



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101932437 A

(43) 申请公布日 2010.12.29

(21) 申请号 200980104310.5

A61K 8/18(2006.01)

(22) 申请日 2009.01.30

(30) 优先权数据

61/024721 2008.01.30 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.07.30

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/032624 2009.01.30

(87) PCT申请的公布数据

W02009/097517 EN 2009.08.06

(71) 申请人 莱雅公司

地址 法国巴黎

(72) 发明人 G·克尔戈西恩 W·米思里尔

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 李进 林森

(51) Int. Cl.

B32B 9/00(2006.01)

G01N 33/558(2006.01)

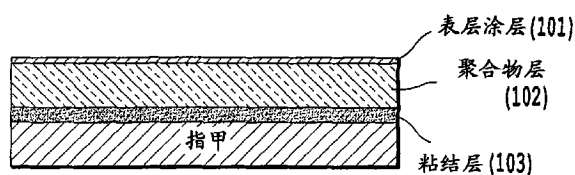
权利要求书 1 页 说明书 23 页 附图 2 页

(54) 发明名称

包含着色剂和 / 或活性剂的粘合制品

(57) 摘要

本发明涉及包含至少一种着色剂和 / 或至少一种活性剂的粘合制品以及在粘性或角质材料使用这样的制品以达到期望的结果或益处的方法及制备这样粘合制品的方法。



1. 一种施加于粘性或角质材料的装饰和 / 或化妆用护理制品,所述制品包括:
 - i) 粘结层,该粘结层具有第一表面和与所述第一表面相对的第二表面;
 - ii) 聚合物层,该聚合物层包含至少一种成膜聚合物,并且具有与粘结层的所述第一表面接触的第一表面和与所述第一表面相对的第二表面,当所述制品基本上不含溶剂时,该聚合物层的第二表面具有少于 50 秒的 Persoz 硬度,和相当于低于 50mg 失重的磨蚀阻力,当所述制品基本上不含溶剂时,该聚合物层具有大于 30% 的制品断裂伸长率。
2. 权利要求 1 的制品,其中所述聚合物层包含与所述粘结层相邻的第一亚层和与所述第一亚层相邻的第二亚层,第一亚层的厚度与第二亚层的厚度之间的比率在 3-50 范围内。
3. 权利要求 1 的制品,其中所述聚合物层包含与所述粘结层相邻的第一亚层和与所述第一亚层相邻的第二亚层,第一亚层的厚度与第二亚层的厚度之间的比率在 4-25 范围内。
4. 权利要求 1 的制品,其中所述聚合物层包含与所述粘结层相邻的第一亚层和与所述第一亚层相邻的第二亚层,第一亚层的厚度与第二亚层的厚度之间的比率在 5-15 范围内。
5. 权利要求 1 的制品,其中所述第二亚层基本上透明。
6. 权利要求 1 的制品,其中所述第二亚层透明。
7. 权利要求 1 的制品,其中当所述制品基本上不含溶剂时,所述聚合物层的第二表面具有少于 40 秒的 Persoz 硬度。
8. 权利要求 1 的制品,其中当所述制品基本上不含溶剂时,所述聚合物层的第二表面具有少于 30 秒的 Persoz 硬度。
9. 权利要求 1 的制品,其中所述第二表面具有相当于低于 40mg 失重的磨蚀阻力。
10. 权利要求 1 的制品,其中所述第二表面具有相当于低于 30mg 失重的磨蚀阻力。
11. 权利要求 1 的制品,其中当所述制品基本上不含溶剂时,所述聚合物层具有大于 40% 的制品断裂伸长率。
12. 权利要求 1 的制品,其中当所述制品基本上不含溶剂时,所述聚合物层具有大于 60% 的制品断裂伸长率。
13. 权利要求 1 的制品,其中所述聚合物层包含聚合物,该聚合物具有大于其缠结间距的分子量。
14. 权利要求 1 的制品,其中所述粘结层包含至少一种化合物,所述化合物选自丙烯酸类聚合物、天然橡胶、合成橡胶、聚硅氧烷聚合物、包含丙烯酸和橡胶组分的共聚物、包含丙烯酸和聚硅氧烷组分的共聚物及其混合物。
15. 权利要求 1 的制品,其中所述聚合物层包含至少一种成膜剂,该成膜剂选自包含苯乙烯单体的聚合物、包含(甲基)丙烯酸单体的聚合物、包含乙烯基单体的聚合物、纤维素、聚硅氧烷、缩聚物及其混合物。
16. 权利要求 15 的制品,其中所述聚合物层还包含至少一种共成膜剂,该共成膜剂选自缩聚物、聚酯、醇酸树脂、甲苯磺酰胺 / 甲醛缩合物、聚氨酯、聚脲-氨酯、丙烯酸树脂、聚硅氧烷树脂及其混合物。
17. 一种用于粘性或角质材料美容和 / 或化妆护理的方法,所述方法包括将权利要求 1 的粘合制品施加在所述粘性或角质材料上。

