



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106103613 B

(45)授权公告日 2019.07.09

(21)申请号 201580013025.8

(72)发明人 罗伯特·A·阿斯穆斯 李海承

(22)申请日 2015.03.02

朱东伟

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106103613 A

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限公司 11219

(43)申请公布日 2016.11.09

代理人 王潜 郭国清

(30)优先权数据

61/950,284 2014.03.10 US

(51)Int.Cl.

C09D 133/08(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.09.09

C08F 220/18(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2015/018261 2015.03.02

C08F 230/08(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/138175 EN 2015.09.17

C09D 143/04(2006.01)

C09J 4/06(2006.01)

C09J 133/08(2006.01)

C09J 143/04(2006.01)

审查员 乐文清

(73)专利权人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

权利要求书2页 说明书22页

(54)发明名称

共形涂料组合物

(57)摘要

本发明提供了一种包含结晶共聚物的共形涂料组合物，并且描述了其在阻隔涂料中的使用。

1. 一种共形涂料组合物，所述共形涂料组合物包含：

a) 丙烯酸酯共聚物，所述丙烯酸酯共聚物具有 $\geq 30^{\circ}\text{C}$ 的 T_m ，包含至少5重量%的具有侧链可结晶基团的单体的互聚的结晶单体单元；

b) 氰基丙烯酸酯单体，所述氰基丙烯酸酯单体相对于所述丙烯酸酯共聚物的重量的重量比为2:1至1:2；

c) 任选的氰基丙烯酸酯稳定剂；和

d) 具有 $4.9(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ – $12.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 的溶解度参数的挥发性溶剂；

其中基于100重量份的全部单体，所述共聚物包含：

1) 获自10重量份至90重量份的结晶单体的单体单元，所述结晶单体具有 $\geq 30^{\circ}\text{C}$ 的 T_m ，选自：

a) 至少20个碳原子的直链伯烷醇的(甲基)丙烯酸酯单体；

b) 至少24个碳原子的仲烷醇或单个支链的伯烷醇的(甲基)丙烯酸酯单体；

c) 至少24个碳原子的直链烯基酯；

d) 具有至少24个碳原子的直链烷基的芳烷基或芳烯基酯；

或

e) 具有至少16个碳原子的侧链烷基基团的(甲基)丙烯酸酯单体的结晶大分子单体；

2) 获自5重量份至50重量份的高 T_g 单体的单体单元，所述高 T_g 单体具有 $\geq 20^{\circ}\text{C}$ 的 T_g ；

3) 获自1重量份至60重量份的硅烷官能单体的单体单元；

4) 获自0重量份至10重量份的酸性官能单体的单体单元。

2. 根据权利要求1所述的共形涂料组合物，其中所述共聚物包含获自0.5重量份至5重量份的酸性官能单体的单体单元。

3. 根据权利要求1所述的共形涂料组合物，其中所述共聚物包含获自1重量份至50重量份的硅烷官能单体的单体单元。

4. 根据权利要求3所述的共形涂料组合物，其中所述硅烷官能单体为硅烷大分子单体。

5. 根据权利要求1所述的共形涂料组合物，所述共形涂料组合物包含相对于a)、b) 和c) 的至少40重量%的溶剂。

6. 根据权利要求1所述的共形涂料组合物，其中具有大于 30°C 的 T_m 的结晶单体选自：

a) 至少20个碳原子的直链伯烷醇的(甲基)丙烯酸酯单体；

b) 至少24个碳原子的仲烷醇或单个支链的伯烷醇的(甲基)丙烯酸酯单体；

c) 至少24个碳原子的直链烯基酯；

d) 具有至少24个碳原子的直链烷基的芳烷基或芳烯基酯；或

e) 具有至少16个碳原子的侧链烷基基团的(甲基)丙烯酸酯单体的结晶大分子单体。

7. 根据权利要求1所述的共形涂料组合物，所述共形涂料组合物包含具有下式的丙烯酸酯共聚物：

丙烯酸酯共聚物由以下通式表示：

$\sim [M^{xstal}]_v - [M^{\text{硅烷}}]_w - [M^{\text{酸}}]_x - [M^{\text{高}T_g}]_y \sim$ ，其中

$[M^{xstal}]_v$ 为10重量份至90重量份的结晶单体的单体单元，所述结晶单体具有 $\geq 30^{\circ}\text{C}$ 的 T_m ；

$[M^{\text{硅烷}}]_w$ 为0重量份至60重量份的硅烷官能单体的单体单元；

$[M^{\text{酸}}]_x$ 为0重量份至10重量份的酸性官能单体的单体单元，

$[M^{\text{高Tg}}]_y$ 为0重量份至50重量份的高T_g单体的单体单元，所述高T_g单体具有≥20℃的T_g。

8. 一种共形膜，所述共形膜包含干燥的根据权利要求1-7中的任一项所述的共形涂料组合物。

9. 一种多层制品，所述多层制品包括位于基底上的根据权利要求8所述的共形膜的层。

共形涂料组合物

技术领域

[0001] 本公开涉及包含结晶共聚物和溶剂的共形涂料组合物,以及由所述共形涂料组合物形成的涂料,所述涂料在医学应用中可用作阻挡膜。

背景技术

[0002] 阻隔产品用于保护具有失禁、皮肤闭塞、频繁洗涤、造口、尤其是回肠造口和结肠造口的患者的皮肤。来自体液的高水分和腐蚀性酶的存在可导致皮肤的毁灭性破坏,然后其可导致皮肤的真菌感染、剥露和糜烂。

[0003] 用于保护皮肤的常用产品为闭合阻隔糊剂。这些阻隔糊剂施用和清理起来麻烦。另外,糊剂干扰造瘘装置的固定。

[0004] 还开发了施涂并保护皮肤的液体成膜产品,诸如美国专利5,103,812和4,987,893中所公开。为增加耐久性的液体成膜产品,已使用氰基丙烯酸酯,诸如美国专利6,183,593和6,143,805中所公开。氰基丙烯酸酯非常快速地在皮肤之上形成膜,并且甚至是在潮湿的皮肤之上。因此,存在将两个皮肤表面粘附在一起的风险。美国专利7,641,893公开了用于施用到皮肤的共形绷带和涂料材料中的氰基丙烯酸酯,并且包括溶剂以限制含氰基丙烯酸酯的表面粘合在一起。然而,即使施用于皮肤的含氰基丙烯酸酯的组合物具有这些优点,含氰基丙烯酸酯的涂料也是易碎的并且在皮肤上不良好地挠曲。

发明内容

[0005] 本发明所公开的共形涂料提供可用于保护和修复表面诸如皮肤和黏膜的高度耐用且有回弹力的膜。共形涂料组合物包含结晶共聚物、溶剂和任选的止血剂诸如氰基丙烯酸酯。在一些实施方案中,涂料组合物包含丙烯酸酯共聚物,该丙烯酸酯共聚物具有至少5重量%的结晶共聚单体,该结晶共聚单体具有 $\geq 30^{\circ}\text{C}$ 的 T_m ,其包含具有侧链结晶基团的单体的互聚单体单元:

[0006] 在一个实施方案中,共形涂料组合物包含结晶共聚物和溶剂,其干燥后提供共形涂料。如本文所用,“结晶共聚物”意指具有结晶或可结晶单体单元的共聚物,如本文所详述。

[0007] 当作为涂层形成时,由挥发性溶剂和弹性体构成的涂料组合物可用于保护或处理皮肤、指/趾甲、组织、器官和黏膜,例如出血创伤、手术部位、皮肤溃疡、割伤、磨损、切口、唇疱疹、水疱、皮疹、磨损的牙龈和其他口腔表面、痔疮和磨损的身体区域、以及其他黏膜切口和伤口。涂料还可用作外科胶水。由共形涂料组合物形成的涂料包含溶剂型弹性体或弹性体的分散体。

