物剂或它们的组合物。

20. 根据权利要求15所述的多层粘合剂制品,其中所述永久性微结构化表面包括不规则的槽阵列。

具有微结构化表面的流体管理医用粘合剂制品

技术领域

[0001] 本公开涉及流体管理医用粘合剂制品以及通过具有微结构化表面的粘合剂制品管理流体的方法。

背景技术

[0002] 多种医疗制品和装置利用粘合剂将制品或装置附接并保持至皮肤。这些制品和装置中的许多制品和装置旨在保持附着达延长的时间段。当前的粘合剂体系难以保留在皮肤上达延长的时间段,因为它们遭受水分负载,也就是遭受因为粘合剂具有不充分的湿气透过率(moisture vapor transmission rate,MVTR)而被捕集在皮肤与粘合剂层之间的水分,这导致体系“浮起”。MVTR是水蒸气通过物质或屏障的量度。由于出汗自然发生在皮肤上,因此如果材料或粘合剂体系的MVTR低,则这可导致在皮肤与粘合剂之间的水分积聚,该水分积聚可导致粘合剂“浮起”或剥离并且还可促进其他有害影响,诸如细菌生长和皮肤刺激。因此,许多工作已聚焦于开发具有高MVTR的粘合剂系统。

发明内容

[0003] 本公开涉及流体管理医用粘合剂制品以及通过具有微结构化表面的粘合剂制品管理流体的方法。在一些实施方案中,从附接至哺乳动物皮肤的粘合剂制品提供流体传输的方法包括提供粘合剂制品,以及将该粘合剂制品附接至哺乳动物皮肤。该粘合剂制品包括:基底,该基底具有第一主表面和第二主表面;以及粘合剂层,该粘合剂层具有第一主表面和第二主表面,其中该粘合剂层的第二主表面与该基底的第一主表面接触。粘合剂层的第一主表面包括微结构化表面,该微结构化表面包括槽,其中至少一个槽延伸至粘合剂层的至少一个边界。粘合剂层包含压敏粘合剂或凝胶粘合剂,并且微结构化表面包括永久性微结构化表面,并且微结构化表面的槽允许传输流体。

[0004] 本公开还涉及粘合剂构造。在一些实施方案中,粘合剂构造包括表面和粘合剂制品,所述表面包括哺乳动物皮肤,所述粘合剂制品与包括哺乳动物皮肤的表面接触。该粘合剂制品包括:基底,该基底具有第一主表面和第二主表面;以及粘合剂层,该粘合剂层具有第一主表面和第二主表面,其中该粘合剂层的第二主表面与该基底的第一主表面接触,并且该粘合剂层的第一主表面包括微结构化表面,该微结构化表面包括槽,其中至少一个槽延伸至粘合剂层的至少一个边界。微结构化表面包括永久性微结构化表面,使得粘合剂层的表面中的槽允许传输流体。

[0005] 本公开还涉及多层粘合剂制品。在一些实施方案中,多层粘合剂制品包括:剥离衬垫,该剥离衬垫具有至少一个结构化剥离表面;粘合剂层,该粘合剂层具有第一主表面和第二主表面,其中该粘合剂层的第一主表面与该剥离衬垫的该至少一个结构化剥离表面接触;以及基底,该基底具有第一主表面和第二主表面,其中该粘合剂层的第二主表面与该基底的第一主表面接触。基底包括装置、传感器或多层基底。粘合剂层的第一主表面包括微结构化表面,该微结构化表面包括槽,其中至少一个槽延伸至粘合剂层的至少一个边界。微结

构化表面包括永久性微结构化表面,使得粘合剂层的表面中的槽允许传输流体。

附图说明

[0006] 参照以下结合附图对本公开的各种实施方案的详细说明,可更全面地理解本申请。

[0007] 图1为本公开的制品的实施方案的横剖视图。

[0008] 图2为本公开的制品的实施方案的横剖视图。

[0009] 图3为本公开的制品的另一个实施方案的透视图。

[0010] 图4为本公开的制品的另一个实施方案的透视图。

[0011] 图5为本公开的制品的另一个实施方案的透视图。

[0012] 图6为本公开的制品的另一个实施方案的透视图。

[0013] 图7为本公开的构造的实施方案的横剖视图。

[0014] 图8为本公开的构造的另一个实施方案的横剖视图。

[0015] 图9为本公开的构造的另一个实施方案的横剖视图。

[0016] 图10为本公开的构造的另一个实施方案的横剖视图。

[0017] 在所示实施方案的以下描述中,参考了附图并通过举例说明的方式在这些附图中示出了其中可实践本公开的各种实施方案。应当理解,在不脱离本公开的范围的情况下,可利用实施方案并且可进行结构上的改变。图未必按照比例绘制。图中使用的相似数字指代相似的部件。然而,应当理解,在给定图中使用数字指代部件不旨在限制另一个图中用相同数字标记的部件。

具体实施方式

[0018] 多种医疗制品和装置利用粘合剂将制品或装置附接并保持至皮肤。然而,虽然粘合剂和粘合剂制品自身已示出对医疗应用非常有用,但在粘合剂和粘合剂制品的使用中也存在问题。医用粘合剂相关的皮肤损伤(MARSI)对患者安全性具有显著的负面影响。与医用粘合剂使用相关的皮肤损伤是普遍但公认的并发症,其在所有护理机构和所有年龄组中发生。此外,就服务提供、时间、以及附加的治疗和供应而言,治疗皮肤损伤是昂贵的。当皮肤的浅层连同医用粘合剂产品一起被去除时发生皮肤损伤,这不仅影响皮肤完整性,而且可引起疼痛和感染风险,增加伤口尺寸,并延迟愈合,所有这些都会降低患者的生活质量。

[0019] 医疗制品的示例为医用粘合带。医用粘合带可简单地被定义为压敏粘合剂和充当粘合剂的载体的背衬。美国食品药品监督管理局(US Food and Drug Administration)更具体地将医用粘合带或粘合绷带定义为“旨在用于医疗目的的装置,该装置由在一侧上涂覆有粘合剂的织物材料或塑料的条组成,并且可包括不具有消毒剂的外科手术敷料垫。该装置用于覆盖和保护伤口、将伤口的皮肤边缘保持在一起、支撑身体的受伤部位或将物体固定到皮肤”。

[0020] 虽然MARSI的病理生理学仅被部分地理解,但是当皮肤对粘合剂的附接比皮肤细胞对皮肤细胞的附接更强时,会导致皮肤损伤。当粘合剂强度超过皮肤细胞与皮肤细胞相互作用的强度时,在皮肤细胞层内发生内聚破坏。然后必须考虑粘合剂产品的所有组分的固有特性以解决可导致MARSI的这些因素。待考虑的粘合剂的特性包括随时间推移的内聚

性和对应的粘附强度;待考虑的胶带/背衬/敷料的特性包括透气性、拉伸性、适形能力、柔韧性和强度。

[0021] 另外,许多医疗制品和装置旨在保持附着达延长的时间段。当前的粘合剂体系难以保留在皮肤上达延长的时间段,因为它们遭受水分负载,也就是遭受因为粘合剂具有不充分的湿气透过率(MVTR)而被捕集在皮肤与粘合剂层之间的水分,这导致体系“浮起”。MVTR是水蒸气通过物质或屏障的量度。由于出汗自然发生在皮肤上,因此如果材料或粘合剂体系的MVTR低,则这可导致在皮肤与粘合剂之间的水分积聚,该水分积聚可导致粘合剂“浮起”或剥离并且还可促进其他有害影响,诸如细菌生长和皮肤刺激。因此,许多工作已聚焦于开发具有高MVTR的粘合剂系统。

[0022] 然而,仅增加粘合剂体系的MVTR在提供被设计成附着至皮肤的医疗制品和装置方面具有局限性。由于制品和装置已变得更加复杂并且通常含有许多层,因此通常制品或装置的各层中的至少一层将不具有高MVTR,并且因此整个制品或装置的MVTR受到不利影响。例如,如果将机械装置诸如传感器附接至皮肤,则传感器通常具有不传输水蒸气的电子部件和机械部件,因此即使具有高MVTR粘合剂层也不允许水分流过该装置并远离皮肤。类似地,即使相对简单的制品也可含有具有低MVTR的层,并且因此整个制品的MVTR也较低。

[0023] 所有被设计成通过MVTR来管理流体流动的体系的特征是它们是z方向流动体系。使用标准坐标系,x-y平面是制品的表面,其中z坐标是正交于x-y平面的方向。对于附接至皮肤的制品,z方向是远离x-y平面移动的方向,并且因此用于流体管理的路径是在z方向上。然而,如上所述,非MVTR层的存在抑制或阻断了z方向上的流体流动。

[0024] 这对于可穿戴医疗装置而言尤其如此。随着可穿戴医疗装置已变得越来越广泛地用于监测患者的健康状态,用于将装置紧固至哺乳动物皮肤达延长的时间段的方法已变得越来越重要。用于将装置紧固至哺乳动物皮肤的附接体系可与流体诸如体液接触,并且因此期望一种用于将这些流体传输远离经紧固的装置的技术。如上所述,先前用于传输涉及MVTR的流体的方法不适用于与装置一起使用,因为这些装置自身一般不具有MVTR特性。另外,不仅MVTR不足的附接体系诸如粘合剂体系,具有MVTR的粘合剂体系对于与可穿戴装置一起使用也可能是有问题的。由于这些装置在许多情况下结合了电子特征,因此不期望让水分或其他流体穿过紧固装置以接触该装置。

[0025] 因此,MVTR的改善对于在被设计成附接至皮肤的医用粘合剂制品中提供流体管理可能是无效的。因此,在本公开中,描述了包括微结构化表面的方法和制品。因为微结构在粘合剂层的表面中,所以微结构允许在x-y方向上而不是在z方向上进行流体管理。本文公开了用于从附接至哺乳动物皮肤的粘合剂制品提供流体管理的方法。本发明还公开了多层粘合剂构造,该多层粘合剂构造包括哺乳动物皮肤和与哺乳动物皮肤接触的多层粘合剂制品。

[0026] 除非另外指明,否则说明书和权利要求书中所使用的表达结构尺寸、量和物理特性的所有数字在所有情况下均应理解成由术语“约”修饰。因此,除非有相反的说明,否则在上述说明书和所附权利要求书中列出的数值参数均为近似值,这些近似值可根据本领域的技术人员利用本文所公开的教导内容来寻求获得的期望特性而变化。用端值来表述的数值范围包括该范围内所包含的所有数字(如1至5包括1、1.5、2、2.75、3、3.80、4和5)及该范围内的任何范围。

[0027] 除非内容另外明确指明,否则如本说明书和所附权利要求书中所使用的,单数形式“一个”、“一种”和“所述”涵盖了具有多个指代物的实施方案。例如,对“一层”的引用涵盖了具有一个层、两个层或更多个层的实施方案。除非内容另外明确指明,否则如本说明书和所附权利要求书中所使用的,术语“或”一般以包括“和/或”的意义使用。

[0028] 如本文所用,术语“粘合剂”是指可用于将两个粘附体粘附在一起的聚合物组合物。粘合剂的示例为压敏粘合剂和凝胶粘合剂。

[0029] 本领域的普通技术人员熟知压敏粘合剂组合物具有包括如下在内的特性:(1)有力且持久的粘着性,(2)用手指按压就能进行粘附,(3)足够的固定到粘附体上的能力,和(4)足够的内聚强度以从粘附体上干净地去除。经发现良好地用作压敏粘合剂的材料为经设计和配制而表现出所需粘弹特性,从而使得粘性、剥离粘附力和剪切保持力达到期望平衡的聚合物。获得特性的适当平衡不是简单的方法。

[0030] 如本文所用,术语“凝胶粘合剂”是指含有能够粘附到一个或多个基底的液体或流体的粘性半固体交联基质。凝胶粘合剂可具有与压敏粘合剂同样的一些特性,但它们不是压敏粘合剂。

[0031] 如本文所用,术语“硅氧烷”或“基于硅氧烷的”是指含有具有二烷基或二芳基硅氧烷($-\text{SiR}_2\text{O}-$)重复单元的单元的聚合物。基于硅氧烷的聚合物可为嵌段共聚物或聚硅氧烷聚合物。术语有机硅和硅氧烷互换使用。

[0032] 如本文所用的术语“基于烃的”是指主要含有烃单元的聚合物。

[0033] 当涉及官能团时,术语“不饱和的”是指碳-碳多重键,通常为碳-碳双键。当不饱和双键为末端基团时,其通常被称为具有通式结构 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 的烯键式不饱和基团。烯键式不饱和基团有时也被称为“可自由基聚合的基团”。不饱和基团的示例包括乙烯基基团和(甲基)丙烯酸酯基团。

[0034] 术语“(甲基)丙烯酸酯”是指醇的单体丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单体或低聚物在本文中通称为“(甲基)丙烯酸酯”。被称为“(甲基)丙烯酸酯官能”的材料为含有一个或多个(甲基)丙烯酸酯基团的材料。术语“基于(甲基)丙烯酸酯的”是指主要包含(甲基)丙烯酸酯、至少50重量%的(甲基)丙烯酸酯的材料。