包含着色剂和 / 或活性剂的粘合制品

相关申请的交叉参考

[0001] 本申请要求 2008 年 1 月 30 日递交的 U. S. 临时申请第 61/024721 号的优先权, 其公开内容因此通过引用结合到本文中。

发明领域

[0002] 本发明通常涉及用于粘性或角质材料的粘合制品以及在粘性或角质材料上使用这样的制品以得到期望的结果或益处的方法以及涉及制备这样粘合制品的方法。这样的制品可用于例如美容、皮肤护理或者口腔护理目的。对该制品的其它潜在应用包括受伤、折断或撕裂指甲的暂时包覆、对皮肤缺损例如老人斑、痤疮或瘢痕的掩饰性包覆、用于活性剂例如香料或药用活性剂及纹身贴纸 (temporary tattoo) 的释放装置。

发明背景

[0003] 向指甲涂布颜料通常为费时的, 需要涂布几层指甲油, 必须使其每一层干燥。尽管该涂布方法麻烦, 但仅在 3-5 天后, 漆膜可剥落并且漆膜的光泽减小, 致使使用者去除漆膜并再次开始该过程。

[0004] 另外, 当指甲油被着色时, 其涂布困难并且费时, 因为使用者通常试图避免将漆膜散布到指甲周围 - 润色指甲难以使用溶剂, 因为除了漆膜已经散布的区域以外, 其溶解漆膜已被适当涂布的涂漆的指甲区域。

[0005] 因此, 试图获得向指甲及其它角质材料涂布装饰性材料的不同方法。

[0006] U. S. 专利 4903840 涉及可粘合固定的指甲包覆产品。指甲光亮样材料以涂满粘合剂的剥落型纸张片材上的半固体形式提供, 纸张片材在被除去时暴露出指甲涂层的粘合剂。指甲涂层在自气密性包装除去后被切成各段, 固定于指甲上并压于指甲上以将其暂时地紧固在那里, 即直到它们被期望地除去。半固体指甲釉质产品最初被密封于气密性包封上以确保涂层在装运与贮存期间不完全干燥。该气密性包封的使用是限制的并且不能避免, 因为产品仍含溶剂。在紧密的包装短期过期后, 制品变得难以涂布, 因为其不易于伸展并且当施加于弯曲的表面时趋于断裂。

[0007] U. S. 专利申请 2005/255061 提供了可用于指甲贴花的薄膜配方的实例。一些实例具有以上对 U. S. 4903840 讨论的相同缺点。其它实例具有不良的耐磨性, 这导致磨损特性不佳。

[0008] LTS Lohman Therapie-Systeme GmbH & Co. KG 的 U. S. 专利 5415903 通常涉及可成形于脚趾和指甲的包含以下组分的自粘性层压材料: a) 包含至少一种增塑剂的成膜聚合物层, b) 置于其上的压敏性粘结层, 和 c) 覆盖在压敏性粘结层上的可去除载体薄膜, 其中成膜层 a) 也用 d) 保护层覆盖在另一侧, 该保护层可同样除去并且耐层压材料的其它组分和用于制备层压材料的物质。实例不产生具有足够延展性的层压材料 - 一般地说, 当层压材料施加于弯曲的指甲时, 有必要 / 期望的是层压材料可被延伸 (具有足够的延展性) 以避免在指甲的侧面皱折。

[0009] L'Oreal 的法国专利 2870452 涉及具有光学 -、打底 - 和 / 或嗅觉效果的用于美容、指甲护理和 / 或指甲的包含用于固定在指甲上的粘结层、有机膜和具有光学、打底和 / 或嗅觉效果的材料柔性制品。

[0010] L'Oreal 的法国专利 2870453/W02005112874 涉及用于美容和 / 或护理指甲和 / 或人造指甲的包含至少一个用于使制品固定于指甲的粘结层和至少一个交联膜的柔性制品。

[0011] L'Oreal 的法国专利 2870454 涉及用于美容、指甲护理和 / 或人造指甲护理的柔性制品,该制品包括粘结层和通过蒸发至少一种成膜聚合物颗粒的水分散体的水相得到的聚合物膜。