[0008] “烷基”意指直链或支链、环状或无环的饱和单价烃基,例如甲基、乙基、1-丙基、2-丙基、戊基、十二烷基等等。

[0009] “亚烷基”意指直链或支链的二价饱和烃基,例如,亚甲基、乙烯基、丙烯基、2-甲基丙烯基、次戊基、己烯基、十二烯基等等。

- [0010] “烯基”意指直链或支链的单价不饱和烃基,其具有3至约12个碳原子。
- [0011] “芳基”意指单价芳族基团,诸如苯基、萘基等等。
- [0012] “亚芳基”意指多价芳族基团,诸如亚苯基、亚萘基等等。
- [0013] “亚芳烷基”意指芳基基团附接到亚烷基的以上所定义的基团,例如苄基、1-萘乙基等等。
- [0014] “亚烷芳基”意指具有的烷基基团附接到亚芳基的以上所定义的基团。
- [0015] 如本文所用,“(杂)烃基”包括烃基烷基和芳基基团,和杂烃基杂烷基和杂芳基基团,后者包含一个或多个悬链(链中)杂原子诸如醚或氨基基团。杂烃基可任选地包含一种或多种悬链(链中)官能团,所述官能团包括酯、酰胺、脲、氨基甲酸酯和碳酸酯官能团。除非另有说明,否则非聚合的(杂)烃基基团通常包含1至60个碳原子。除了以上对于“烷基”、“杂烷基”、“芳基”和“杂芳基”所述的那些外,如本文使用的这类杂烃基的一些实施例还包括但不限于甲氧基、乙氧基、丙氧基、4-二苯基氨基丁基、2-(2'-苯氧基乙氧基)乙基、3,6-二氧杂庚基、3,6-二氧杂己基-6-苯基。

具体实施方式

[0016] 共形组合物包含结晶共聚物,该结晶共聚物由包含具有 $\geq 20^{\circ}\text{C}$ 、优选 $\geq 25^{\circ}\text{C}$ 的 T_m 的结晶单体的单体获得,并且包含具有可结晶的侧基“结晶单体”的单体单元、任选的高 T_g 单体、任选的硅烷官能单体以及任选的酸性官能单体。

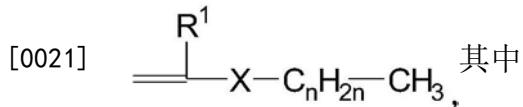
[0017] 所谓“结晶”意指单体表现出 $\geq 30^{\circ}\text{C}$ 的结晶熔点,组合物的结晶熔点采用差示扫描量热法(DSC)测量,并且该共聚物优选地具有 $\geq 20^{\circ}\text{C}$ 的 T_m 。将所观察到的吸热的峰值温度作为结晶熔点。结晶相包括多重晶格,其中共聚物采取这样的构象,其中结晶单体的相邻化学部分中存在高度有序的结构。晶格内的堆积布置(短序取向)在其化学和几何方面是高度规则的。一般来讲,单体本身将具有大于 30°C 的 T_m ,然而一旦掺入到共聚物中, T_m 可以降低,但是共聚物优选地表现出大于 20°C 的 T_m 。

[0018] 可能很难看到较低或较弱的结晶区域,其可以通过DSC显示。结晶mp还受到聚合物干燥条件以及退火后条件的影响。单体单元连同聚合物链的交替构型也将影响结晶mp。结晶单体的短链嵌段将改善结晶单元的形成。

[0019] 结晶单体或共聚物可以处于“半结晶态”,其中在 20°C 或 20°C 以上,聚合物链的长链段(或单体单元的可结晶的侧基)显示为非晶态和结晶态或晶相。非晶相被认为是聚合物链的无规缠结堆积。非晶聚合物的X-射线衍射图为漫射晕,该漫射晕表明聚合物结构无有序性。非晶聚合物在玻璃化转变温度下显示出软化行为,但非真正的熔化行为或一级相变。处于半结晶态的材料显示出特征熔点,在此特征熔点以上时晶格变得无序并快速失去其同一性。这种“半结晶”材料的X-射线衍射图案通常通过同心环或对称的点阵列分辨出来,这些是结晶秩序性质的表征。因此在本文中,“结晶”组分涵盖半结晶材料。结晶共聚物包括至少一种结晶的单体,该单体表现出大于 30°C 的 T_m 。这种结晶性可以通过组分中(例如,当组分是聚合物时,在组分的主链(即主要链)或侧取代基(即侧链)上)存在的可结晶部分的聚集来提供,可以通过众所周知的晶体学、量热或动态/机械方法进行确定。为了本发明的目的,该单体组分优选地为共聚物赋予了通过实验测量(例如通过DSC)为大于约 30°C 的至少一个熔化温度(T_m)。优选地,该组分为共聚物体系赋予了约 $30\text{--}100^{\circ}\text{C}$ 的 T_m 。如果在结晶组分

中使用多于一种结晶材料，则可以观察到多于一个明显的熔点。尽管观察到不同熔点是优选的，但它并非必需的，因为足以通过提高聚合物的模量而提供改善的聚合物伸长率以及更低的粘性的少量结晶强化可能由于设备的灵敏度而观察不到，

[0020] 共聚物包含单体单元， $[M^{xstal}]$ 具有可结晶的侧基，该侧基具有式：



[0022] R^1 为氢或 (C_1-C_4) 烷基基团，

[0023] X 为 $-CH_2-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、 $-C(O)-NH-$ 、 $-HN-C(O)-$ 、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $O-C(O)-NH-$ 、 $-HN-C(O)-O-$ 、 $-HN-C(O)-NH-$ 、 $-SiO(CH_3)_2-$ 或 $-Si(CH_3)_2-$ ，并且 n 足够大以提供足够的侧链长度并共形以形成包含结晶域或结晶区的聚合物。结晶单体优选地赋予共聚物高于 $20^\circ C$ 的至少一个明显的结晶熔点。一般来讲， $n \geq 18$ 。

[0024] 在一个实施方案中，可结晶的单体可以选自含有 18 个碳原子、优选地 20–30 个碳原子的直链伯烷醇的(甲基)丙烯酸酯单体。优选地，可结晶的侧链烷基具有少于 40 个碳原子。

[0025] 在另一个实施方案中，可结晶的单体可以选自具有至少 18 个碳原子的直链、非支化烷基或亚烷基链段的仲醇或支链烷醇的(甲基)丙烯酸酯单体。

[0026] 在另一个实施方案中，可结晶的单体可选自具有至少 18 个碳原子的直链、非支化饱和烷基或亚烷基链段的烯基酯。优选地，烯基酯具有至少 24 个碳原子。

[0027] 在另一个实施方案中，可结晶的单体可选自具有至少 18 个碳原子的直链、非支化饱和烷基或亚烷基链段的芳烷基或芳烯基酯。优选地，芳烷基酯或芳烯基酯具有至少 24 个碳原子。

[0028] 在另一个实施方案中，可结晶的单体可选自至少 16 个碳原子的(甲基)丙烯酸酯单体的结晶大分子单体。

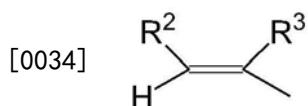
[0029] 结晶大分子单体为具有聚合型基团的聚合物材料。大分子单体由通式 $X-(Y)_n-Z$ 表示，其中

[0030] X 为可聚合的乙烯基或丙烯酸酯基团；

[0031] Y 为二价连接基团，其中 n 可为 0 或 1；并且

[0032] Z 为单价聚合物部分，其具有 $\geq 30^\circ C$ 的 T_m 和处于约 2,000 至 30,000 范围内的重均分子量，并且在共聚条件下基本上不反应。

[0033] 可用于本发明的优选大分子单体还可限定为具有以下通式所示的 X 基团：



[0035] 其中 R^2 为氢原子或 $COOR^3$ 基团并且 R^3 为氢原子或 C_1-C_4 烷基基团。

[0036] 可用于制备根据本发明所述的组合物的优选 C 大分子单体包括 Z 基团，该 Z 基团具有通式 $-(CH_2CH_2)_m-R^3$ ，其中 m 为 20 至 500 的整数，并且 R^3 为低级烷基基团。

[0037] 结晶大分子单体为官能化封端的聚合物，其具有单个可聚合的官能团并且有时被称作“半远螯”聚合物。(Vol. 27 “Functionally Terminal Polymers via Anionic Methods” D.N. Schultz et al, pages 427–440, Anionic Polymerization, American Chemical Society [1981].) (第 27 卷“通过阴离子的官能化封端的聚合物”，D.N. Schultz 等