[0035] 如本文所用,术语“固化”是指其中存在于分子中或通过活化机制生成的反应性基团反应以形成较高分子量的分子的聚合反应。该反应可涉及或可不涉及交联。术语“交联”是指形成聚合物基质的反应,其中基质的所有组分元素连接在一起,使得基质内所含的组分均不可萃取。虽然在聚合物领域中,术语“固化”和“交联”可互换使用,但应当指出的是,并非所有的固化反应都涉及交联。

[0036] 如本文所用,术语“聚合物”是指为均聚物或共聚物的大分子。如本文所用,术语“均聚物”是指为一种单体的反应产物的聚合物材料,并且术语“共聚物”是指为至少两种不同单体的反应产物的聚合物材料。

[0037] 如本文所用,术语“微观结构”是指以下特征结构的构型,其中特征结构的至少两个维度是微观的。特征结构的局部视图和/或剖视图必须是微观的。

[0038] 如本文所用,术语“微观”就所述特征而言是指尺寸足够小,以致当从任何观察平面观察时,肉眼需要光学辅助器才能确定其形状。一个标准存在于W.J.Smith的《现代光学工程》,麦格劳希尔,1996年,第104-105页(Modern Optic Engineering by W.J.Smith,

McGraw-Hill, 1966, pages 104-105) 中, 由此视敏度“...根据可识别的最小字符的角尺寸来定义和测量。”正常视敏度被认为是最小可识别的字母对向视网膜上5弧分的角高度时的情况。在通常250mm (10英寸) 的工作距离下, 使得该物体的侧向尺寸为0.36mm (0.0145英寸)。

[0039] 如本文所用, 表达“永久性微结构”和“微结构化图案是粘合剂表面的永久性特征”可互换使用, 并且意指在粘合剂表面上的微结构被设计成不随时间推移而消失或塌缩。通常, 微结构化粘合剂表面被设计成仅暂时保留以允许空气逸出, 然后塌缩并消失。

[0040] 术语“烷基”是指为烷烃的基团的一价基团, 该烷烃为饱和烃。烷基可为直链的、支链的、环状的或它们的组合, 并且通常具有1至20个碳原子。在一些实施方案中, 烷基基团含有1至18个、1至12个、1至10个、1至8个、1至6个或1至4个碳原子。烷基基团的示例包括但不限于甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、环己基、正庚基、正辛基和乙基己基。简单的烷基基团在本文中缩写为甲基=Me、乙基=Et、正丙基=Pr。

[0041] 术语“芳基”是指为芳族和碳环的一价基团。芳基可具有与芳族环相连或稠合的一至五个环。其它环结构可为芳族的、非芳族的或它们的组合。芳基基团的示例包括但不限于苯基、联苯基、三联苯基、蒽基 (anthryl)、萘基、苊基、蒽醌基、菲基、蒽基 (anthracenyl)、茈基、茈基和茈基。简单的芳基基团苯基在本文中缩写为Ph。

[0042] 术语“烷氧基”是指式-OR^a的一价基团, 其中R^a为烷基基团。术语“芳氧基”是指式-OR^a的一价基团, 其中R^a为芳基基团。

[0043] 术语“亚烷基”是指为烷烃的基团的二价基团。烷亚基可为直链的、支链的、环状的或它们的组合。烷亚基通常具有1至20个碳原子。在一些实施方案中, 烷亚基含有1至18个、1至12个、1至10个、1至8个、1至6个或1至4个碳原子。烷亚基的基团中心可在相同碳原子 (即烷叉基) 或不同碳原子上。

[0044] 术语“杂烷亚基”是指包括至少两个通过硫基、氧基或-NR-连接的烷亚基基团的二价基团, 其中R为烷基。杂烷亚基可以是直链的、支链的、环状的、被烷基基团取代的或它们的组合。一些亚杂烷基为聚氧化烯, 其中杂原子为氧, 诸如例如

[0045] $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 。

[0046] 术语“芳亚基”是指为碳环和芳族的二价基团。该基团具有相连、稠合或它们的组合的一至五个环。其他环可为芳族的、非芳族的或它们的组合。在一些实施方案中, 亚芳基基团具有至多5个环、至多4个环、至多3个环、至多2个环或一个芳族环。例如, 亚芳基基团可为亚苯基。

[0047] 术语“亚芳烷基”是指式-R^a-Ar^a-的二价基团, 其中R^a为亚烷基, 并且Ar^a为亚芳基 (即, 亚烷基键合到亚芳基)。

[0048] 本文公开了用于从附接至哺乳动物皮肤的粘合剂制品提供流体传输的方法。该方法包括提供粘合剂制品, 该粘合剂制品包括具有至少一个槽的微结构化表面; 将该粘合剂制品的微结构化表面附接至哺乳动物皮肤, 其中该微结构化表面的该至少一个槽允许传输流体。粘合剂制品和哺乳动物皮肤的组合构成了粘合剂构造。下面更详细地描述粘合剂制品和粘合剂构造。

[0049] 本公开包括多种粘合剂制品。该粘合剂制品包括微结构化表面以允许流体传输。一般来讲, 粘合剂制品包括具有第一主表面和第二主表面的基底, 以及具有第一主表面和第二主表面的粘合剂层。粘合剂层的第二主表面与基底的第一主表面接触, 并且粘合剂层

的第一主表面包括微结构化表面。粘合剂层的微结构化表面包括槽,其中至少一个槽延伸至粘合剂层的至少一个边界。

[0050] 该微结构化表面包括永久性微结构化图案,意味着微结构化图案是粘合剂表面的永久性特征。“成为粘合剂表面的永久性特征”意指微结构化图案在制品的施用和使用温度下无限期地保持其形状。该永久性的微结构化图案与粘合剂层的通常被设计成暂时性的典型微结构化表面形成对照。永久性微结构化特征形成至少一个槽,该至少一个槽允许流体管理。该流体管理允许流体在x-y方向上而不是在z方向上(即,按照MVTR穿过粘合剂层)流出。

[0051] 多种粘合剂适用于永久性微结构化粘合剂层。通常,粘合剂层包含压敏粘合剂或凝胶粘合剂。合适的压敏粘合剂包括(甲基)丙烯酸酯压敏粘合剂、硅氧烷压敏粘合剂和嵌段共聚物压敏粘合剂。压敏粘合剂可含有单一聚合物材料或者可含有聚合物材料的共混物。压敏粘合剂可以是交联的压敏粘合剂。合适的凝胶粘合剂的示例是包含交联硅氧烷基质和流体(通常是硅氧烷流体)的硅氧烷凝胶粘合剂。下文详细地描述这些粘合剂中的每种粘合剂。

[0052] 在一些实施方案中,粘合剂为基于(甲基)丙烯酸酯的压敏粘合剂。特别合适的基于(甲基)丙烯酸酯的压敏粘合剂包括衍生自以下的共聚物:(A)至少一种单烯键式不饱和(甲基)丙烯酸烷基酯单体(即,丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯单体);以及(B)至少一个单烯键式不饱和自由基共聚的加强单体。增强性单体的均聚物玻璃化转变温度(T_g)高于(甲基)丙烯酸烷基酯单体的均聚物玻璃化转变温度,并且是提高所得共聚物的玻璃化转变温度和内聚强度的单体。本文中,“共聚物”是指含有两种或更多种不同单体的聚合物,包括三元共聚物、四元共聚物等。

[0053] 单体A是单烯键不饱和丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯(即,(甲基)丙烯酸酯),有助于共聚物的柔韧性和粘着力。一般来讲,单体A的均聚物 T_g 不高于约 0°C 。通常,(甲基)丙烯酸酯的烷基基团具有平均约4个至约20个碳原子,或者平均约4个至约14个碳原子。烷基基团可任选地在链中含有氧原子,从而形成例如醚或烷氧基醚。单体A的示例包括但不限于丙烯酸-2-甲基丁酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸4-甲基-2-戊酯、丙烯酸异戊酯、丙烯酸仲丁酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸正癸酯、丙烯酸异癸酯、甲基丙烯酸异癸酯以及丙烯酸异壬酯。其它示例包括(但不限于)聚乙氧基化的或聚丙氧基化的甲氧基(甲基)丙烯酸酯,如CARBOWAX(可从联合碳化物公司(Union Carbide)商购获得)和NK酯AM90G(可从日本新中村化学工业株式会社(Shin Nakamura Chemical, Ltd., Japan)商购获得)的丙烯酸酯。可以用作单体A的合适的单烯键式不饱和的(甲基)丙烯酸酯包括丙烯酸异辛酯、丙烯酸-2-乙基己酯以及丙烯酸正丁酯。可以使用各种被归类为单体A的单体的组合来制备共聚物。

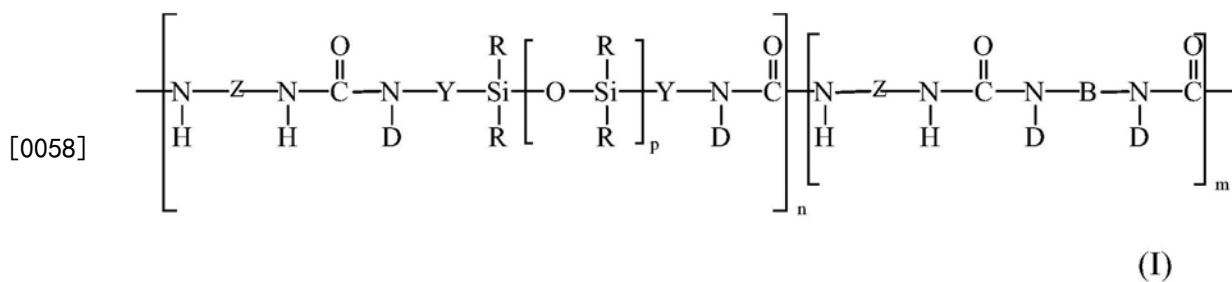
[0054] 为单烯键式不饱和自由基共聚的增强单体的单体B增加了共聚物的玻璃化转变温度和内聚强度。一般来讲,单体B具有至少约 10°C 的均聚物 T_g 。通常,单体B为增强(甲基)丙烯酸类单体,包括丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酰胺或(甲基)丙烯酸酯。单体B的示例包括但不限于丙烯酰胺类,诸如丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-甲基丙烯酰胺、N-乙基丙烯酰胺、N-羟乙基丙烯酰胺、双丙酮丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N,N-二乙基丙烯酰胺、N-乙基-N-氨基乙基丙烯酰胺、N-乙基-N-羟乙基丙烯酰胺、N,N-二羟乙基丙烯酰胺、叔丁基丙烯酰胺、N,N-

二甲基氨基乙基丙烯酰胺以及N-辛基丙烯酰胺。单体B的其它示例包括衣康酸、巴豆酸、马来酸、富马酸、丙烯酸2,2-(二乙氧基)乙酯、丙烯酸2-羟乙酯或甲基丙烯酸2-羟乙酯、丙烯酸3-羟丙酯或甲基丙烯酸3-羟丙酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸2-(苯氧基)乙酯或甲基丙烯酸2-(苯氧基)乙酯、丙烯酸联苯酯、丙烯酸叔丁基苯酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸二甲基金刚烷酯、丙烯酸2-萘酯、丙烯酸苯酯、N-乙基基甲酰胺、N-乙基基乙酰胺、N-乙基基吡咯烷酮以及N-乙基基己内酰胺。特别合适的可用作单体B的增强丙烯酸类单体包括丙烯酸和丙烯酰胺。归为单体B的多种增强单烯键不饱和单体的组合可以用于制备共聚物。

[0055] 一般来讲, (甲基) 丙烯酸酯共聚物被配制成具有小于约0℃、更典型地小于约-10℃的所得Tg。此类(甲基) 丙烯酸酯共聚物通常包含约60份/100份至约98份/100份的至少一种单体A以及约2份/100份至约40份/100份的至少一种单体B。在一些实施方案中, (甲基) 丙烯酸酯共聚物具有约85份/100份至约98份/100份的至少一种单体A以及约2份/100份至约15份/100份的至少一种单体B。

[0056] 在其他实施方案中, 粘合剂包括硅氧烷压敏粘合剂。多种硅氧烷压敏粘合剂是合适的, 并且通常被称为基于硅氧烷的, 因为除硅氧烷单元之外, 压敏粘合剂还可含有附加基团。基于硅氧烷的压敏粘合剂组合物包含至少一种基于硅氧烷的弹性体聚合物, 并且通常包含增粘树脂。合适的基于硅氧烷的弹性体聚合物的示例包括例如含脲的硅氧烷共聚物、含草酰胺的硅氧烷共聚物、含酰胺的硅氧烷共聚物、含氨基甲酸酯的硅氧烷共聚物、以及它们的混合物。基于硅氧烷的压敏粘合剂不同于下文所述的硅氧烷凝胶粘合剂, 因为压敏粘合剂和凝胶粘合剂为不同类别的材料。