[0012] L'Oreal 的 PCT 专利申请 W02007/039832 涉及用于美容和 / 或指甲护理的方法,该方法包括通过粘合剂,一种包含至少一层至少一种有机和 / 或无机材料的柔性片材粘贴到指甲上,所述有机或无机材料和 / 或粘合剂包含至少一种聚硅氧烷化合物,所述片材具有 1 μ m-2mm 范围内的厚度。

[0013] 然而,仍然需要长效和 / 或可快速和易于施加的改善的粘合制品。

[0014] 因此,本发明的一个方面是用于粘性或角质材料的护理和 / 或美容和 / 或治疗制品,此类制品具有这样的特性和 / 或能够解决或者克服先前技术组合物的上述问题。

发明简述

[0015] 本发明涉及用于粘性或角质材料的粘合制品,该制品包括着色剂和 / 或活性剂。

[0016] 本发明还涉及粘合制品,该制品包括包含着色剂和 / 或活性剂的粘结层和聚合物层。这样的粘合制品可在制品的一个或两个侧面还包含保护层或可去除层。

[0017] 本发明还涉及粘合制品,该粘合制品包括包含着色剂和 / 或活性剂的粘结层和聚合物层,其中聚合物层具有少于 50 秒、优选少于 40 秒,更优选少于 35 秒和最优选少于 30 秒的 Persoz 硬度和相当于低于 50mg,优选低于 40mg,更优选低于 30mg 和最优选低于 20mg 失重的磨蚀阻力,聚合物安排被配置为当制品基本上也不含溶剂时,制品的断裂伸长率大于 30%,优选大于 40%,更优选大于 50% 和最优选大于 60%。

[0018] 本发明还涉及将粘合制品施加到粘性或角质材料的方法,所述粘合制品包括着色剂和 / 或活性剂。

[0019] 本发明也涉及治疗、护理、美容或增强粘性或角质材料外观的方法,所述方法包括将本发明的粘合制品施加到粘性或角质材料以治疗、护理、美容和 / 或增强角质材料的外观。

[0020] 本发明还涉及制备粘合制品的方法,该粘合制品包括粘结层和含有至少一种着色剂和 / 或至少活性剂的功能层或聚合物层,所述方法包括:使包含粘结层的第一种层压材料与包含功能层或聚合物层的第二种层压材料接触,以形成包含粘结层和功能层或聚合物层的片材。优选,粘结层与功能层或聚合物层相邻并接触。然后,片材可被切割为合适的大小并成形,以形成装饰性和 / 或护理性粘合制品。

[0021] 本发明也涉及制备粘合制品的方法,所述方法包括通过将粘结层涂覆至第一个基体上来制备第一种层压材料,通过将聚合物层或功能层涂覆至第二个基体上来制备第二种层压材料,和使第一种层压材料与第二种层压材料接触以形成粘合制品。这样的方法也可包括使第一种层压材料暴露至升高的温度,以除去存在于粘结层中的溶剂和 / 或交联材

料。这样的方法可还包括将粘合制品切割为各种大小并成形,以易于施加到粘性或角质材料例如指甲上。

[0022] 应该理解,上述概括性描述和以下详细描述仅为例证和说明性的,并不限制本发明。

附图简述

[0023] 图 1 描绘了通过将粘结层涂覆至基体上形成的第一种层压材料产生的横切面图。

[0024] 图 2 描绘了通过将聚合物层涂覆至基体上形成的第二种层压材料产生的横切面图。

[0025] 图 3 描绘了通过使先前附图的第一和第二种层压材料接触产生粘合制品的横切面图。

[0026] 图 4 描绘了如实施例 1 和 2 中制备的本发明装饰性制品实施例的横切面图。

[0027] 图 5 描绘了样品实施例的横切面图,该样品施加于圆盘以使样品垂直于轮子的运动方向,并且相互间隔相等,可用于测定耐磨性。

[0028] 图 6 描绘了蝴蝶结形样品实施例的横切面图,该样品可用于测定拉伸强度。

发明详述

[0029] 如本文使用,表达“至少一种”表示一种或多种,并且因此包括单独的组分以及混合物/组合。

[0030] 除了在操作实施例中以外,或者另外指明,所有表达成分和/或反应条件的量的数值应理解为在所有情况中用术语“约”修饰,表示在所指明数值的 10% -15% 范围内。