人,第427-440页,阴离子聚合反应,美国化学学会[1981]。)此类大分子单体是已知的并且可以通过Milkovich等人所公开的方法进行制备,如美国专利3,786,116和3,842,059所述,其公开的用于制备乙烯基封端的大分子单体的说明书内容以引用方式并入本文。如上述专利文献所公开,通过可聚合单体的阴离子聚合反应形成活性聚合物来制备乙烯基封端的大分子单体。此类可聚合单体包括那些具有烯属基团的单体,诸如包含乙烯基的化合物。通过在不参与或不妨碍聚合反应过程的惰性有机稀释剂存在的条件下,使单体与碱金属烃或醇盐接触来方便地制备活性聚合物。易于进行阴离子聚合反应的单体已经广为人知。

[0038] 优选的结晶聚合物材料为丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯聚合物,其衍生自非叔高级烷基醇的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。这些醇类的烷基基团含有至少约18个、优选约24-36个碳原子。因此,本发明的优选结晶聚合物材料包括聚(丙烯酸十二烷基酯)、聚(丙烯酸异十三烷基酯)、聚(丙烯酸正十四烷基酯)、聚(丙烯酸正十六烷基酯)、聚(甲基丙烯酸正十六烷基酯)、聚(丙烯酸正十八烷基酯)、聚(丙烯酸二十二烷基酯)、聚(丙烯酸二十烷基酯)、以及它们的混合物。其中,聚(丙烯酸正十八烷基酯)、聚(丙烯酸二十二烷基酯)、以及它们的混合物或共聚物是优选的。根据DSC所确定的,聚(丙烯酸十八烷基酯)具有处于约42°C至约49°C范围内的熔点以及约77焦耳/克的熔化焓,并且聚(丙烯酸二十二烷基酯)具有处于约62°C至约72°C范围内的熔点以及约105焦耳/克的熔化焓。这些结晶聚合物是特别优选的,因为它们在有机溶剂中的溶解度接近或高于其相应的熔化温度。这有利于形成不同于共聚物组分的连续结晶组分。

[0039] 另外优选的是侧链结晶聚合物材料,该侧链结晶聚合物材料衍生自高级 α -烯烃单体,诸如聚(1-癸烯)、聚(1-十二碳烯)、聚(1-十四烯)和聚(1-十六碳烯),以及高级乙烯基酯,诸如十四酸乙烯酯、十六酸乙烯酯和十八酸乙烯酯。

[0040] 相对于100份的全部单体,结晶单体可以占制备结晶共聚物的单体混合物的5-90重量份。当使用包含小于5重量%的结晶单体的单体混合物时,所得的聚合物具有不充分的结晶度。当单体混合物包括大于90重量%的结晶单体时,共聚物往往易碎。因此,根据用途不同,所用的聚合物优选地由包含非晶单体以及结晶单体的单体混合物制得。相对于100重量份的全部单体,单体起始物料的结晶单体含量为10-90重量份并且更优选地30-80重量份。

[0041] 结晶共聚物任选地包含硅烷单体[M^{硅烷}],其包括具有下式的那些:

[0042] A-R⁸-[Si-(R⁹)₃]_q

[0043] 其中:

[0044] A为烯键式不饱和聚合性基团,包括乙烯基、烯丙基、乙烯氧基、烯丙氧基和(甲基)丙烯酰基,优选(甲基)丙烯酸酯;

[0045] R⁸为共价键或二价(杂)烃基基团,q为至少1,优选地大于1,更优选地为3;

[0046] R⁹为单价烷基、芳基或三烷基硅氧基基团,q为1、2或3,优选地为1。

[0047] 在一个实施方案中,R⁸为约1至20个碳原子的二价或多价烃桥接基团,包括亚烷基和亚芳基以及它们的组合,任选地在主链中包括1至5个选自由-O-、-C(0)-、-S-、-SO₂-和-NR¹-基团(以及它们的组合,诸如-C(0)-O-)组成的组的部分,其中R¹为氢或C₁-C₄烷基基团。优选地,R⁸为二价亚烷基。

[0048] 可用的硅烷单体包括例如3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲基硅烷、3-丙烯酰氧基丙

基三甲基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三乙基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三乙基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基甲基二甲基硅烷、3-(丙烯酰氧基丙基)甲基二甲基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基二甲基乙基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基二乙基乙基硅烷、乙烯基二甲基乙基硅烷、乙烯基甲基二乙基硅烷、乙烯基三乙基硅烷、乙烯基三异丙基基硅烷、乙烯基三甲基硅烷、乙烯基三苯基硅烷、乙烯基三叔丁基硅烷、乙烯基三异丁基硅烷、乙烯基三异丙烯基硅烷、乙烯基三(2-甲基乙基)硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基-三-三甲基硅基硅烷以及它们的混合物。

[0049] 在其他可用的实施方案中，硅烷官能单体可选自硅烷官能大分子单体，诸如US 2007/0054133 (Sherman等人) 和US 2013/0224373 (Jariwala等人) 所公开的那些，它们以引用方式并入本文。硅烷大分子单体的制备和之后与乙烯基单体的共聚反应已在Y. Yamashita等人发表的几篇论文Polymer J. 14, 913 (1982) (聚合物期刊, 第14卷, 第913页, 1982年); ACS Polymer Preprints 25 (1), 245 (1984) (美国化学会聚合物预印本, 第25卷第1期, 第245页, 1984年); Makromol. Chem. 185, 9 (1984) (高分子化学, 第185页, 第9卷, 1984年) 以及U.S. 3,786,116和3,842,059 (Milkovich等人) 中有所描述。该大分子单体制备方法涉及六甲基环三硅氧烷单体的阴离子聚合，以形成分子量受控的活性聚合物，并且由含有可聚合乙烯基的氯硅烷化合物实现终止。单官能硅氧烷大分子单体与乙烯基单体(诸如甲基丙烯酸甲酯或苯乙烯)的自由基共聚反应提供规整结构的硅氧烷接枝共聚物，即，可控长度和数量的接枝硅氧烷分支。此类大分子单体包括聚(3-甲基丙烯酰氧基丙基三(三甲基硅氧基)硅烷(TRIS)-co-甲基丙烯酸甲酯-co-丙烯酸异辛酯)。

[0050] 相对于100重量份的全部单体，任选的硅烷单体[M^{硅烷}]以0重量份至60重量份、优选1重量份至50重量份的量使用。使用此类任选的硅烷单体以提高在硅氧烷溶剂中的溶解度，但是降低所得的共聚物的T_g。

[0051] 该聚合物还可包含酸性官能单体[M^酸]，其中酸官能团可以是酸本身，诸如羧酸，或者一部分可以是酸的盐，诸如碱金属羧酸盐。可用的酸性官能单体包括但不限于选自烯键式不饱和羧酸、烯键式不饱和磺酸、烯键式不饱和膦酸以及它们的混合物的那些。此类化合物的实施例包括选自丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、富马酸、巴豆酸、柠檬酸、马来酸、油酸、(甲基)丙烯酸β-羧乙酯、甲基丙烯酸-2-磺乙酯、苯乙烯磺酸、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸、乙烯基膦酸以及它们的混合物的那些。

[0052] 少量酸性官能单体存在于共聚物中可通过离子交联(氢键合)增强物理完整性和弹性，并由于羧酸的酸性而提高氰基丙烯酸酯的稳定性。

[0053] 出于其可获得性的原因，酸官能化共聚物的酸性官能单体通常选自烯键式不饱和羧酸，即(甲基)丙烯酸。当期望更强的酸时，酸性单体包括烯键式不饱和磺酸和烯键式不饱和膦酸。基于100重量份的共聚物的全部单体，酸性官能单体(当存在时)所使用的量通常为0.1重量份至10重量份，优选0.5重量份至5重量份。

[0054] 在一些实施方案中，共聚物包含具有至少25°C并且优选至少50°C的T_g的高单体[M_{高T_g}]。在一些情况下，共聚物发粘并且加入高T_g单体可提高共聚物的T_g和模量并降低其粘著性。合适的高T_g单体包括但不限于丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸仲丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸硬脂酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸环己酯、丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯

酸异冰片酯、甲基丙烯酸苄酯、丙烯酸-3,3,5-三甲基环己酯、丙烯酸环己酯、N-辛基丙烯酰胺和甲基丙烯酸丙酯或组合。

[0055] 此类高T_g单体的用量足以将共聚物的T_g提高至≥0℃。一般来讲，相对于100份的全部单体，高T_g单体（如果存在）的用量为5重量份至50重量份。

[0056] 只要共聚物具有熔点，则其可以包括不可结晶的单体。丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯或其他可发生自由基反应的乙烯基单体可任选地结合侧链可结晶的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单体中的一者或者进行使用，前提条件是所得的聚合物具有高于室温的熔化或软化温度。此类可发生自由基反应的单体的实施例包括但不限于丙烯酸叔丁基酯、丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸丁酯、乙酸乙烯酯、丙烯腈、苯乙烯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸-2-乙基己酯等等。可使用这些单体的多种组合。用量和类型是期望的共聚物的T_m和T_g的函数。

[0057] 有利地，共聚物的T_g小于T_m。可通过应用Fox公式来计算用于各种单体的特定组合的共聚体T_g的可用预测因子： $1/T_g = \Sigma W_i/T_{gi}$ 。在该公式中，T_g为混合物的玻璃化转变温度，W_i为混合物中组分i的重量分数，并且当聚合物为均聚物时T_{gi}为组分i的玻璃化转变温度，并且所有的玻璃化转变温度都以开尔文(K)为单位。

[0058] 优选地，至少出于更容易制备的原因，结晶聚合物组分未交联，因为交联的聚合物易于形成凝胶并得到高粘度溶液，该溶液提供可能弹性较差的不均匀的不良涂料。

[0059] 根据本发明使用的结晶聚合物可通过包含结晶单体和非晶单体的单体的自由基、阴离子或阳离子聚合反应来合成，但是通过自由基聚合反应进行合成是优选的，因为它易于与更多种类的可用单体反应。用于自由基聚合反应的引发剂可以为通过加热生成自由基的热引发剂或通过光照生成自由基的光引发剂。

[0060] 可用的热引发剂的实施例包括偶氮化合物，诸如2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)、1,1'-偶氮二(1-环己烷-1-腈)和二甲基-2,2'-偶氮异丁酸酯，以及过氧化物，诸如过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰和叔丁基过氧化氢。可用的光引发剂的实施例包括安息香醚，例如安息香甲醚和安息香丁醚；苯乙酮衍生物，例如2,2-二甲氧基-2-苯基-苯乙酮和2,2-二乙氧基苯乙酮；以及酰基膦氧化物和酰基膦衍生物，例如二苯基-2,4,6-三甲基苯甲酰膦氧化物、异丙氧基(苯基)-2,4,6-三甲基苯甲酰膦氧化物和二甲基新戊酰膦酸酯。

[0061] 在合成结晶聚合物的过程中还可使用链转移剂以调节聚合物分子量。可用的链转移剂为巯基化合物诸如十二硫醇以及卤素化合物诸如四溴化碳。

[0062] 所得的结晶共聚物可以由以下通式表示：

[0063] $\sim [M^{xstal}]_v - [M^{\text{硅烷}}]_w - [M^{\text{酸}}]_x - [M^{\text{高}T_g}]_y - [M^{xlink}]_z \sim$ ，其可以为无规或嵌段聚合物，各个下标表示单体单元的重量份。

[0064] 结晶共聚物的重均分子量通常为30,000–5,000,000。结晶聚合物的重均分子量优选地大于50,000并高达1,000,000，更优选地大于75,000并高达500,000。

[0065] 涂料组合物还包含挥发性溶剂。该组合物具有小于1000cps的粘度和4.9–12.5 (cal/cm³)^{1/2}的溶解度参数。在一个实施方案中，挥发性溶剂选自挥发性直链和环状硅氧烷、挥发性聚二甲基硅氧烷、异辛烷、辛烷以及它们的组合。该溶剂为总组合物的至少40重量%。由于该组合物可以被施用于组织，因此溶剂有利地具有挥发性或无刺痛。在一个实施

方案中,总组合物的至少60重量%为溶剂。在一个实施方案中,组合物还包含抗粘连剂。在一个实施方案中,粘度小于100cps。

[0066] 在一个实施方案中,组合物还包含止血剂,诸如可聚合的氰基丙烯酸酯单体。其他实施例包括止血剂,所述止血剂包括微纤维胶原、脱乙酰壳多糖、骨蜡、ostene、氧化纤维素和凝血酶。

[0067] 可使用的氰基丙烯酸酯单体包括易于聚合的 α -氰基丙烯酸酯,包括氰基丙烯酸烷基酯、氰基丙烯酸芳基酯、氰基丙烯酸烷氧基烷基酯,诸如氰基丙烯酸丁酯并且具体地讲氰基丙烯酸正丁酯、氰基丙烯酸辛酯并且具体地讲氰基丙烯酸-2-辛酯、氰基丙烯酸乙酯、氰基丙烯酸甲酯、氰基丙烯酸正十二烷基酯、2-氰基丙烯酸苯酯、2-氰基丙烯酸甲氧基乙酯等。组合物可由一种或多种可聚合的氰基丙烯酸酯单体组成。

[0068] 当存在时,氰基丙烯酸酯单体的用量相对于共聚物的量为1:2至2:1,优选地为1.5:1至1:1.5。一般来讲,氰基丙烯酸酯以组合物的不挥发性部分的至少5重量%的量存在,由此使得该体系表现出良好的止血和淋巴滞留性能。

[0069] 如果存在氰基丙烯酸酯,涂料组合物有利地包含有效量的稳定剂(即,提供一种涂料组合物的含量,该涂料组合物在22°C下储存至少约一个月时基本上不表现出胶凝作用,但是同时能够以实用的速率发生聚合反应)。稳定剂的实施例为阴离子聚合反应抑制剂。

[0070] 合适的阴离子聚合反应抑制剂是本领域的技术人员所熟知的,并且包括酸性气体,诸如二氧化硫、三氧化硫、一氧化氮和氟化氢;芳族磺酸和脂族磺酸;以及U.S.3,836,377(Delahunty)所公开的类型的有机磺内酯,该专利以引用方式并入本文。另外可用的为硼酸或酯螯合物或者诸如US 4,182,823(Schoenberg)所述的那些有机酸、US 4,565,883(Sieger等人)所述的那些甲硅烷基磺酸酯和US 4,650,826(Waniczek等人)所述的那些双-三烷基甲硅烷基磺酸酯(这些专利文献以引用方式并入本文),以及相应的磷酸和膦酸的甲硅烷基酯。

[0071] 上述适于包含在粘合剂基料中的量如下:合适量的酸性气体占每100重量份的可聚合物单体的约0.001重量份至0.06重量份;合适量的芳族或脂族磺酸占每100份氰基丙烯酸酯的约0.0005重量份至0.1重量份;并且合适量的磺内酯占每100重量份氰基丙烯酸酯的约0.1重量份至10重量份。

[0072] 可加入液体材料或制剂中的典型的流变学添加剂为热解法二氧化硅、膨润土和其他粘土衍生物等。还可将填料用于改性涂料的防滑性、硬度和粘连性能。可利用大颗粒诸如玻璃珠以减少涂料的粘连性能。

[0073] 组合物还可包含纤维增强材料和着色剂诸如染料、颜料和涂料。合适的纤维增强材料的实施例包括PGA微纤维、胶原微纤维以及美国专利6,183,593中所述的其他材料,该专利的公开内容全文以引用方式并入本文。合适的着色剂的实施例如美国专利5,981,621中所述,其包括1-羟基-4-[4-甲基苯基氨基]-9,10-蒽醌(FD&C紫2号);6-羟基-5-[4-磺苯基)氧代]-2-萘磺酸的二钠盐(FD&C黄6号);9-(邻羧基苯基)-6-羟基-2,4,5,7-四碘-3H-呫吨-3-酮、二钠盐、一水合物(FD&C红3号)等。