[0057] 可用类型的硅氧烷弹性体共聚物的一个示例是含脲的有机硅聚合物, 诸如有机硅聚脲嵌段共聚物。有机硅聚脲嵌段共聚物包含聚二有机硅氧烷二胺(也称为有机硅二胺)、二异氰酸酯和任选的有机聚胺的反应产物。合适的有机硅聚脲嵌段共聚物由以下重复单元表示:



[0059] 其中

[0060] 每个R是这样的部分, 该部分独立地为具有约1至12个碳原子的烷基部分, 或为具有约6至20个碳原子的芳基部分。通常, 至少50%的R部分为甲基, 其余为具有1至12个碳原子的单价烷基或取代的烷基、烯基、苯基或取代的苯基;

[0061] 每个Z为多价基, 该多价基为具有约6至20个碳原子的亚芳基或亚芳烷基、具有约6至20个碳原子的亚烷基或亚环烷基, 在一些实施方案中, Z为2,6-亚甲苯基、4,4'-亚甲基二亚苯基、3,3'-二甲氧基-4,4'-亚联苯基、四甲基-间-亚二甲苯基、4,4'-亚甲基二亚环己基、3,5,5-三甲基-3-亚甲基亚环己基、1,6-六亚甲基、1,4-亚环己基、2,2,4-三甲基亚己基以及它们的混合物;

[0062] 每个Y为多价基, 该多价基独立地为1至10个碳原子的亚烷基、具有6至20个碳原子

的亚芳烷基或亚芳基；

[0063] 每个D选自氢、1至10个碳原子的烷基、苯基、以及完成包含B或Y的环结构以形成杂环的基团；

[0064] 其中B为选自如下的多价基：亚烷基、亚芳烷基、亚环烷基、亚苯基、杂亚烷基，包括例如聚氧化亚乙基、聚氧化亚丙基、聚氧化四亚甲基以及它们的共聚物和混合物；

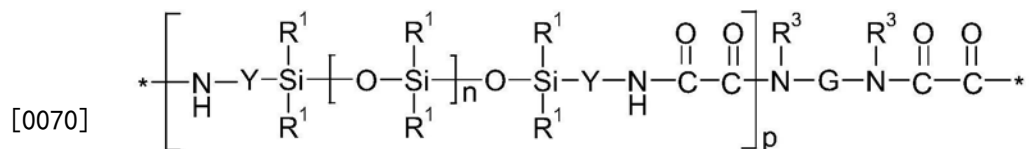
[0065] m为0至约1000的数字；

[0066] n为至少1的数字；并且

[0067] p为至少10，在一些实施方案中，为15至约2000，或甚至为30至1500的数字。

[0068] 可用的有机硅聚脲嵌段共聚物在(例如)以下专利中有所公开：美国专利5,512,650、5,214,119、5,461,134和7,153,924，以及PCT公开WO 96/35458、WO 98/17726、WO 96/34028、WO 96/34030和WO 97/40103。

[0069] 另一种可用类别的有机硅弹性体聚合物是含草酰胺的聚合物，诸如聚二有机硅氧烷-聚草酰胺嵌段共聚物。聚二有机硅氧烷-聚草酰胺嵌段共聚物的示例例如在美国专利公布号2007-0148475中呈现。聚二有机硅氧烷-聚草酰胺嵌段共聚物含有至少两个式II的重复单元。



II

[0071] 在该式中，每个 R^1 独立地为烷基、卤代烷基、芳烷基、烯基、芳基，或被烷基、烷氧基或卤素取代的芳基，其中至少50%的 R^1 基团是甲基。每个Y独立地为亚烷基、亚芳烷基或它们的组合。下标n独立地为40至1500的整数，并且下标p为1至10的整数。基团G为二价基团，该二价基团为残基单元，该残基单元等于式 $\text{R}^3\text{HN}-\text{G}-\text{NHR}^3$ 的二胺减去两个 $-\text{NHR}^3$ 基团。基团 R^3 为氢或烷基(例如，具有1至10个、1至6个或1至4个碳原子的烷基)或 R^3 与G和与它们共同附接的氮一起形成杂环基团(例如， $\text{R}^3\text{HN}-\text{G}-\text{NHR}^3$ 为哌嗪等)。每个星号(*)指示共聚物中重复单元附接到另一个基团例如由式II的另一个重复单元的位点。

[0072] 适合于式II中的 R^1 的烷基基团通常具有1个碳原子至10个碳原子、1个碳原子至6个碳原子或1个碳原子至4个碳原子。示例性烷基基团包括但不限于甲基、乙基、异丙基、正丙基、正丁基和异丁基。优选地至少50%的 R^1 基团是甲基。例如，至少60%、至少70%、至少80%、至少90%、至少95%、至少98%或至少99%的 R^1 基团可为甲基。

[0073] 式II中的每个Y独立地为亚烷基、亚芳烷基或它们的组合。合适的亚烷基基团通常具有至多10个碳原子、至多8个碳原子、至多6个碳原子或至多4个碳原子。示例性亚烷基基团包括亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基等等。合适的亚芳烷基基团通常含有与具有1至10个碳原子的亚烷基基团键合的具有6至12个碳原子的亚芳基基团。在一些示例性亚芳烷基基团中，亚芳基部分为亚苯基。即，二价亚芳烷基基团为亚苯基-亚烷基，其中亚苯基键合到具有1至10个、1至8个、1至6个或1至4个碳原子的亚烷基。如本文中相对于基团Y所用的“它们的组合”是指选自亚烷基基团和亚芳烷基基团的两个或更多个基团的组合。组合可以是例如键合到单个亚烷基的单个亚芳烷基(例如亚烷基-亚芳基-亚烷基)。在一个示例性亚烷

基-亚芳基-亚烷基组合中,亚芳基为亚苯基,并且每个亚烷基具有1至10个、1至6个或1至4个碳原子。

[0074] 式II中每个下标n独立地为40至1500的整数。例如,下标n可为至多1000、至多500、至多400、至多300、至多200、至多100、至多80或至多60的整数。n的值常常为至少40、至少45、至少50或至少55。例如,下标n可以在40至1000、40至500、50至500、50至400、50至300、50至200、50至100、50至80或50至60的范围内。

[0075] 下标p为1至10的整数。例如,p的值常常为至多9、至多8、至多7、至多6、至多5、至多4、至多3或至多2的整数。p的值可以在1至8、1至6或1至4的范围内。

[0076] 式II中的基团G为残基单元,该残基单元等于式 $R^3HN-G-NHR^3$ 的二胺化合物减去两个氨基基团(即, $-NHR^3$ 基团)。基团 R^3 为氢或烷基(例如,具有1至10个、1至6个或1至4个碳原子的烷基)或 R^3 与G和与它们共同附接的氮形成杂环基团(例如, $R^3HN-G-NHR^3$ 为哌嗪)。二胺可具有伯氨或仲氨基基团。在大多数实施方案中, R^3 是氢或烷基。在许多实施方案中,二胺的两个氨基基团都是伯氨基基团(即, R^3 基团均为氢),并且二胺具有式 $H_2N-G-NH_2$ 。

[0077] 在一些实施方案中,G为亚烷基、亚杂烷基、聚二有机硅氧烷、亚芳基、亚芳烷基或者它们的组合。合适的亚烷基常常具有2至10个、2至6个或2至4个碳原子。示例性亚烷基基团包括亚乙基、亚丙基、亚丁基等等。合适的亚杂烷基常常为聚氧化亚烷基,诸如具有至少2个亚乙基单元的聚氧化亚乙基、具有至少2个亚丙基单元的聚氧化亚丙基或它们的共聚物。合适的聚二有机硅氧烷包括减去了两个氨基基团的上述式II的聚二有机硅氧烷二胺。示例性聚二有机硅氧烷包括但不限于具有亚烷基Y基团的聚二甲基硅氧烷。合适的亚芳烷基基团通常含有键合到具有1至10个碳原子的亚烷基基团的具有6至12个碳原子的亚芳基基团。一些示例性亚芳烷基基团为亚苯基-亚烷基,其中亚苯基键合到具有1至10个碳原子、1至8个碳原子、1至6个碳原子或1至4个碳原子的亚烷基。如本文中相对于基团G所用的“它们的组合”是指选自亚烷基、亚杂烷基、聚二有机硅氧烷、亚芳基和亚芳烷基的两个或更多个基团的组合。组合可例如键合到亚烷基的亚芳烷基(例如亚烷基-亚芳基-亚烷基)。在一个示例性亚烷基-亚芳基-亚烷基组合中,亚芳基为亚苯基,并且每个亚烷基具有1至10个、1至6个或1至4个碳原子。

[0078] 另一种可用类别的有机硅弹性体聚合物为基于酰胺的有机硅聚合物。此类聚合物与基于脲的聚合物类似,含有酰胺键($-N(D)-C(O)-$)而不是脲键($-N(D)-C(O)-N(D)-$),其中C(O)表示羰基基团,并且D为氢或烷基基团。

[0079] 此类聚合物可以多种不同的方式制备。从上文在式II中描述的聚二有机硅氧烷二胺开始,通过与聚羧酸或聚羧酸衍生物(例如二酯)反应来制备基于酰胺的聚合物。在一些实施方案中,基于酰胺的有机硅弹性体通过使聚二有机硅氧烷二胺与己二酸的二甲基水杨酸酯反应来制备。

[0080] 对于基于酰胺的有机硅弹性体的另选反应途径利用有机硅二羧酸衍生物诸如羧酸酯。有机硅羧酸酯可通过有机硅氢化物(即用硅-氢(Si-H)键封端的有机硅)与烯键式不饱和酯的硅氢化反应来制备。例如,有机硅二氢化物可与烯键式不饱和酯(例如 $CH_2=CH-(CH_2)_n-C(O)-OR$,其中C(O)表示羰基基团,并且n是至多15的整数,并且R是烷基、芳基或取代的芳基基团)反应,以得到以 $-Si-(CH_2)_{n+2}-C(O)-OR$ 封端的有机硅链。 $-C(O)-OR$ 基团是可与有机硅二胺、多胺或它们的组合反应的羧酸衍生物。合适的有机硅二胺和多胺已在上面进

行了讨论,并且包括脂族二胺、芳族二胺或低聚二胺(诸如乙二胺、苯二胺、二甲苯二胺、聚氧化烯二胺等)。

[0081] 另一种可用类别的有机硅弹性体聚合物为含氨基甲酸酯的有机硅聚合物,诸如有机硅聚脲-氨基甲酸酯嵌段共聚物。有机硅聚脲-氨基甲酸酯嵌段共聚物包含聚二有机硅氧烷二胺(也称为有机硅二胺)、二异氰酸酯和有机多元醇的反应产物。此类材料在结构上与式I的结构非常类似,不同的是-N(D)-B-N(D)-键被-O-B-O-键替代。示例为在例如美国专利5,214,119中示出的那些聚合物。

[0082] 这些含氨基甲酸酯的有机硅聚合物以与基于脲的有机硅聚合物相同的方式制备,不同的是有机多元醇取代有机多胺。通常,由于醇基团与异氰酸酯基团之间的反应比胺基团与异氰酸酯基团之间的反应慢,所以使用通常用于聚氨酯化学中的催化剂诸如锡催化剂。

[0083] 硅氧烷嵌段共聚物粘合剂通常包含硅氧烷增粘树脂。硅氧烷增粘树脂在过去已被称为“硅酸盐”增粘树脂,但该命名已被术语“硅氧烷增粘树脂”替代。以足以实现期望的粘性和粘附水平的量添加硅氧烷增粘树脂。在一些实施方案中,可使用多种硅氧烷增粘树脂以实现期望的性能。

[0084] 合适的硅氧烷增粘树脂包括由以下结构单元构成的那些树脂:M(即,一价 $R'SiO_{1/2}$ 单元)、D(即,二价 $R'_2SiO_{2/2}$ 单元)、T(即,三价 $R'SiO_{3/2}$ 单元)和Q(即,四价 $SiO_{4/2}$ 单元)以及它们的组合。典型的示例性硅氧烷树脂包括MQ硅氧烷增粘树脂、MQD硅氧烷盐增粘树脂和MQT硅氧烷增粘树脂。这些硅氧烷增粘树脂通常具有在100克/摩尔至50,000克/摩尔,例如500克/摩尔至15,000克/摩尔范围内的数均分子量,并且 R' 基团一般为甲基基团。