[0074] 使用荧光染料和颜料对于能够在黑光下观察涂料也是有益的。涂料在正常光照下将为澄清且透明的,因此能够容易地观察并检测所述部位在皮肤中的变化。作为确保涂料完整并覆盖期望区域的方式,可通过使用黑光棒或闪光灯来检查所述部位,所述黑光棒或

闪光灯通过其荧光揭示涂料。尤其可用的烃可溶性荧光染料为2,5-双(5-叔丁基-2-苯并噁唑基)-1-噻吩。

[0075] 根据使用者的具体要求,组合物可由已知的装置施用,诸如可单次使用或多次使用的物品的喷雾器、泵、拭子、棒、无菌刷、化妆棉或医用滴管。涂料组合物一般在施用之前被密封以保持稳定性。

[0076] 除涂布到皮肤或黏膜之外,涂料组合物可施用至其他基底。可用的基底可包括塑料(例如聚丙烯(包括双轴取向的聚丙烯)、乙烯基塑料、聚乙烯、聚酯(诸如聚对苯二甲酸乙二醇酯))、非织造物(例如纸、布、非织造稀松布)、金属箔、泡沫(例如聚丙烯酸类、聚乙烯、聚氨酯、氯丁橡胶)等等。在一些实施方案中,涂料组合物可以被涂布到低表面能基底上,使得所得的涂层可以被转移至第二基底诸如皮肤。此类低表面能基底被称为剥离材料,该剥离材料包括诸如有机硅、聚乙烯、聚氨基甲酸酯、聚丙烯酸等的材料。应当理解,任选的氰基丙烯酸酯将限制其他基底的涂覆。

[0077] 在一些实施方案中,提供的敷贴包括位于背衬层上的本公开的涂层以及位于背衬层上面向该涂层的粘合剂层。粘合剂层和背衬层围绕即时涂层形成周边并将该涂层保持在施用表面上的适当位置。剥离元件与靠近某区域的垫的边缘的至少一部分接触,该区域为在衬件移除期间涂层和剥离衬件分离的区域。关于此类敷贴的构造的细节可见于US 20110166492(Burton等人)中,该专利以引用方式并入本文。

[0078] 在一个实施方案中,本公开提供了位于可伸长的基底上的共形膜,其中涂层重量为1至30mg/in²,并且其中膜在使用本文所述的测试方法时在100%伸长率下具有小于75%的破坏率。在一个实施方案中,膜具有小于1mm的厚度。在一个实施方案中,膜在200%伸长率下具有小于75%的断裂率。在一个实施方案中,膜具有至少50%的伸长率。在一个实施方案中,膜具有低粘性、曳力和粘连。

[0079] 实施例

[0080] 通过下面的实施例进一步说明了本发明的目的和优势,但这些实施例中列举的具体材料和用量以及其他条件和细节不应解释为是对本发明不当的限制。除非另外指明,否则所有的份数和百分比以重量计,所有的水为蒸馏水并且所有的分子量为重均分子量。

[0081] 样品制备中所采用的原材料示于表1中。

[0082] 表1组分

[0083]

组分	说明	供应商
TRIS	3-[三(三甲基硅氧基)硅基]丙基甲基丙烯酸酯	阿法埃莎公司(马萨诸塞州沃德山)(Alfa Aesar (Ward Hill, MA))
BA	丙烯酸二十二烷基酯($T_m = 39^\circ\text{C}$)[a], [b]	巴斯夫公司(伊利诺伊州万达利亞)(BASF (Vandalia, IL))
t-BMA	甲基丙烯酸叔丁酯($T_m = -60^\circ\text{C}$)	TCI 公司(奥勒冈州波特兰)(TCI (Portland, OR))
SMA	甲基丙烯酸硬脂酸酯($T_m = 20^\circ\text{C}$)	TCI 公司(奥勒冈州波特兰)

[0084]

		(TCI (Portland, OR))
AA	丙烯酸	阿法埃莎公司 (马萨诸塞州沃德山) (Alfa Aesar (Ward Hill, MA))
异辛烷	2,2,4-三甲基戊烷	阿法埃莎公司 (马萨诸塞州沃德山) (Alfa Aesar (Ward Hill, MA))
HMDS	六甲基二硅氧烷	阿法埃莎公司 (马萨诸塞州沃德山) (Alfa Aesar (Ward Hill, MA))
Vazo67	2,2-偶氮二(2-甲基丁腈),	杜邦公司 (特拉华州威明顿) (Dupont (Wilmington, DE))
Unilin 350	完全饱和的长脂肪链直链伯醇($T_m = 78^\circ\text{C}$)	贝克休斯公司 (俄克拉何马州桑德斯普林斯) (Baker Hughes (Sand Springs, OK))
Unilin 425	完全饱和的长脂肪链直链伯醇($T_m = 91^\circ\text{C}$)	贝克休斯公司 (俄克拉何马州桑德斯普林斯) (Baker Hughes (Sand Springs, OK))
甲苯	甲苯	阿法埃莎公司 (马萨诸塞州沃德山) (Alfa Aesar (Ward Hill, MA))
OCA	氰基丙烯酸辛酯	赛伯邦有限公司 (伊利诺州巴特维亚) (Cyberbond (Batavia, IL))
TsOH	对甲苯磺酸一水合物	阿法埃莎公司 (马萨诸塞州沃德山) (Alfa Aesar (Ward Hill, MA))
吩噻嗪	吩噻嗪	阿法埃莎公司 (马萨诸塞州沃德山) (Alfa Aesar (Ward Hill, MA))

[0085] [a] T_m =熔点[0086] [b] 丙烯酸二十二烷基酯的 T_m 通过 DSC 测量, 其他 T_m 由供应商报告[0087] 测试方法[0088] 外观

[0089] 溶液外观在透明小玻璃瓶中进行评估, 并针对透明度进行评定。溶剂被评定为透

明、极轻微雾浊(v slt haze)、轻微雾浊(slt haze)或雾浊。

[0090] 粘度

[0091] 对小玻璃瓶中的溶液评定粘度。将小瓶来回翻转，并在相对标度下对溶液流动的速率进行评定，其中类似于水的低粘度评定为1，将类似于不流动凝胶评定为5。

[0092] 粘性

[0093] 使数滴每种制剂跨 $2.54\text{cm} \times 5.08\text{cm}$ CHG凝胶垫铺展(例如，得自明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Company, St. Paul, MN)的3M Tegaderm™CHG敷料，目录号1657)。将制剂铺展成薄膜并允许在室温下干燥至少15分钟。粘性是通过用手指轻轻触碰固化的涂料而进行的感官评价。将涂料评定为1(无粘性)至5(高粘性)。

[0094] 曳力

[0095] 使数滴每种制剂跨 $2.54\text{cm} \times 5.08\text{cm}$ CHG凝胶垫铺展。将制剂铺展成薄膜并允许在室温下干燥至少15分钟。曳力是通过用手指轻轻撞击固化的涂料来进行的感官评价。将涂料评定为1(类似于皮肤的摩擦力)至5(高摩擦力)。

[0096] 粘连

[0097] 使数滴每种制剂跨 $2.54\text{cm} \times 5.08\text{cm}$ CHG凝胶垫铺展。将制剂铺展成薄膜并允许在室温下干燥至少15分钟。粘连是通过将凝胶垫自身折叠并将其在较低压力下保持1分钟来进行的感官评价。将粘连量评定为1(无膜-膜粘附)至5(高，需要牵拉来分离两侧)。

[0098] 破坏率%

[0099] 使数滴每种制剂跨 $2.54\text{cm} \times 5.08\text{cm}$ CHG凝胶垫铺展。将制剂铺展成薄膜并允许在室温下干燥至少15分钟。然后将CHG凝胶垫拉伸至它们初始长度的100%或200%，并置于平坦表面上，使得它们维持在它们的被拉伸位置中。将kimwipe擦拭纸(德克萨斯州欧文的金百利克拉克公司(Kimberly Clark, Irving, TX))置于拉伸的表面上并将数滴常见的漂白剂置于顶部直至整个表面被经过涂布的凝胶润湿。1分钟后移除kimwipe。如果涂层已断裂，则漂白剂中的NaOCl与凝胶垫中的CHG反应以形成棕色。将棕色的量报告为破坏百分比。