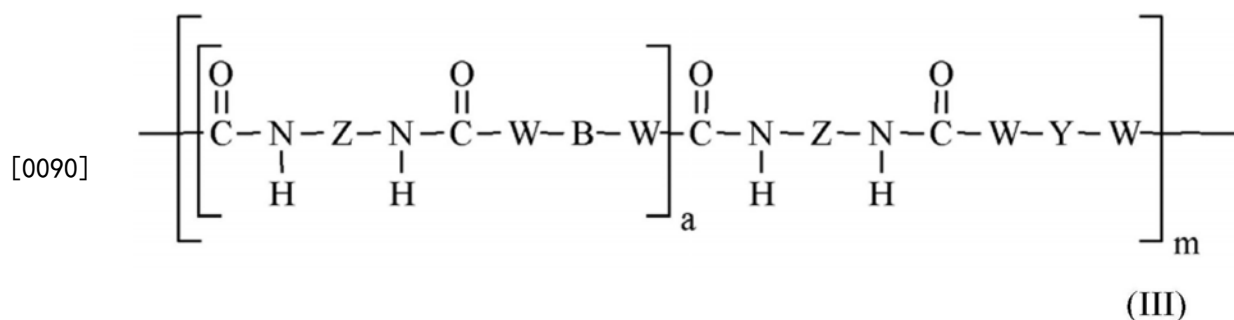
[0085] MQ硅氧烷增粘树脂为共聚树脂,其中每个M单元键合到Q单元,并且每个Q单元键合到至少一个其他Q单元。Q单元中的一些仅键合到其他Q单元。然而,一些Q单元键合到羟基得到 $HOSiO_{3/2}$ 单元(即,“ T^{OH} ”单元),从而说明了硅氧烷增粘树脂中的一些硅键合的羟基含量。

[0086] 合适的硅氧烷增粘树脂可从诸如以下来源商购获得:道康宁(Dow Corning)(例如DC 2-7066)、迈图高新材料集团(Momentive Performance Materials)(例如SR545和SR1000)和威凯化学品公司AG(Wacker Chemie AG)(例如BELSIL TMS-803)。

[0087] 在其他实施方案中,粘合剂包括嵌段共聚物压敏粘合剂,该嵌段共聚物压敏粘合剂不是如上文所述的聚合物那样基于硅氧烷的。合适的嵌段共聚物的示例包括聚氨酯嵌段共聚物、聚脲嵌段共聚物或烃嵌段共聚物。

[0088] 合适的聚氨酯嵌段共聚物和聚脲嵌段共聚物的示例包括在美国专利号9,738,818中所述的非硅氧烷聚合物。

[0089] 在一些实施方案中,基于非硅氧烷聚脲的聚合物或基于非硅氧烷聚氨酯的聚合物包括链段共聚物,该共聚物包含式III的重复单元:



[0091] 其中每个W是N-D或O；每个B独立地为多价基团；每个D独立地选自氢、烷基基团、环烷基基团、苯基基团、完善包括B以形成杂环的环结构的基团，以及它们的混合物；每个Z独立地为多价基团；每个Y独立地为聚氧化烯；m为大于零的整数；并且a为零或大于零的整数。

[0092] 另一类合适的嵌段共聚物压敏粘合剂为基于烃的嵌段共聚物压敏粘合剂。合适的基于烃的嵌段共聚物压敏粘合剂的示例是苯乙烯嵌段共聚物压敏粘合剂和(甲基)丙烯酸酯嵌段共聚物压敏粘合剂。

[0093] 苯乙烯嵌段共聚物压敏粘合剂一般包含A-B型弹性体或A-B-A型弹性体，其中A表示热塑性聚苯乙烯嵌段，而B表示聚异戊二烯、聚丁二烯或聚(乙烯/丁烯)和树脂的橡胶态嵌段。可用于嵌段共聚物压敏粘合剂中的各种嵌段共聚物的示例包括直链、放射状、星形和递变苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物，诸如可购自科腾公司(KRATON Corp.)的“KRATON D1107P”，和可购自埃尼化工弹性体美洲有限公司(EniChem Elastomers Americas, Inc.)的“EUROPRENE SOL TE 9110”；直链苯乙烯-(乙烯-丁烯)嵌段共聚物，诸如可购自科腾公司的“KRATON G1657”；直链苯乙烯-(乙烯-丙烯)嵌段共聚物，诸如可购自科腾公司的“KRATON G1750X”；以及直链、放射状和星形苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物，例如购自科腾公司的“KRATON D1118X”，和购自埃尼化工弹性体美洲有限公司(EniChem Elastomers Americas, Inc.)的“EUROPRENE SOL TE 6205”。聚苯乙烯嵌段往往会形成球状、圆柱状或板状的畴，这使得嵌段共聚物压敏粘合剂具有两相结构。

[0094] 还合适的是基于(甲基)丙烯酸酯的嵌段共聚物压敏粘合剂。基于(甲基)丙烯酸酯的嵌段压敏粘合剂包括共聚物，该共聚物是至少两个A嵌段聚合物单元和至少一个B嵌段聚合物单元的反应产物(即，至少两个A嵌段聚合物单元共价键合至至少一个B嵌段聚合物单元)。每个A嵌段的T_g为至少50℃，其为第一单体组合物的反应产物，所述第一单体组合物含有甲基丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸芳烷基酯、甲基丙烯酸芳基酯或它们的组合。B嵌段的T_g不大于20℃，其为第二单体组合物的反应产物，所述第二单体组合物含有(甲基)丙烯酸烷基酯、(甲基)丙烯酸杂烷基酯、乙烯基酯或它们的组合。嵌段共聚物含有基于嵌段共聚物的重量计20至50重量%的A嵌段和50至80重量%的B嵌段。

[0095] 使用活性阴离子聚合方法制备嵌段共聚物的方法在例如美国专利No. 6,734,256 (Everaerts等人)、7,084,209 (Everaerts等人)、6,806,320 (Everaerts等人)和7,255,920 (Everaerts等人)中有进一步的描述。该聚合方法进一步描述于(例如)美国专利No. 6,630,554 (Hamada等人)和No. 6,984,114 (Kato等人)以及日本专利申请Kokai公开No. 平11-302617 (Uchiuni等人)和No. 平11-323072 (Uchiuni等人)。合适的嵌段共聚物可以商品名LA POLYMER或KURARITY购自日本东京的可乐丽株式会社(Kuraray Co., LTD. (Tokyo, Japan))。这些嵌段共聚物中的一些(诸如LA2140E、LA2250、LA2330和LA410L)为具有聚(甲基丙烯酸

甲酯)末端嵌段和聚(丙烯酸正丁酯)中间嵌段的三嵌段共聚物。

[0096] 在一些实施方案中,粘合剂层包括交联压敏粘合剂层或凝胶粘合剂。因为微结构化层是永久性微结构化层,所以在一些实施方案中,粘合剂层包括交联压敏粘合剂层。交联压敏粘合剂层可含有单一聚合物材料或者可含有聚合物材料的共混物。交联压敏粘合剂层可含有离子交联、共价交联或它们的组合。所谓离子交联意指压敏粘合剂包含至少两种聚合物的聚合共混物,该至少两种聚合物含有形成离子相互作用的互补离子基团,如在下文所说明的。通常,离子交联压敏粘合剂组合物包含至少一种带有酸官能团或碱官能团的聚合物,该聚合物为压敏粘合剂聚合物,以及具有酸官能团或碱官能团的高T_g聚合物,其中压敏粘合剂聚合物和高T_g聚合物上的官能团引起形成相容化共混物的酸碱相互作用。所谓术语“压敏粘合剂聚合物”意指聚合物本身可用作压敏粘合剂,但该术语不排除聚合物的共混物或一种或多种聚合物与添加剂诸如增粘剂或增塑剂的共混物。共价交联意指在聚合物之间存在共价化学键以形成聚合物基体。

[0097] 特别合适的交联压敏粘合剂为基于(甲基)丙烯酸酯的压敏粘合剂。一般来讲,两种一般类别的基于交联(甲基)丙烯酸酯的压敏粘合剂为可用的包含共价交联的那些以及包含离子交联且还可具有共价交联的那些。以下描述了这些一般类别中的每种。

[0098] 特别合适的共价交联的基于(甲基)丙烯酸酯的压敏粘合剂包括衍生自以下的共聚物:(A)至少一种单烯键式不饱和(甲基)丙烯酸烷基酯单体(即,丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯单体);以及(B)至少一个单烯键式不饱和自由基共聚的加强单体。增强性单体的均聚物玻璃化转变温度(T_g)高于(甲基)丙烯酸烷基酯单体的均聚物玻璃化转变温度,并且是提高所得共聚物的玻璃化转变温度和内聚强度的单体。本文中,“共聚物”是指含有两种或更多种不同单体的聚合物,包括三元共聚物、四元共聚物等。单体A和单体B的合适示例如上所述。

[0099] 交联剂用于构建(甲基)丙烯酸酯共聚物的分子量和强度。一般来讲,交联剂为与单体A和单体B共聚的交联剂。合适的交联剂公开于美国专利号4,737,559(Kellen)、5,506,279(Babu等人)和6,083,856(Joseph等人)中。交联剂可为光交联剂,当其暴露于紫外线辐射(例如,波长为约250纳米至约400纳米的辐射)时引起共聚物交联。

[0100] 交联剂以有效量使用,所谓有效量意指足以引起压敏粘合剂交联以提供足够的内聚强度而对所感兴趣的基材产生期望的最终粘附特性的量。一般来讲,交联剂的用量基于单体的总量为约0.1份至约10份。

[0101] 一类可用的交联剂包括多官能(甲基)丙烯酸酯物质。多官能(甲基)丙烯酸酯包含三(甲基)丙烯酸酯和二(甲基)丙烯酸酯(即,包含三个或两个(甲基)丙烯酸酯基团的化合物)。通常,使用二(甲基)丙烯酸酯交联剂(即,包含两个(甲基)丙烯酸酯基团的化合物)。可用的三(甲基)丙烯酸酯包含例如三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三(2-羟乙基)异氰脲酸酯三丙烯酸酯和季戊四醇三丙烯酸酯。可用的二(甲基)丙烯酸酯包括例如乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二甘醇二(甲基)丙烯酸酯、三甘醇二(甲基)丙烯酸酯、四甘醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化1,6-己二醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、环己烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化环己烷二甲醇二丙烯酸酯、乙氧基化双酚A二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲

基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯和氨基甲酸酯二(甲基)丙烯酸酯。

[0102] 另一种可用类别的交联剂含有在存在羧酸基团时与丙烯酸类共聚物上的羧酸基团反应的官能团。此类交联剂的示例包含多官能氮丙啶、异氰酸酯、环氧树脂和碳二亚胺化合物。氮丙啶型交联剂的示例包含例如1,4-双(乙撑亚胺基羰基氨基)苯、4,4'-双(乙撑亚胺基羰基氨基)二苯甲烷、1,8-双(乙撑亚胺基羰基氨基)辛烷和1,1'-(1,3-亚苯基二羰基)-双-(2-甲基氮丙啶)。常被称为“双酰胺”的氮丙啶交联剂1,1'-(1,3-亚苯基二羰基)-双-(2-甲基氮丙啶)(CAS No.7652-64-4)尤其可用。常见的多官能异氰酸酯交联剂包含例如三羟甲基丙烷甲苯二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯和六亚甲基二异氰酸酯。

[0103] 离子交联的交联(甲基)丙烯酸酯压敏粘合剂层的示例是为聚合物材料的共混物的那些。特别合适的为粘合剂组合物,该粘合剂组合物包含由至少一种(甲基)丙烯酸烷基酯单体和至少一种含有酸官能团或碱官能团的可自由基聚合单体的混合物制备的至少一种共聚物、玻璃化转变温度大于20℃并且数均分子量大于约100,000道尔顿的高Tg聚合物,其中高Tg聚合物为包含至少一种含有酸官能团或碱官能团的可自由基聚合单体的(甲基)丙烯酸酯共聚物,以及交联剂,其中当混合时压敏粘合剂组分和高Tg聚合物的官能来自酸-碱相互作用。此类粘合剂组合物在美国专利No.7,927,703(Xia等人)中有所描述。

[0104] 在一些实施方案中,粘合剂层包含凝胶粘合剂组合物。凝胶粘合剂包含交联的聚合物型硅氧烷基质和流体,通常是硅氧烷流体。各种交联的聚合物型硅氧烷基质适用于凝胶粘合剂组合物。基质可以多种方式制备。交联的聚合物型硅氧烷基质可以通过热固化、缩合固化、辐射固化或它们的组合来制备的。

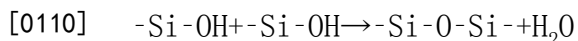
[0105] 热固化的示例包括过氧化物固化和氢化硅烷化。在过氧化物固化中,将过氧化物引发剂添加到未交联的硅氧烷组合物中。在加热时,过氧化物分解以形成自由基,该自由基与硅氧烷反应以形成聚合物自由基。聚合物自由基组合以形成交联。已发现多种过氧化物是合适的,诸如二酰基过氧化物和过氧化酯。如果硅氧烷含有乙烯基基团,则交联反应通常更加容易,并且被称为“乙烯基特异性过氧化物”的一类过氧化物可用于使这些材料交联。乙烯基特异性过氧化物的示例包括二芳烷基过氧化物、烷基-芳烷基过氧化物和二烷基过氧化物。因此,过氧化物固化可用非官能化硅氧烷材料或乙烯基官能化硅氧烷材料来实现。

[0106] 氢化硅烷化,也被称为催化硅氢化,描述了在不饱和键上加成Si-H键。当氢化硅烷化用于固化时,通常Si-H和不饱和键两者存在于硅氧烷分子上,存在于相同分子上或存在于不同分子上。氢化硅烷化反应通常由铂催化剂催化,并且通常施加热以实现固化反应。在该反应中,Si-H在双键上加成以形成新的C-H和Si-C键。该方法描述于例如PCT公布W0 2000/068336(Ko等人)以及PCT公布W0 2004/111151和W0 2006/003853(Nakamura)中。

[0107] 另一种固化方法是缩合固化。作为缩合反应,包括两种相关的反应类型。第一种是缩合反应本身,第二种是湿固化,其为2步缩合固化反应。这两个缩合反应之间的差异在于所用的起始材料。在缩合反应中,硅烷醇基团(-SiOH)存在于反应物中,然而在湿固化反应中,反应性基团为与水反应以形成硅烷醇基团的前体基团。这些所形成的硅烷醇基团随后经历缩合反应。

[0108] 缩合反应涉及两个硅烷醇基团的反应以形成-Si-O-Si-键和水分子。如上所述,如果反应物含有硅烷醇基团,则该缩合反应继续进行以形成固化基质。在湿固化反应中,反应物为硅烷醇的前体,通常为烷氧基或芳氧基硅烷(-SiOR)。这些前体基团与水反应以形成硅

烷醇基团和醇分子。然后所形成的硅烷醇基团通过缩合反应以形成-Si-O-Si-键。该顺序汇总于以下反应方案1中：



[0111] 反应方案1

[0112] 在该反应方案中，第一步骤是前体与水反应以形成硅烷醇基团，并且第二步骤是缩合反应。通常，湿固化反应通过催化剂来促进。用于该湿固化反应的合适的固化催化剂的示例包括烷基锡衍生物（例如，可以“T系列催化剂”从宾夕法尼亚州阿伦敦的空气化工产品公司（Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, Pa.）商购获得的二丁基二月桂酸锡、二丁基二乙酸锡和二丁基二异辛酸锡）和烷基钛酸酯（例如，可以商品名“TYZOR”从杜邦公司（DuPont）商购获得的原钛酸四异丁酯、四乙酰丙酮络钛和钛酸乙酰乙酸酯）。可用于湿固化反应的其他催化剂包括酸、酸酐及其低级烷基铵盐，其包括但不限于选自下列的那些：三氯乙酸、氰乙酸、丙二酸、硝基乙酸、二氯乙酸、二氟乙酸、三氯乙酸酐、二氯乙酸酐、二氟乙酸酐、三氯乙酸三乙铵酯、三氯乙酸三甲铵酯、以及它们的混合物。

[0113] 用于形成本公开的交联的聚合物基质的特别合适的固化机制是辐射固化。多种辐射源是合适的，尤其是UV（紫外线）、电子束（E-beam）（电子束（electron beam））和 γ 射线辐射。电子束和 γ 射线辐射的优点在于非官能化硅氧烷材料可以这种方式固化并且不需要引发剂或催化剂。另外，可通过控制所用的电子束或 γ 射线辐射的水平来控制期望的交联水平。电子束或 γ 射线辐射也可用于在非交联的硅氧烷聚合物层中形成交联。例如，可使双官能化硅烷醇材料固化以形成含有高分子量线型聚合物的聚合物层，并且然后可将该层暴露于电子束或 γ 射线辐射以使高分子量线型聚合物交联以形成交联的基质。

[0114] UV固化是使用自由基聚合的另一种类型的固化。如果使用UV固化，则UV敏感的自由基引发剂通常存在于可固化组合物中，并且可自由基聚合的基团存在于反应物上。使用UV辐射来活化自由基引发剂，该自由基引发剂形成引发固化反应的自由基。通常，可自由基聚合的基团是烯键式不饱和的。合适的烯键式不饱和硅氧烷的示例包括（甲基）丙烯酸酯官能化硅氧烷和/或乙烯基官能化硅氧烷或烯丙基官能化硅氧烷。（甲基）丙烯酸酯官能化硅氧烷可以通过例如胺官能化硅氧烷与异氰酸酯官能化（甲基）丙烯酸酯的反应来制备的。在一些实施方案中，烯键式不饱和硅氧烷与附加的自由基聚合单体共聚。自由基聚合可使用多种不同类型的自由基引发剂在多种条件下进行。已发现光引发剂是特别合适的，如美国专利号5,514,730 (Mazurek) 中所述。

[0115] 如上所述，可使用各种固化反应来产生本公开的凝胶粘合剂组合物的交联的硅氧烷基质。特别合适的是例如在美国专利公布号2011/0212325 (Determan等人) 中描述的技术，其中通过暴露于电子束辐射来交联非官能化聚硅氧烷流体以形成聚硅氧烷基体，并且未聚合的聚硅氧烷流体形成凝胶粘合剂的流体组分。

[0116] 与上述硅氧烷压敏粘合剂一样，硅氧烷凝胶粘合剂可包含硅氧烷增粘树脂。硅氧烷增粘树脂如上所述。

[0117] 粘合剂层还可包含多种任选的添加剂，只要添加剂不妨碍粘合剂层的功能即可。合适的任选的示例包括增粘树脂、增塑剂、抗氧化剂、填料、流平剂、紫外光吸收剂、受阻胺光稳定剂（HALS）、氧抑制剂、润湿剂、流变改性剂、消泡剂、杀生物剂、染料、颜料等等。在一

些实施方案中,粘合剂层还包含添加剂,所述添加剂选自增粘剂、增塑剂、填料、抗微生物剂或它们的组合物。

[0118] 永久性微结构可以多种不同的方式赋予粘合剂层。通常,将粘合剂组合物施加至微结构化表面以形成微结构化粘合剂层。粘合剂组合物可以是分散在溶剂中的粘合剂,是熔融组合物,或是可固化组合物。基底可与该微结构化粘合剂层接触以形成粘合剂制品。赋予微结构化粘合剂层的另一种方法是使粘合剂组合物接触基底表面以形成粘合剂层,然后使该粘合剂层接触微结构化表面。每种方法均各有优点和缺点。就交联的微结构化粘合剂层而言,通常期望在与微结构化表面接触的同时实现粘合剂的交联,使得粘合剂在微结构化状态下交联。

[0119] 可通过任何常规的涂覆方法,包括但不限于挤压涂布、凹面涂布、幕帘式涂布、槽式涂布、旋转涂布、丝网涂布、转印涂布、刷涂或辊涂等等)将粘合剂组合物涂覆到微结构化表面,诸如微结构化剥离衬垫或微结构化工具。可将粘合剂组合物作为热熔组合物、溶剂型组合物或100%固体组合物涂布到微结构化表面。可进一步处理粘合剂层涂层以制备粘合剂层。该处理可包括在粘合剂层涂层为溶剂型时对其进行干燥、在粘合剂层涂层为经热熔涂布时对其进行冷却,或将粘合剂层交联。如果需要,可通过施加热或辐射或它们的组合来实现交联。所涂布的粘合剂层的厚度(通常为液体形式)部分地取决于所用材料的本质以及所需要的具体性质,但是那些性质以及厚度与性质间的关系已为本领域所熟知。粘合剂层的示例性厚度可在约0.05微米至约100微米的范围内。

[0120] 通常,使用微结构化剥离衬垫以在粘合剂层中赋予微结构化图案,因为剥离衬垫在运输和加工期间与粘合剂层保持在一起,并且仅在要使用粘合剂制品时才被去除。以此方式,粘合剂层受到保护,直到制品被使用。多种微结构化剥离衬垫是合适的。通常,通过压印制备微结构化剥离衬垫。这意指剥离衬垫具有可压印表面,在施加压力和/或热的情况下,可压印表面与结构化工具接触以形成压印表面。这种压印表面为结构化表面。压印表面上的结构是工具表面上结构的反转,也就是说,工具表面上的突出部将在压印表面上形成凹陷,并且工具表面上的凹陷将在压印表面上形成突出部。

[0121] 在剥离衬垫的微结构化表面的表面中可存在多种图案和形状。如果在接触粘合剂层之前将图案预压印到剥离衬垫表面中,或者如果结构通过当剥离衬垫与粘合剂层接触时压印穿过剥离衬垫而被赋予剥离衬垫表面,则结构的形状或图案无关紧要。该结构可具有多种形状和尺寸。一般来讲,结构是微结构,意指它们是具有至少2个维度的微观大小结构的微结构特征。微结构特征可呈现多种形状。代表性的示例包括半球、棱柱(诸如正方形棱柱、矩形棱柱、圆柱形棱柱以及其它类似的多边形特征结构)、锥体、椭圆、沟槽(例如,V形沟槽)、槽等等。一般来讲,期望包括当粘合剂层层合至粘合体时促进空气在粘结界面处排出的形貌特征结构。就这一点而言,延伸到制品边缘的V形沟槽和槽尤其可用。表征微结构特征的特定维度和图案是基于制品预期的具体应用来选择的。

[0122] 已经生产出具有随机化微槽图案的新类别的微结构化剥离衬垫。这些剥离衬垫具有一系列随机但受控的突起,以便在设置在剥离衬垫上的粘合剂层中形成一系列随机但受控的微槽。这些剥离衬垫以及用它们制成的粘合剂制品在2018年4月4日提交的名称为“Chaotic Non-continuous Structures Useful For Functional Adhesive Systems”的美国专利序列号62/652567中有所讨论。下面更详细地描述具有混乱非连续微槽表面的粘

合剂制品。

[0123] 多种基底适用于本公开的制品。在许多实施方案中,基底包括适用于医疗制品中的基底。合适的基底的示例包括背衬,该背衬包括:聚合物膜、织物、非织造物、泡沫、纸材或网片;剥离衬垫;或装置。

[0124] 一般来讲,当基底是背衬时,该背衬可适形于解剖表面。因此,当将背衬施加到解剖表面时,即使在该表面移动的情况下它也适形于该表面。背衬通常也适形于动物的解剖关节。当该关节弯曲并且然后返回到其未弯曲位置时,该背衬拉伸以适应该关节的弯曲,并具有足够的回弹力在该关节返回到其未弯曲条件时使其继续适形于该关节。

[0125] 特别合适的背衬的示例可见于美国专利号5,088,483和5,160,315中,并且包括聚酯、聚氨酯、聚烯烃、聚(甲基)丙烯酸酯或它们的组合物。这些膜具有包括回弹力在内的所需特性的组合物。

[0126] 在一些实施方案中,背衬基底可经物理改性以使背衬更柔性或更可适形。该物理改性可涉及用开口、狭缝、切口或其他穿孔对背衬材料进行改性,并且该改性可采用各种形状和大小。该改性可降低背衬的刚度并增加其弹性,以使其即使在表面被移动时也更适形于解剖表面。医疗制品中的此类经改性的背衬材料的示例描述于PCT公布W02018/125739中。

[0127] 在其他实施方案中,基底包括剥离衬垫。这些实施方案特别适合作为其他医疗制品的前体。在这些实施方案中,可去除剥离衬垫以暴露粘合剂表面。然后可将各种基底(包括上述背衬和下述医疗装置)附接至粘合剂层。

[0128] 各种剥离衬垫都是合适的。剥离衬垫是在粘合剂领域中常用的并且熟知的。示例性剥离衬垫包括由纸材(例如,牛皮纸)或聚合物材料(例如,聚烯烃如聚乙烯或聚丙烯、乙烯乙酸乙烯酯、聚氨酯、聚酯如聚对苯二甲酸乙二醇酯等等、以及它们的组合)制备的那些剥离衬垫。至少一些剥离衬垫涂覆有剥离剂层,诸如含有机硅的材料或含碳氟化合物的材料。示例性的剥离衬垫包括但不限于可以商品名“T-30”和“T-10”从弗吉尼亚州马丁斯维尔的CP膜公司(CP Film,Martinsville,Va.)商购获得的衬垫,该衬垫在聚对苯二甲酸乙二醇酯膜上具有有机硅剥离涂层。

[0129] 特别合适的基底是医疗装置。多种的医疗装置是合适的。许多合适的装置被称为WHD或可穿戴健康装置。这些装置包括多种监测装置以感测血压、心率、呼吸、血氧饱和度、血糖、体温、运动评估等等。如上所述,往往这些装置意在穿戴达延长的时段,因此期望用能够在x-y方向上将流体传输远离该装置的附接系统而不是通过MVT来紧固该装置。

[0130] 在一些实施方案中,基底的第二表面包括凸起。这些凸起可用作机械特征以有助于附加基底或制品的附接。以此方式,基底或制品可通过机械互锁以可拆卸的方式从其上具有凸起的表面附接。因此,例如,可以将本公开的粘合剂制品附接至受试者的皮肤,并且然后通过机械手段将传感器附接至粘合剂制品。该传感器随后可被去除并替换为另一个传感器或不同的基底或制品,而无需从受试者去除粘合剂制品。