[0100] 丙烯酸类单体

[0101] 丙烯酸类单体-1 (AM-1)

[0102] 向一个500mL三颈烧瓶中加入70.0g(0.155mol，基于KOH值)Unilin 350醇、13.4g(0.186mol)AA、0.5g对甲苯磺酸一水合物、0.06g吩噻嗪和130g甲苯。该三颈烧瓶配备有冷凝器、Dean Stark分离器、空气入口和机械搅拌器。在搅拌下，于115°C下允许溶液回流。在反应过程中，水副产物从混合物中共沸去除并被收集于Dean Stark分离器中。4小时(h)后，将反应溶液冷却至室温，并将其倒入过量甲醇中，使反应产物发生沉淀。采用布氏漏斗在减压条件下对沉淀的单体进行过滤。滤饼用新鲜甲醇彻底清洗几次并在真空中于50°C下干燥24h。通过DSC测量的该单体的熔点为62°C。

[0103] 丙烯酸类单体2 (AM-2)

[0104] 通过针对AM-1所述的过程合成Unilin 425基丙烯酸类单体，其具有如下用量：70.0g(0.134mol，基于KOH值)的Unilin 425醇、11.59g(0.160mol)AA、0.5g对甲苯磺酸一水合物、0.06g吩噻嗪和130g甲苯。通过DSC测量的该单体的熔点为66°C。

[0105] 丙烯酸十八酯 ((ODA) 大分子单体合成

[0106] ODA大分子单体可根据美国专利#5,604,268“实施例20-41：羟基封端的远鳌聚合

物”所述进行制备。通过DSC测量的该大分子单体的熔点为50℃。

[0107] 共聚物合成

[0108] 共聚物-1 (P-1)

[0109] 将0.93g M-1、1.08g SMA、7.44g t-BMA、6.3g TRIS和29.25g异辛烷加入到棕色品脱瓶中来制备P-1。溶液在室温下用氮气吹扫10分钟进行脱气。将Vazo67(总固体的0.3重量%)加入到溶液中,对品脱瓶加盖,置于60℃的水浴中并混合24-48小时。所得的共聚物存在有大约35-40%的固体。

[0110] P-2至P-60

[0111] P2至P-60按照P-1所述方法制得,其中所用的单体和溶剂如表2至表5所示。

[0112] 表2共聚物制剂

[0113]

共聚物	AM-1 (g)	AM-2 (g)	SMA (g)	t-BMA (g)	TRIS (g)	异辛烷 (g)
P-1	0.93	0	1.08	7.44	6.30	29.25
P-2	0.16	0	4.86	4.44	6.30	29.25
P-3	1.26	0	4.38	3.81	6.30	29.25
P-4	0.16	0	2.21	7.08	6.30	29.25
P-5	0	0.93	1.08	7.44	6.30	29.25
P-6	0	0.16	4.86	4.44	6.30	29.25
P-7	0	1.26	4.38	3.81	6.30	29.25
P-8	0	0.16	2.21	7.08	6.30	29.25

[0114] 表3共聚物制剂

[0115]

共聚物	BA (g)	SMA (g)	叔丁基MA (g)	TRIS (g)	HMDS (g)
P-9	2.36	0.28	6.02	7.09	29.25
P-10	4.10	0	4.58	7.09	29.25
P-11	2.36	1.34	4.96	7.09	29.25
P-12	4.73	0	3.94	7.09	29.25
P-13	3.54	0.13	4.99	7.09	29.25
P-14	2.36	0	6.79	6.60	29.25
P-15	4.73	0	7.30	3.72	29.25
P-16	2.36	0	4.59	8.80	29.25
P-17	4.73	0	5.11	5.92	29.25
P-18	3.54	0	5.97	6.24	29.25
P-19	5.99	0	5.02	4.75	29.25
P-20	5.99	0	8.10	1.66	29.25
P-21	5.86	0	6.58	3.31	29.25
P-22	3.56	0	7.57	4.62	29.25
P-23	4.73	0	6.95	4.08	29.25

[0116] 表4共聚物制剂

共聚物	AA (g)	SMA (g)	TRIS (g)	叔丁基 MA (g)	BA (g)	异辛烷(g)
P-24	0.10	3.00	8.65	4.43	3.92	29.90
P-25	0.10	0	6.64	7.36	6.00	29.90
P-26	0.54	2.00	8.30	3.70	6.00	29.46
P-27	0.10	0	8.60	8.34	3.06	29.90
P-28	0.12	2.00	7.92	4.08	6.00	29.88
P-29	0.38	0	6.43	8.97	4.61	29.62
P-30	0.70	0	8.38	8.62	3.00	29.30
P-31	0.69	0	4.87	9.13	6.00	29.32
P-32	0.69	3.60	8.38	4.96	3.06	29.32
P-33	0.37	2.00	8.25	6.75	3.00	29.63
P-34	0.66	1.00	8.23	6.17	4.61	29.34
P-35	0.10	0	5.47	8.53	6.00	29.90
P-36	0.50	2.00	8.77	6.23	3.00	29.50

[0117]

表5共聚物制剂

[0119]

共聚物	AA (g)	AM-1 (g)	AM-2 (g)	ODA 大分子单体 (g)	TRIS (g)	叔丁基 MA (g)	BA (g)	异辛烷 (g)
P-37	0.1	1.19	0	0	5.24	7.87	5.60	30
P-38	0.1	0.58	0	0	8.52	5.20	5.60	30
P-39	0.1	0.40	0	0	12.68	1.22	5.60	30
P-40	0.1	0.40	0	0	5.18	8.72	5.60	30
P-41	0.1	1.20	0	0	10.52	2.58	5.60	30
P-42	0.1	2.00	0	0	3.23	9.07	5.60	30
P-43	0.1	1.81	0	0	7.02	5.47	5.60	30
P-44	0.1	2.00	0	0	10.73	1.57	5.60	30
P-45	0.1	0	1.19	0	5.24	7.87	5.60	30
P-46	0.1	0	0.58	0	8.52	5.20	5.60	30
P-47	0.1	0	0.40	0	12.68	1.22	5.60	30
P-48	0.1	0	0.40	0	5.18	8.72	5.60	30
P-49	0.1	0	1.20	0	10.52	2.58	5.60	30
P-50	0.1	0	2.00	0	3.23	9.07	5.60	30
P-51	0.1	0	1.81	0	7.02	5.47	5.60	30
P-52	0.1	0	2.00	0	10.73	1.57	5.60	30
P-53	0.1	0	0	1.19	5.24	7.87	5.60	30
P-54	0.1	0	0	0.58	8.52	5.20	5.60	30
P-55	0.1	0	0	0.40	12.68	1.22	5.60	30
P-56	0.1	0	0	0.40	5.18	8.72	5.60	30
P-57	0.1	0	0	1.20	10.52	2.58	5.60	30
P-58	0.1	0	0	2.00	3.23	9.07	5.60	30
P-59	0.1	0	0	1.81	7.02	5.47	5.60	30
P-60	0.1	0	0	2.00	10.73	1.57	5.60	30

[0120] 实施例合成[0121] 实施例1 (E-1)

[0122] 用异辛烷将P-1稀释成大约30%的固体。向小玻璃瓶中加入0.80g经稀释的P-1和1.96g HMDS。将该溶液涡旋混合20秒或直至溶液均匀。如有必要，将溶液加热至60℃并涡旋直至其均匀。然后使溶液冷却至室温并加入0.24克氰基丙烯酸辛酯并涡旋直至其均匀。

[0123] E-2至E-76按照E-1所述的方法利用表6至表10所列的组分进行制备。

[0124] 表6实施例制剂

[0125]

实施例	共聚物	共聚物, 异辛烷中的30%固体(g)	HMDS(g)	OCA(g)
E-1	P-1	0.80	1.96	0.24
E-2	P-2	0.80	1.96	0.24
E-3	P-3	0.80	1.96	0.24
E-4	P-4	0.80	1.96	0.24
E-5	P-5	0.80	1.96	0.24
E-6	P-6	0.80	1.96	0.24
E-7	P-7	0.80	1.96	0.24
E-8	P-8	0.80	1.96	0.24