[0131] 在其他实施方案中,基底的第二表面可具有设置在其上的粘合剂层。在这些实施方案中,附加基底或制品的附接可通过粘合剂附接(如上文所述的机械附接)附接至基底。在这种情况下,附接是粘附而不是机械附接。基底的第二表面上的粘合剂层可由剥离衬垫覆盖以保护粘合剂层,直到需要将基底或制品附接至该粘合剂层。在一些实施方案中,附加

基底或制品可包括管材,该管材附着至基底的第二表面上的粘合剂层。

[0132] 多种流体可由本公开的制品传输。合适的流体的示例包括蒸气和水性流体。多种水性流体可由本公开的制品传输。水性流体是这样的流体,所述流体含有水,通常主要包含水,并且还可含有其他与水混溶的流体,并且可具有溶于它们中的一种或多种溶质。由于本公开的制品可附接至哺乳动物皮肤达延长的时间段,因此制品可能与各种水性流体接触。在这些水性流体中包括各种清洁流体,因为与所附接的制品的位置相邻的区域通过洗涤、淋浴、用洗发剂洗发等等而被洗涤或清洁。特别重要的一类水性流体是生物流体。生物流体的示例包括血液、汗液和伤口渗出物。

[0133] 通常,由本公开的制品进行的流体传输为被动流体传输。“被动流体传输”是指本发明制品的微结构化特征在不需辅助流体传输的情况下传输流体。然而,在一些实施方案中,可能需要与本公开的制品一起使用辅助流体传输。可用于辅助流体传输的方法的示例包括施加真空或使用芯吸材料层。真空可连续地或间歇地施加至制品。芯吸材料层的示例包括纱布、海绵等等。芯吸材料层可与本公开的流体传输槽或制品相邻放置,以辅助从槽传输流体。

[0134] 还公开了粘合剂构造,该粘合剂构造包括表面和粘合剂制品,所述表面包括哺乳动物皮肤所述粘合剂制品与包括哺乳动物皮肤的表面接触。哺乳动物皮肤在本领域中被很好地理解为粘合剂制品所附接至的哺乳动物(往往是人类)的皮肤。在一些实施方案中,哺乳动物皮肤在附接之前通过剃刮、夹住、洗涤等进行处理,而在其他实施方案中,制品在不准备的情况下附接。

[0135] 通常,粘合剂构造中的粘合剂制品包括:基底,该基底具有第一主表面和第二主表面;以及粘合剂层,该粘合剂层具有第一主表面和第二主表面,其中该粘合剂层的第二主表面与该基底的第一主表面接触,并且其中该粘合剂层的第一主表面包括微结构化表面。微结构表面包括槽,其中至少一个槽延伸至粘合剂层的至少一个边界。微结构化表面包括永久性微结构化表面,使得压敏粘合剂层的表面中的槽允许传输流体。以上详细描述了适用于粘合剂构造中的各种粘合剂制品。

[0136] 在一些实施方案中,粘合剂构造还可包括位于粘合剂制品与包括哺乳动物皮肤的表面之间的制品。合适的制品的示例包括管材、传感器、药物递送装置等等。在这些实施方案中,本公开的粘合剂制品用作胶带以保持制品与皮肤接触。

[0137] 本文还公开了在上述粘合剂构造的形成中适合作为前体的多层粘合剂制品。多层粘合剂制品包括至少:具有至少一个结构化表面的剥离衬垫、粘合剂层和基底。多层制品包括上述制品,以及其中基底包括多层基底的制品。粘合剂层具有第一主表面和第二主表面,其中粘合剂层的第一主表面与剥离衬垫的至少一个结构化剥离表面接触,并且粘合剂层的第二主表面与基底接触。基底具有第一主表面和第二主表面,其中粘合剂层与基底的第一主表面接触。基底可以是单层基底或多层基底。多种基底适用于本公开的制品。在许多实施方案中,基底包括适用于医疗制品中的基底。合适的基底的示例包括背衬,该背衬包括:聚合物膜、织物、非织造物、泡沫、纸材或网片;剥离衬垫;或装置。上文已描述了这些基底中的每一基底。在一些实施方案中,基底是可包括这些元件的组合的多层基底。例如,基底可包括背衬层,该背衬层具有第一主表面和第二主表面,其中背衬层的第一主表面与粘合剂层接触。如上所述,背衬层的第二主表面可以是在其表面上具有凸起的表面,以允许与另外的

基底或制品的机械相互作用,或者背衬的第二主表面可以与第二粘合剂层接触。第二粘合剂层可以与制品的粘合剂层相同,或者其可为不同的。在一些实施方案中,第二粘合剂层被剥离衬垫覆盖。如上所述,可将粘合剂制品附接至哺乳动物皮肤,并且可将传感器、装置或其他医疗制品附接至基底的表面上的凸起。如果第二表面具有设置在其上的由剥离衬垫覆盖的粘合剂层,则可将剥离衬垫从第二粘合剂层去除,并且可附接传感器、装置或其他医疗制品。以此方式,可按需要装配可穿戴装置,而不是要求整个可穿戴制品为预制的。因此,多层粘合剂制品可单独供应并按需要装配。例如,如果期望将传感器附接至患者,则不需要具有预制的可穿戴传感器制品,而是可具有本公开的多层粘合剂制品和单独的传感器。可将本公开的多层粘合剂制品附接至患者,从第二粘合剂层去除剥离衬垫,并将传感器附接至第二粘合剂层。以此方式,各种传感器可与本公开的多层粘合剂制品一起使用。不是必须制备具有每种类型的传感器的各种粘合剂制品,而是可使用具有各种不同传感器的本公开的单一类型的多层粘合剂制品。

[0138] 通过参考附图可更全面地理解本公开的制品、构造和方法。图1示出了制品10。制品10包括基层12、粘合剂层20和剥离衬垫30。基层12具有与粘合剂层20接触的第一主表面16,以及第二主表面14。粘合剂层20具有第一主表面24和第二主表面22,该第二主表面与基层12接触。粘合剂层20的第一主表面24与剥离衬垫30接触。剥离衬垫30具有第一主表面34和第二主表面32,并且第二主表面32与粘合剂层的第一主表面24接触。剥离衬垫30的第二主表面32包括凸起36,其中凸起36形成粘合剂层20的第二主表面24中的槽26。在图1中,凸起36被示出为具有四方锥体形状,然而如上所述,多种形状是合适的。在图1中所示的实施方案中,示出了具有混乱非连续结构的剥离衬垫。因此,剥离衬垫30的凸起36的图案被示出为非规则的,然而如上所述,规则图案或凸起也是合适的。

[0139] 图2示出了图1的制品,其中剥离衬垫30已被去除以暴露结构化粘合剂表面。图2示出了基层12,该基层具有与粘合剂层20接触的第一主表面16,以及第二主表面14。粘合剂层20具有与基层12接触的第二主表面22。粘合剂层20具有带有微槽26的第一主表面24。如上所述,粘合剂层20是压敏粘合剂或凝胶粘合剂层,并且微槽26包括永久性微结构特征,意味着微槽不会自发地塌缩。

[0140] 图3至图6示出了图2的制品的顶部侧视图,从而向下观察暴露的粘合剂表面。粘合剂表面示出了设置在非结构化粘合剂区域28中的微槽26。这些微结构化表面可通过着陆区域(非结构化粘合剂区域28)与沟槽区域(微槽26)的比率来描述。图3提供了以大约82%的着陆区域/沟槽区域之比布置的槽,而在图4中示出了着陆区域/沟槽区域之比为约53%的具有较厚槽的相同构型。相似地,图5的槽26的示例性图案具有约91%的着陆区域/沟槽区域之比,而在图6中示出了着陆区域/沟槽区域之比为大约78%的具有较厚槽的相同构型。

[0141] 图7示出了本公开的粘合剂构造。这些构造通过将制品(诸如图2中所示的制品)附接至基底(通常是包括哺乳动物皮肤的基底)来制备。在图7中,基底40具有表面42,包括粘合剂层20和基层12的粘合剂制品附接至该表面。粘合剂层20具有作为粘合剂层中的永久性特征的微槽26。

[0142] 图8示出了本公开的另一种粘合剂构造。在图8中,基底40(通常是哺乳动物皮肤)具有表面42,包括粘合剂层20和基层12的粘合剂制品附接至该表面。粘合剂层20具有作为粘合剂层中的永久性特征的微槽26。基底12具有带凸起18的表面14。

[0143] 图9示出了本公开的另一种粘合剂构造。在图9中,基底40(通常是哺乳动物皮肤)具有表面42,包括粘合剂层20和基底层12的粘合剂制品附接至该表面。粘合剂层20具有作为粘合剂层中的永久性特征的微槽26。基底12具有表面14,该表面上设置有粘合剂层50。剥离衬垫60附接至粘合剂层50的表面52。

[0144] 图10示出了本公开的另一种粘合剂构造。在图10中,基底40(通常是哺乳动物皮肤)具有表面42,包括粘合剂层20和基底层12的粘合剂制品附接至该表面。粘合剂层20具有作为粘合剂层中的永久性特征的微槽26。基底12具有表面14,该表面上设置有粘合剂层50。制品70附接至粘合剂层50的表面52处。制品70可为上述制品中的任一制品,诸如基底、传感器、管材等等。

[0145] 本公开包括以下实施方案。这些实施方案中有从附接至哺乳动物皮肤的粘合剂制品提供流体传输的方法。实施方案1包括一种从附接至哺乳动物皮肤的粘合剂制品提供流体传输的方法,该方法包括:提供粘合剂制品,该粘合剂制品包括:基底,该基底具有第一主表面和第二主表面;以及粘合剂层,该粘合剂层具有第一主表面和第二主表面,其中该粘合剂层的第二主表面与该基底的第一主表面接触,并且其中该粘合剂层的第一主表面包括微结构化表面,该微结构化表面包括槽,其中至少一个槽延伸至该粘合剂层的至少一个边界,其中该粘合剂层包含压敏粘合剂或凝胶粘合剂,并且其中该微结构化表面包括永久性微结构化表面;将该粘合剂制品的该微结构化表面附接至哺乳动物皮肤,其中该微结构化表面的槽允许传输流体。

[0146] 实施方案2是根据实施方案1所述的方法,其中该粘合剂包括(甲基)丙烯酸酯压敏粘合剂、基于硅氧烷的压敏粘合剂或嵌段共聚物压敏粘合剂。

[0147] 实施方案3是根据实施方案2所述的方法,其中该嵌段共聚物包括聚氨酯嵌段共聚物、聚脲嵌段共聚物或基于烃的嵌段共聚物。

[0148] 实施方案4是根据实施方案1至3中任一项所述的粘合剂制品,其中该粘合剂为交联的压敏粘合剂或凝胶粘合剂。

[0149] 实施方案5是根据实施方案1至4中任一项所述的方法,其中该基底包括聚合物膜、织物、非织造物、泡沫、纸材、网片、剥离衬垫或装置。

[0150] 实施方案6是根据实施方案5所述的方法,其中该基底包括聚合物膜基底,该聚合物膜基底包含聚酯、聚氨酯、聚烯烃、聚(甲基)丙烯酸酯或它们的组合物。

[0151] 实施方案7是根据实施方案1至6中任一项所述的方法,其中该流体包括水性流体或蒸气。

[0152] 实施方案8是根据实施方案1至7中任一项所述的方法,其中该流体包括生物流体。

[0153] 实施方案9是根据实施方案8所述的方法,其中该生物流体包括血液、汗液或伤口渗出物。

[0154] 实施方案10是根据实施方案1至9中任一项所述的方法,其中流体传输为辅助流体传输。

[0155] 实施方案11是根据实施方案10所述的方法,其中通过施加真空或通过使用芯吸材料层来辅助流体传输。

[0156] 实施方案12是根据实施方案1至11中任一项所述的方法,其中该压敏粘合剂还包含添加剂,所述添加剂选自增粘剂、增塑剂、填料、抗微生物剂或它们的组合物。

[0157] 实施方案13是根据实施方案1至12中任一项所述的方法,其中该永久性微结构化表面包括不规则的槽阵列。

[0158] 还公开了粘合剂构造。实施方案14是一种粘合剂构造,该粘合剂构造包括:包括哺乳动物皮肤的表面;以及粘合剂制品,该粘合剂制品与包括哺乳动物皮肤的表面接触,该粘合剂制品包括:基底,该基底具有第一主表面和第二主表面;以及粘合剂层,该粘合剂层具有第一主表面和第二主表面,其中该粘合剂层的第二主表面与基底的第一主表面接触,并且其中该粘合剂层的第一主表面包括微结构化表面,该微结构化表面包括槽,其中至少一个槽延伸至该粘合剂层的至少一个边界,其中该微结构化表面包括永久性微结构化表面,使得该粘合剂层的该表面中的槽允许传输流体。

[0159] 实施方案15是根据实施方案14所述的粘合剂构造,其中该粘合剂包括(甲基)丙烯酸酯压敏粘合剂、基于硅氧烷的压敏粘合剂或嵌段共聚物压敏粘合剂。

[0160] 实施方案16是根据实施方案15所述的粘合剂构造,其中该嵌段共聚物包括聚氨酯嵌段共聚物、聚脲嵌段共聚物或基于烃的嵌段共聚物。

[0161] 实施方案17是根据实施方案14至16中任一项所述的粘合剂构造,其中该粘合剂包括交联的压敏粘合剂或凝胶粘合剂。

[0162] 实施方案18是根据实施方案14至17中任一项所述的粘合剂构造,其中该基底包括聚合物膜、织物、非织造物、泡沫、纸材、网片、剥离衬垫或装置。

[0163] 实施方案19是根据实施方案18所述的粘合剂构造,其中该基底包括聚合物膜基底,该聚合物膜基底包含聚酯、聚氨酯、聚烯烃、聚(甲基)丙烯酸酯或它们的组合物。

[0164] 实施方案20是根据实施方案14至19中任一项所述的粘合剂构造,其中该基底的所述第二主表面包括微结构化表面,该微结构化表面包括凸起。

[0165] 实施方案21是根据实施方案14至20中任一项所述的粘合剂构造,其中该流体包括水性流体或蒸气。

[0166] 实施方案22是根据实施方案14至21中任一项所述的粘合剂构造,其中该流体包括生物流体。

[0167] 实施方案23是根据实施方案22所述的粘合剂构造,其中该生物流体包括血液、汗液或伤口渗出物。

[0168] 实施方案24是根据实施方案14至23中任一项所述的粘合剂构造,其中该压敏粘合剂还包含添加剂,所述添加剂选自增粘剂、增塑剂、填料、抗微生物剂或它们的组合物。

[0169] 实施方案25是根据实施方案14至24中任一项所述的粘合剂构造,其中该永久性微结构化表面包括不规则的槽阵列。

[0170] 还公开了多层粘合剂制品。实施方案26是一种多层粘合剂制品,该多层粘合剂制品包括:剥离衬垫,该剥离衬垫包括至少一个结构化剥离表面;粘合剂层,该粘合剂层具有第一主表面和第二主表面,其中该粘合剂层的第一主表面与该剥离衬垫的至少一个结构化剥离表面接触;以及基底,该基底具有第一主表面和第二主表面,其中该粘合剂层的第二主表面与该基底的第一主表面接触,其中该基底包括装置、传感器或多层基底,并且其中该粘合剂层的第一主表面包括微结构化表面,该微结构化表面包括槽,其中至少一个槽延伸至该粘合剂层的至少一个边界,其中该微结构化表面包括永久性微结构化表面,使得该粘合剂层的该表面中的槽允许传输流体。

[0171] 实施方案27是根据实施方案26所述的多层粘合剂制品,其中该粘合剂包括(甲基)丙烯酸酯压敏粘合剂、基于硅氧烷的压敏粘合剂或嵌段共聚物压敏粘合剂,其中该嵌段共聚物选自聚氨酯嵌段共聚物、聚脲嵌段共聚物或基于烃的嵌段共聚物。

[0172] 实施方案28是根据实施方案26至27中任一项所述的多层粘合剂制品,其中该粘合剂包括交联的压敏粘合剂或凝胶粘合剂。

[0173] 实施方案29是根据实施方案26至28中任一项所述的多层粘合剂制品,其中该多层基底包括制品,该制品包括:聚合物膜层、织物层、非织造物层层、泡沫层、纸材层或网片层;粘合剂层,该粘合剂层与该聚合物膜层、该织物层、该非织造物层、该泡沫层、该纸材层或该网片层接触;以及剥离衬垫,该剥离衬垫与粘合剂层接触。

[0174] 实施方案30是根据实施方案26至29中任一项所述的多层粘合剂制品,其中该粘合剂还包含添加剂,所述添加剂选自增粘剂、增塑剂、填料、抗微生物剂或它们的组合物。

[0175] 实施方案31是根据实施方案26至30中任一项所述的多层粘合剂制品,其中该永久性微结构化表面包括不规则的槽阵列。

[0176] 实施例

[0177] 虽然通过以下实施例进一步说明了本公开的目的和优点,但在这些实施例中列举的具体材料及其量以及其他的条件和细节不应当理解为是对本公开的不当限制。这些实施例仅为了进行示意性的说明,并非意在限制权利要求书的范围。除非另外指明,否则实施例以及说明书的余下部分中的所有份数、百分数、比率等均按重量计。除非另外指明,否则所使用的溶剂和其他试剂都获自密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇化学公司(Sigma-Aldrich Chemical Company, St. Louis, Missouri)。

[0178] 材料

参考	说明和供应商
T1	TEGADERM, 美国明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Company, St. Paul, MN)
G1	G32801-5 白色乙烯基图形膜, 明尼苏达州圣保罗的3M公司
F1	浇铸的不透明白色聚乙烯膜, 厚度为51微米
IOA	丙烯酸异辛酯
AA	丙烯酸
[0179] Si-Mac	硅氧烷大分子单体, 如下面制备例部分中所述制备
ABP	可共聚的光引发剂4-丙烯氧基二苯甲酮, 根据美国专利号4,737,559(Kellen等人)制备。
IOTG	链转移剂, 巯基乙酸异辛酯, 可从密歇根州米德兰的陶氏化学公司(Dow Chemical, Midland, MI)商购获得。
引发剂-1	自由基热引发剂, 可作为“VAZO 52”从特拉华州威尔明顿的杜邦公司(duPont, Wilmington, DE)商购获得。

[0180] 方法

[0181] 皮肤水分测量

[0182] 使用“New Spa”牌皮肤水分分析仪SK-III(佛罗里达州塔拉哈西东南美容有限公司(Southeast Aesthetic LTD, Co., Tallahassee, FL))进行皮肤水分测量。首先用薄纸将皮肤拍干,然后使皮肤进一步干燥一分钟,之后进行第一次测量。这使表面水分蒸发,此可

影响阻抗测量。

[0183] 在30秒的过程中,在已施加样本的皮肤区域上的不同位置进行五次测量。通过将皮肤水分分析仪末端上的电极压抵皮肤来进行测量。装置的传感器的弹簧加载构造确保了针对每次读数施加一致的压力。将靠近已施加样本的位置处的皮肤用作阻抗测量的对照。

[0184] 180°剥离粘附力强度

[0185] 以如下方式测量剥离粘附力强度,该方式通常遵循ASTM D3330-90中所述的程序。剥离粘附力强度在72°F (22°C) 和50%相对湿度(RH)下使用Zwick Z005型张力测试仪(佐治亚州肯尼索的兹韦克美国公司(Zwick USA,Kennesaw,GA))测量。将测量为1英寸(2.54厘米)宽乘大约5英寸(12.7厘米)长的胶带试样施加到预清洁的平坦的刚性基底(不锈钢(SS)、聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)或聚氯乙烯(PVC))。通过用溶剂(甲基乙基酮或庚烷)和干净的无绒纸巾擦拭一次来清洁基底,然后在使用之前允许其风干。SS基底为0.052英寸(1.31毫米)厚,PP和PE基底为0.188英寸(4.76毫米)厚,并且PVC基底为0.0625英寸(1.59毫米)厚。为了将胶带试样施加到基底上,使用机械辊机或手动操作4.5磅(大约2千克)硬橡胶辊以确保与基底表面紧密接触。手动操作辊以大约2英寸(50毫米)/秒的速率使用,没有另外的力。机械辊机使用120英寸/分钟(305cm/min)的设定。在制备后立即对测试试样进行测试(即,即时保压时间,报告为“瞬时剥离”或T0),或者平衡(保压)报告的小时诸如在测试前在72°F (22°C) 和50%相对湿度下平衡24小时或72小时(分别报告为T24剥离或T72剥离)。将胶带测试试样的自由端附接到测力传感器设备,并且将试样取向成提供180°的剥离角度。将基底附接到仪器上的可移动台板。以12英寸(30.48厘米)/分钟的恒定速率进行剥离粘附力测试,并且平均剥离粘附力以盎司/英寸为单位记录。对五次测量的结果取平均值以提供报告的值。

[0186] 粘合剂的制备

[0187] SiMac的制备

[0188] 如美国专利4,693,935 (Mazurek) “Monomer C3b”中所述制备甲基丙烯酸酯封端的聚二甲基硅氧烷大分子单体(SiMac)。向配备机械搅拌器、冷凝器和隔膜并且用干燥氩气吹扫的火焰干燥的1升三颈烧瓶中加入D3 (1克)的庚烷(100毫升)稀释溶液,两者均是新鲜干燥的。加入5.5毫升BuLi溶液(1.7M己烷溶液,9.35mmol),在室温下该引发反应继续过夜。将198.7克(0.89摩尔)D3的THF (496.8g)溶液经由聚四氟乙烯(PTFE)管加入到反应烧瓶中,并且持续聚合8小时,同时将反应混合物保持在室温下。通过GC分析反应混合物来监测反应的进程。然后加入封端剂3-甲基丙烯酰氧基丙基二甲基氯硅烷(2.26g,10.3毫摩尔),搅拌反应混合物1小时,同时另外用超声波浴进行搅拌,超声波浴会使反应温度升高至约40°C。将所得的聚合物溶液在剧烈搅拌下倾注到过量的甲醇中。将分离的聚合物级分溶于乙醚,并用水洗涤。用硫酸镁干燥有机层,随后过滤有机层并蒸发。所得的聚合物不含有可检测量的低分子量材料,例如低聚硅氧烷。

[0189] 聚合

[0190] 使用美国专利公布号2011/0300296中实施例1至实施例4所提供的方法制备粘合剂。在配备316不锈钢测试罐的VSP2绝热反应设备(购自伊利诺伊州布尔里奇的Fauske and Associates公司(Fauske and Associates Inc,Burr Ridge Ill.))内,通过两步反应来进行聚合。将IOA、AA、上文制备的SiMac大分子单体和ABP以表1中所示的量置于VSP2反应容器

中。聚合混合物还包含引发剂-1和IOTG,并且聚合如美国专利公布号2011/0300296的实施例1至实施例4中所述进行。

[0191] 表1:粘合剂中使用的试剂(重量份)。

[0192]		IOA	AA	SiMac	ABP
	粘合剂组合物	85.5	7.0	7.5	0.3125

[0193] 将反应混合物从反应器中取出并以大约30%固体溶解于THF(四氢呋喃)中。聚合反应产物产生澄清的固体PSA,该固体PSA冷流直至其交联。

[0194] 具有沟槽状粘合剂的膜的制备

[0195] 通过接触模涂站用上述粘合剂以50微米的粘合剂厚度来热熔融涂布微结构化衬垫。随后用52-55mJ/cm²的UV剂量对粘合剂层进行UV固化,并且然后使用卷绕机层合至G1膜。

[0196] 实施例1

[0197] 从四种类型的经粘合剂涂覆的膜切割测量为约3.8cm×6.6cm(1.5英寸×3英寸)的测试样本。第一膜(T1)是可商购获得的TEGADERM。

[0198] 第二膜样本和第三膜样本均从涂覆有上文制备的微结构化粘合剂的G1膜切割,一个膜具有平行于膜的长轴延伸的沟槽状粘合剂槽,并且另一个膜具有垂直于膜的长轴延伸的沟槽状粘合剂槽。沟槽状粘合剂槽类似于图1和图2中大致示出的那些,并且特定微结构图案是751pi线性、80°侧壁、28微米深、85%基体的。

[0199] 将所有测试样本彼此接近地施加在人类测试受试者的右胫部上。在跑步机上跑5英里(8.06千米)之后两小时进行水分测量。紧接在根据皮肤水分测量中提供的程序进行皮肤水分测量之前去除测试样本。结果报告于表2中。

[0200] 表2:皮肤水分测量。

	对照 表皮	TEGADER M敷料	G1 乙烯基, 具有平行 于长轴的粘合剂沟槽	G1 乙烯基, 具有垂直于 长轴的粘合剂沟槽
	20.1	33.7	33.2	33.1
[0201]	20.1	37.7	33.2	33.4
	18.7	37.1	35.4	32.4
	19.6	37.1	30.4	31.4
	20.8	37.3	32.1	32.4
	平均值	19.9	36.6	32.9
				32.5

[0202] 由具有微结构化粘合剂的G1乙烯基膜覆盖的皮肤比由TEGADERM样本覆盖的皮肤更干燥。

[0203] 实施例2

[0204] 根据在Kallman等人于2018年4月4日提交的美国专利申请号62/652567“Chaotic Non-Continuous Structures Useful for Functional Adhesive Systems”的实施例1(平面面积与总表面积之比为85%)、实施例2(平面面积与总表面积之比为75%)和实施例4(平面面积与总表面积之比为55%)中描述的方法来制备在粘合剂中具有微结构化图案的另外经粘合剂涂覆的膜。基于实施例1的方法制备另外的膜,该膜的平面面积与总表面积之比为