[0126] 表7实施例制剂

[0127]

实施例	共聚物	共聚物, HMDS中的30%固体(g)	HMDS(g)	OCA(g)
E-9	P-9	0.80	1.96	0.24
E-10	P-10	0.80	1.96	0.24
E-11	P-11	0.80	1.96	0.24
E-12	P-12	0.80	1.96	0.24
E-13	P-13	0.80	1.96	0.24
E-14	P-14	0.80	1.96	0.24
E-15	P-15	0.80	1.96	0.24
E-16	P-16	0.80	1.96	0.24
E-17	P-17	0.80	1.96	0.24
E-18	P-18	0.80	1.96	0.24
E-19	P-19	0.80	1.96	0.24
E-20	P-20	0.80	1.96	0.24
E-21	P-21	0.80	1.96	0.24
E-22	P-22	0.80	1.96	0.24
E-23	P-23	0.80	1.96	0.24

[0128] 表8实施例制剂

[0129]

实施例	共聚物	共聚物, 异辛烷中的30%固体(g)	HMDS(g)	OCA(g)
E-24	P-24	0.80	1.96	0.24
E-25	P-25	0.80	1.96	0.24
E-26	P-26	0.80	1.96	0.24
E-27	P-27	0.80	1.96	0.24
E-28	P-28	0.80	1.96	0.24
E-29	P-29	0.80	1.96	0.24
E-30	P-30	0.80	1.96	0.24
E-31	P-31	0.80	1.96	0.24

E-32	P-32	0.80	1.96	0.24
E-33	P-33	0.80	1.96	0.24
E-34	P-34	0.80	1.96	0.24
E-35	P-35	0.80	1.96	0.24
E-36	P-36	0.80	1.96	0.24

[0130] 表9实施例制剂

[0131]

实施例	共聚物(g)	共聚物, HMDS 中的 30%固体(g)	共聚物, 异辛烷中 的 30%固体(g)	HMDS (g)	OCA (g)
E-37	P-37	0.8	0	1.96	0.24
E-38	P-38	0.8	0	1.96	0.24
E-39	P-39	0.8	0	1.96	0.24
E-40	P-40	0.8	0	1.96	0.24
E-41	P-41	0.8	0	1.96	0.24
E-42	P-42	0.8	0	1.96	0.24
E-43	P-43	0.8	0	1.96	0.24
E-44	P-44	0.8	0	1.96	0.24
E-45	P-45	0.8	0	1.96	0.24
E-46	P-46	0.8	0	1.96	0.24
E-47	P-47	0.8	0	1.96	0.24
E-48	P-48	0.8	0	1.96	0.24
E-49	P-49	0.8	0	1.96	0.24
E-50	P-50	0.8	0	1.96	0.24
E-51	P-51	0.8	0	1.96	0.24
E-52	P-52	0.8	0	1.96	0.24
E-53	P-53	0	0.8	1.96	0.24
E-54	P-54	0	0.8	1.96	0.24
E-55	P-55	0	0.8	1.96	0.24
E-56	P-56	0	0.8	1.96	0.24
E-57	P-57	0	0.8	1.96	0.24
E-58	P-58	0	0.8	1.96	0.24
E-59	P-59	0	0.8	1.96	0.24
E-60	P-60	0	0.8	1.96	0.24

[0132] 表10实施例制剂

[0133]

实施例	共聚物(g)	共聚物, HMDS 中的 30%固体(g)	HMDS (g)
E-61	P-37	0.8	2.20
E-62	P-38	0.8	2.20
E-63	P-39	0.8	2.20
E-64	P-40	0.8	2.20
E-65	P-41	0.8	2.20
E-66	P-42	0.8	2.20
E-67	P-43	0.8	2.20
E-68	P-44	0.8	2.20
E-69	P-45	0.8	2.20
E-70	P-46	0.8	2.20
E-71	P-47	0.8	2.20
E-72	P-48	0.8	2.20
E-73	P-49	0.8	2.20
E-74	P-50	0.8	2.20
E-75	P-51	0.8	2.20
E-76	P-52	0.8	2.20

[0134] 结果

[0135] 实施例制剂的测试结果示于表11至表15中。

表11实施例制剂测试结果

[0137]

实施例	外观		粘度 [a]	粘性	粘连	破坏率%	
	加入 OCA 之前	加入 OCA 之后				100%伸长率	200%伸长率
E-1	雾浊	雾浊	1	1	3	95	98
E-2	透明	透明	1	4	5	15	90
E-3	雾浊	雾浊	1	4	5	5	25
E-4	极轻微雾浊	极轻微雾浊	1	1	2	95	95
E-5	雾浊	雾浊	1	1	2	90	98
E-6	雾浊	雾浊	1	3	5	15	35
E-7	雾浊	雾浊	1	4	5	20	40
E-8	轻微雾浊	轻微雾浊	1	1	2	90	98

[0138] [a] 加入OCA之后评估的粘度

表12实施例制剂测试结果

[0140]

实施例	外观		粘度 [a]	粘性	曳 力	粘连	破坏率%	
	加入 OCA 之前	加入 OCA 之后					100%伸长率	200%伸长率
E-9	透明	透明	1	1	1	1	10	40
E-10	透明	透明	1	4	1	4	0	15
E-11	透明	透明	1	1	1	3	2	25
E-12	透明	透明	1	4	1	5	0	25
E-13	透明	透明	1	1	1	3	1	40
E-14	透明	透明	1	1	1	1	45	90
E-15	透明	透明	1	1	1	1	25	75
E-16	透明	透明	1	2	1	5	25	75
E-17	透明	透明	1	3	1	4	10	30
E-18	透明	透明	1	1	1	2	15	30
E-19	极轻微雾浊	轻微雾浊	1	3	1	4	10	25
E-20	雾浊	轻微雾浊	1	1	1	1	40	55
E-21	极轻微雾浊	轻微雾浊	1	1	1	1	15	60
E-22	透明	透明	1	1	1	1	60	80
E-23	透明	透明	1	1	1	1	15	55

[0141] [a] 加入OCA之后评估的粘度

[0142] 表13实施例制剂测试结果

[0143]

实施例	外观		粘度 [a]	粘性	曳力	粘连	破坏率%	
	加入 OCA 之前	加入 OCA 之后					100%伸长 率	200%伸长 率
E-24	透明	透明	2	2	1	4	10	30
E-25	透明	透明	2	1	1	1	30	70
E-26	透明	透明	2	1	1	3	30	45
E-27	透明	透明	2	1	1	1	98	98
E-28	透明	透明	2	3	1	4	1	10
E-29	透明	透明	3	1	1	1	60	85
E-30	透明	透明	4	1	1	1	65	85
E-31	透明	透明	3	1	1	1	90	95
E-32	透明	透明	4	1	1	2	25	80
E-33	透明	透明	2	1	1	1	45	85
E-34	透明	透明	2	1	1	1	80	90
E-35	透明	透明	1	1	1	2	0	5
E-36	透明	透明	1	1	1	1	1	15

[0144] [a] 加入OCA之后评估的粘度

表14实施例制剂测试结果

[0146]

实施例	外观		粘度 [a]	粘性	曳力	粘连	破坏率%	
	加入 OCA 之 前	加入 OCA 之 后					100%伸长率	200%伸长 率
E-37	雾浊	雾浊	1	1	1	1	10	35
E-38	雾浊	雾浊	1	1	1	2	5	50
E-39	雾浊	雾浊	1	5	5	5	5	5
E-40	雾浊	雾浊	1	1	1	1	25	60
E-41	雾浊	雾浊	1	4	3	5	5	15
E-42	雾浊	雾浊	1	1	1	1	40	80
E-43	雾浊	雾浊	1	1	1	3	5	90
E-44	雾浊	雾浊	1	3	2	4	10	50
E-45	雾浊	雾浊	1	1	1	1	5	50
E-46	雾浊	雾浊	1	1	1	5	2	25
E-47	雾浊	雾浊	1	5	5	5	0	15
E-48	雾浊	雾浊	1	1	1	1	20	80
E-49	雾浊	雾浊	1	3	4	5	1	10
E-50	雾浊	雾浊	1	1	1	1	25	95
E-51	雾浊	雾浊	1	1	1	5	3	80
E-52	雾浊	雾浊	1	3	3	5	5	75
E-53	雾浊	雾浊	1	1	1	1	60	98
E-54	雾浊	雾浊	1	1	1	2	10	95
E-55	雾浊	雾浊	1	4	3	5	3	40
E-56	雾浊	雾浊	1	1	1	1	50	98
E-57	雾浊	雾浊	1	2	2	4	2	60
E-58	雾浊	雾浊	1	1	1	1	90	98
E-59	雾浊	雾浊	1	1	1	3	2	35
E-60	雾浊	雾浊	3	2	2	4	2	45