65%。粘合剂为如上文在粘合剂制备中所述。粘合剂厚度是50微米并且膜背衬是F1。

[0205] 根据180°剥离粘附力强度中所述的方法,使用这些具有微结构化粘合剂的膜中的每一膜制备剥离试样。使用实施例1的涂覆有微结构化粘合剂的G1膜制备另外的剥离试样,其中微结构化沟槽经取向为平行于剥离测试的方向。使用BLENDERM医用胶带(明尼苏达州圣保罗的3M公司)制备剥离试样,并作为对比物进行测试。根据180°剥离粘附力强度测试剥离试样,并且所有样本的剥离测试结果呈现在表3中。

[0206] 表3:在时间零(T0,紧接在制备之后)以及在制备后24小时(hrs)和72小时时的180°剥离粘附力测试结果。

[0207]

	聚乙烯			聚丙烯			不锈钢			聚氯乙烯		
	T0	24 小 时	72 小 时	T0	24 小 时	72 小 时	T0	24 小 时	72 小 时	T0	24 小 时	72 小 时
55%	7.6	8.5	7.9	6.2	11.0	10.4	10.0	11.3	12.1	13.0	10.8	10.5
65%	4.7	7.6	6.1	7.6	10.9	11.4	10.1	15.1	13.7	9.6	12.6	11.6
75%	7.9	6.9	9.4	11.9	12.6	11.8	8.5	11.4	12.9	12.7	14.2	14.1
85%	5.9	9.7	7.6	9.0	13.7	12.5	12.6	13.3	13.7	13.0	14.4	13.0
实施例 1	9.4	6.2	9.6	10.8	13.3	11.8	6.1	13.9	13.1	14.7	14.2	13.4
BLENDERM	5.3	14.2	17.3	10.9	12.4	8.7	10.8	21.1	17.2	17.5	22.8	26.0

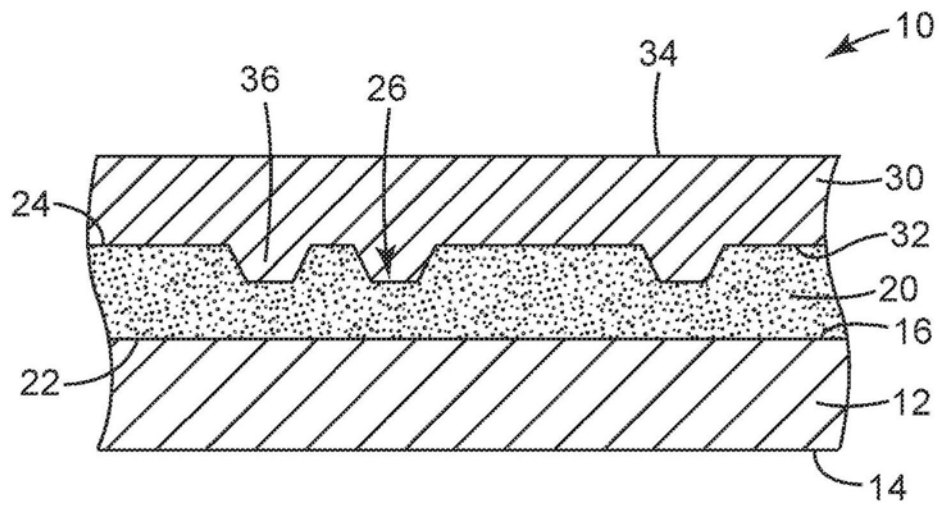


图1

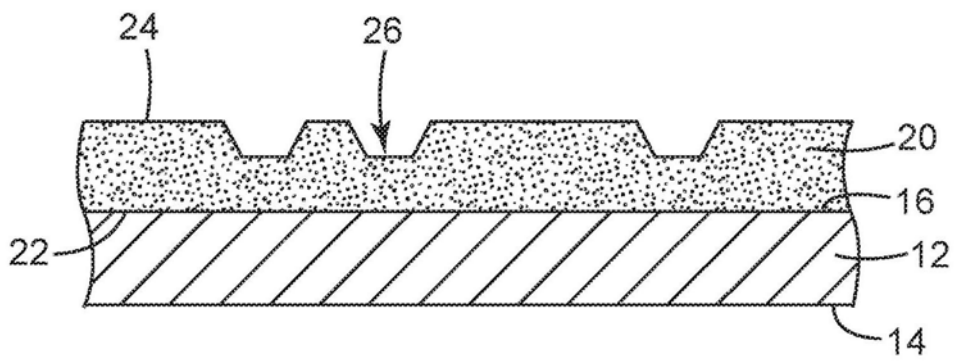


图2

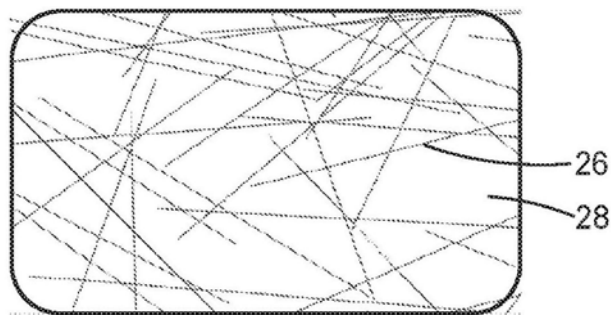


图3

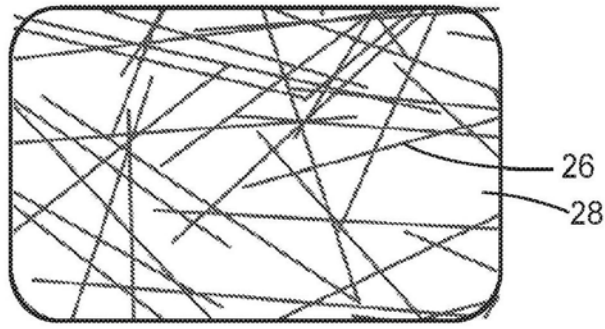


图4

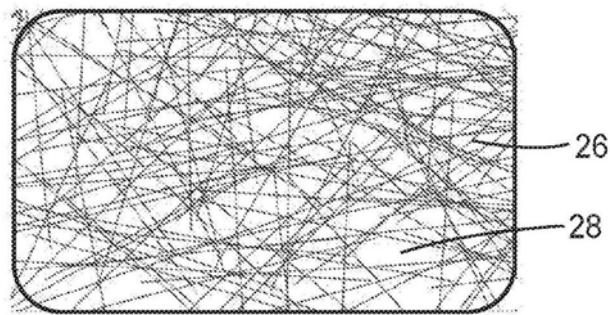


图5

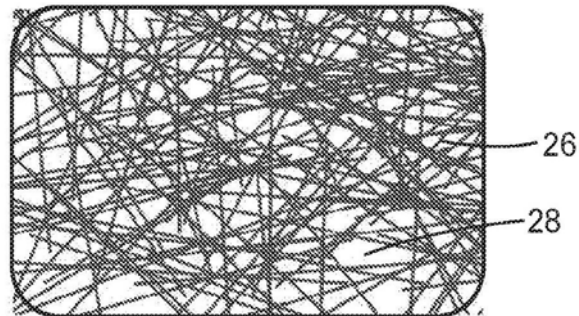


图6

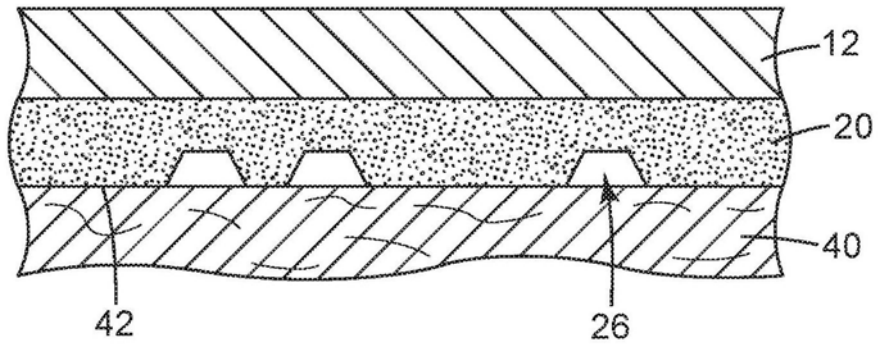


图7

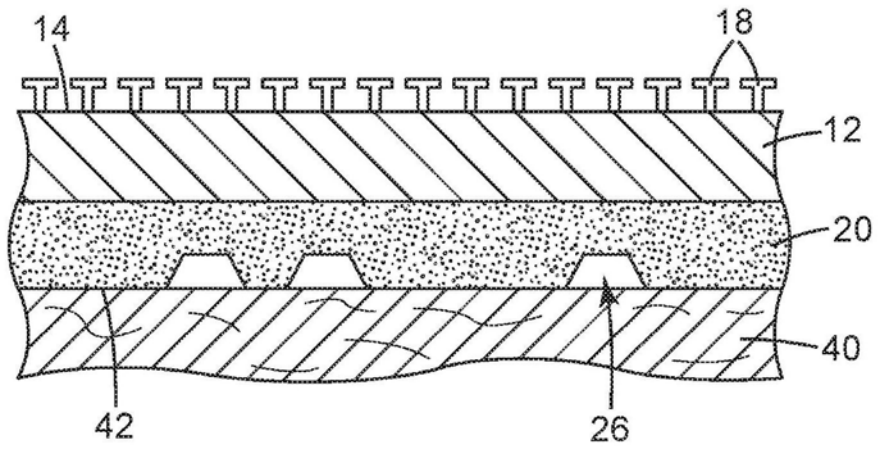


图8

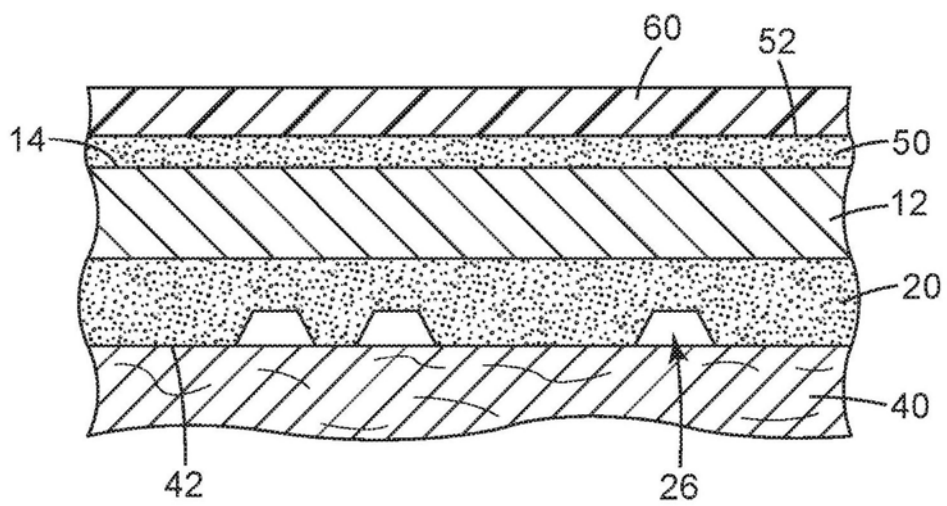


图9

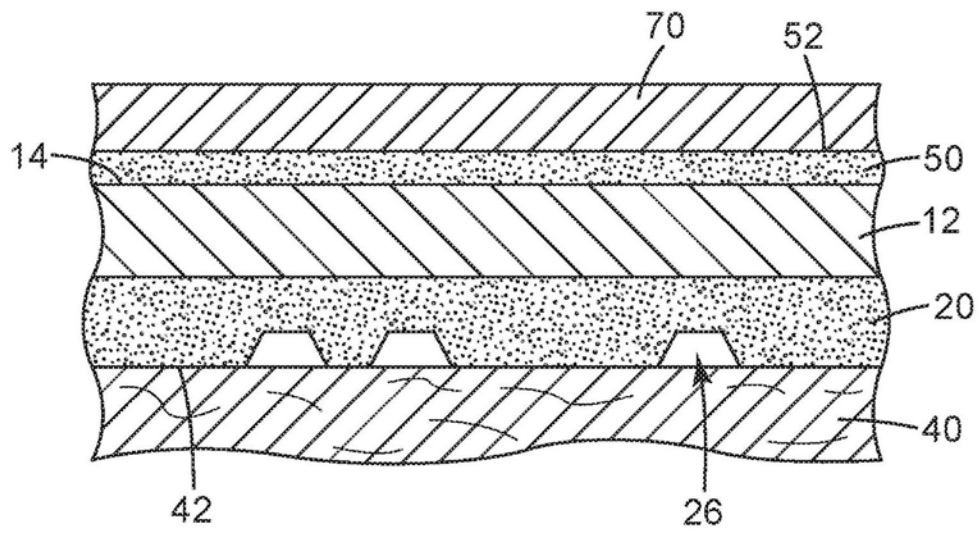


图10