[0147] [a] 加入OCA之后评估的粘度

[0148] 表15实施例制剂测试结果

实施例	外观	粘度	粘性	曳力	粘连	破坏率%		
						100%伸长率	200%伸长率	
[0149]	E-61	雾浊	1	1	1	2	0	0
	E-62	雾浊	1	2	2	5	0	0
	E-63	雾浊	1	5	5	5	0	0
	E-64	雾浊	1	1	1	1	13	25
	E-65	雾浊	1	5	5	5	0	0
	E-66	雾浊	1	1	1	1	45	55
	E-67	雾浊	1	3	1	5	0	0
	E-68	雾浊	1	5	4	5	0	0
	E-69	雾浊	1	1	1	1	1	15
	E-70	雾浊	1	2	2	5	0	0
	E-71	雾浊	1	5	5	5	0	0
	E-72	雾浊	1	1	1	1	20	50
	E-73	雾浊	1	5	5	5	0	0
	E-74	雾浊	1	1	1	1	20	80
	E-75	雾浊	1	2	1	5	0	1
	E-76	雾浊	1	5	4	5	0	0

[0150] 本公开提供下列实施方案：

[0151] 1. 一种共形涂料组合物，所述共形涂料组合物包含：

[0152] a) 丙烯酸酯共聚物，所述丙烯酸酯共聚物具有 $\geq 30^{\circ}\text{C}$ 的 T_m ，包含至少5重量%的具有侧链可结晶基团的单体的互聚单体单元：

[0153] b) 任选的氰基丙烯酸酯单体；

[0154] c) 任选的氰基丙烯酸酯稳定剂；和

[0155] d) 具有 $4.9\text{--}12.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 的溶解度参数的挥发性溶剂。

[0156] 2. 根据实施方案1所述的共形涂料组合物，其中基于100重量份的全部单体，所述共聚物包含：

[0157] 1) 10重量份至90重量份的结晶单体，该结晶单体具有 $\geq 30^{\circ}\text{C}$ 的 T_m ；

[0158] 2) 0重量份至50重量份的高 T_g 单体，该单体具有 $\geq 20^{\circ}\text{C}$ 的 T_g ；

[0159] 3) 0重量份至60重量份的硅烷官能单体；

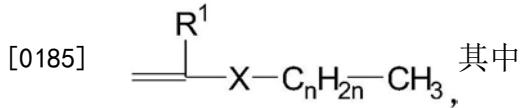
[0160] 4) 0重量份至10重量份的酸性官能单体。

[0161] 3. 根据前述实施方案中任一项所述的共形涂料组合物，其中所述共聚物还包含0.5重量份至5重量份的酸性官能单体。

[0162] 4. 根据前述实施方案中任一项所述的共形涂料，所述共形涂料包含1重量份至50重量份的硅烷官能单体。

[0163] 5. 根据实施方案4所述的涂料组合物，其中所述硅烷官能单体具有式：

- [0164] A-R⁸-[Si-(R⁹)₃]_q,其中:
- [0165] A为烯键式不饱和可聚合基团,包括乙烯基、烯丙基、乙烯氧基、烯丙氧基和(甲基)丙烯酰基;
- [0166] R⁸为共价键或二价(杂)烃基基团,q为至少1;
- [0167] R⁹为单价烷基、芳基或三烷基硅氧基基团。
- [0168] 6.根据实施方案4所述的涂料组合物,其中所述硅烷官能单体为硅烷大分子单体。
- [0169] 7.根据前述实施方案中任一项所述的共形涂料,所述共形涂料包含高T_g单体,所述高T_g单体的量足以使共聚物具有≥0℃的T_g。
- [0170] 8.根据实施方案7所述的共形涂料,所述共形涂料包含5重量份至50重量份的高T_g单体。
- [0171] 9.根据前述实施方案中任一项所述的共形涂料组合物,所述共形涂料组合物包含氰基丙烯酸酯单体,所述氰基丙烯酸酯单体相对于结晶共聚物的重量的重量比为2:1至1:2。
- [0172] 10.根据前述实施方案中任一项所述的共形涂料组合物,所述共形涂料组合物还包含氰基丙烯酸酯稳定剂。
- [0173] 11.根据前述实施方案中任一项所述的共形涂料组合物,所述共形涂料组合物包含相对于a)、b)和c)的至少40重量%的溶剂。
- [0174] 12.根据实施方案11所述的共形涂料组合物,其中所述溶剂为硅氧烷溶剂。
- [0175] 13.根据前述实施方案中任一项所述的共形涂料组合物,其中所述共聚物具有大于0℃的T_g。
- [0176] 14.根据前述实施方案中任一项所述的共形涂料组合物,其中所述共聚物具有通过DSC测量的≥20℃范围的结晶熔点。
- [0177] 15.根据前述实施方案中任一项所述的共形涂料组合物,其中共聚物具有100000至5000000的M_w分子量。
- [0178] 16.根据前述实施方案中任一项所述的组合物,其中具有大于30℃的T_m的可结晶的单体选自:
- [0179] a)直链伯烷醇的(甲基)丙烯酸酯单体;
- [0180] b)至少24个碳原子的仲烷醇或单个支链的伯烷醇;
- [0181] c)至少24个碳原子的直链烯基酯;
- [0182] d)具有至少24个碳原子的直链烷基的芳烷基或芳烯基酯;或
- [0183] e)具有至少16个碳原子的侧链烷基基团的(甲基)丙烯酸酯单体的结晶大分子单体。
- [0184] 17.根据前述实施方案中任一项所述的涂料组合物,其中结晶单体具有下式:



[0186] R为氢或(C₁-C₄)烷基基团,

[0187] X为-CH₂-、-C(O)-O-、-O-C(O)-、-C(O)-NH-、-HN-C(O)-、-O-、-NH-、O-C(O)-NH-、-HN-C(O)-O-、-HN-C(O)-NH-或-Si(CH₃)₂-，并且

- [0188] n足以赋予至少一个明显的 $\geq 30^{\circ}\text{C}$ 的结晶熔点。
- [0189] 18. 根据实施方案17所述的涂料组合物, 其中n为至少18。
- [0190] 19. 根据前述实施方案中任一项所述的涂料组合物, 所述涂料组合物包含结晶共聚物, 该结晶共聚物具有式:
- [0191] 结晶共聚物可以由以下通式表示:
- [0192] $\sim [M^{x\text{stal}}]_v - [M^{\text{硅烷}}]_w - [M^{\text{酸}}]_x - [M^{\text{高Tg}}]_y \sim$, 其中
- [0193] v为10重量份至90重量份的结晶单体, 该结晶单体具有 $\geq 30^{\circ}\text{C}$ 的 T_m ;
- [0194] w为0重量份至60重量份的硅烷官能单体;
- [0195] x为0重量份至10重量份的酸性官能单体,
- [0196] y为0重量份至50重量份的高 T_g 单体, 该高 T_g 单体具有 $\geq 20^{\circ}\text{C}$ 的 T_g 。
- [0197] 20. 一种共形膜, 所述共形膜包含干燥的根据实施方案1-19所述的涂料组合物。
- [0198] 21. 根据实施方案20所述的共形膜, 其中膜在100%伸长率下具有小于75%的破坏率。
- [0199] 22. 一种多层制品, 所述多层制品包括位于基底上的根据实施方案19-21中任一项所述的共形膜的层。