[0031] “化妆品上可接受的”表示所讨论的物品与任何角质材料相容。例如,“化妆品上可接受的介质”表示与任何角质材料相容的介质。

[0032] “角质材料”包括例如皮肤、毛发、指甲、睫毛、眼睑、眉毛、嘴唇及身体或面部皮肤的任何其它区域。如本文使用,“取代的”表示包含至少一个取代基。取代基的非限定性实例包括原子例如氧原子和氮原子以及官能团例如羟基、醚基、烷氧基、酰氧基烷基、氧基亚烷基、聚氧化亚烷基、羧酸基团、胺基、酰基氨基、酰胺基、含有卤素的基团、酯基、巯基、磺酸酯基、硫代硫酸酯基、硅氧烷基和聚硅氧烷基。一个或多个取代基可被进一步取代。

[0033] 如本文使用,“挥发性的”表示具有少于约 100℃ 的闪点。

[0034] 如本文使用,“非挥发性的”表示具有大于约 100℃ 的闪点。

[0035] 如本文使用,“水不溶性的”表示反应产物在暴露于水时保持其结构且不溶解。

[0036] 本发明的组合物、方法和试剂盒可包含必要元素及本文描述的本发明限度、由其组成或基本上由其组成,以及任何另外或任选的成分、组分或本文描述的限度或者存在于打算用于角质材料的个人护理组合物中的任何其它有用成分。

[0037] “Persoz 硬度”可通过本领域内任何合适的方法测定。例如, Persoz 硬度可在确定的温度(例如 30℃)下,于确定的湿度(例如 50% RH)下,采用 Persoz Pendulus 测定。合适的方案在以下进行阐述:

[0038] 自样品除去任何保护层或释放衬里。将样品的粘结侧施加于玻璃板,然后在 30℃ 下干燥样品 23 小时,并在悬摆环境下干燥另外 1 小时。

[0039] 然后,将 Persoz 悬摆置于被施加到玻璃板上的样品上。然后,测定 Persoz 悬摆多次运行自 12° 摆幅至 4° 摆幅摆动花费的时间(例如 10 次测量),然后计算平均值。

[0040] 可通过本领域内任何合适的方法测量“耐磨性”。例如,样品可在确定的力下,经受砂轮的作用,并可测量其对这样摩擦的抗性。

[0041] 例如,可采用可在“TABER INDUSTRIES”得到的“5130ABRASER”。这样的耐磨试验仪一般由以下组件组成:

[0042] a) 以 (60+/-2) 转 / 分钟的速度旋转的工作台,其允许样品固定在其上;

[0043] b) 具有每轮 250g 侧面质量的两个砂轮(例如 TaberCS-10F)。

[0044] c) 具有 100mm 外径的圆盘。

[0045] d) 载有圆盘的装置。

[0046] e) 测定旋转工作台转数的转数计数器,和

[0047] f) 抽吸装置。

[0048] 耐磨试验仪在确定的温度(例如 23°C)和确定的湿度(例如 26% RH)下运转。

[0049] 合适的方案在下面阐述。

[0050] 首先,用合适的溶剂例如丙酮清洁圆盘。其次,制备多个样品以经受耐磨性试验,(例如 8 个样品)。用于以上被鉴别大小的轮子的合适样品为 10mm×20mm。自待试验的样品除去任何保护层或释放衬里。样品采用其粘结侧施加于圆盘,以使样品垂直于轮子运动方向,并且相互间隔相等(参见图 4)。将其上具有样品的圆盘在 30°C 下干燥 24 小时。测量其上具有样品的圆盘重量,以确定摩擦前重量。

[0051] 在进行任何测量前,通过旋转多次(例如 20 次)将轮子重修表面。然后,根据需要的转数设置耐磨试验仪,并运行装置。在旋转后,测量其上具有样品的圆盘重量并确定失重。

[0052] “拉伸强度”可通过本领域内任何合适的方法测量。在理论上,通过拉伸直到其断裂来试验评定样品的机械特性。试验测定断裂伸长率、弹性模量、断裂应力和断裂能量。合适的方案在下面阐述:

[0053] 自打算试验的样品除去任何保护层或释放衬里,并在 30°C 下干燥样品 24 小时。将打算试验的样品(例如 6 个样品)切割为蝴蝶结形(对这样形状的具体实例参见图 5)。

[0054] 在包括确定温度和确定相对湿度的标准环境(例如 19°C 和 30% RH)下,准备张力试验机(例如用于牵引模式的质构分析仪 TA-XT2i)。设定试验机合适的牵引速度(例如 50mm/分钟)。用夹紧装置固定样品以便样品的窄、中央部分在机器的夹紧装置之间,并运行机器。结果应为描绘应力(MPa)与应变(%)关系的曲线。由此,可测定所有供试样品的平均断裂伸长率。

[0055] 可通过本领域任何合适的方法测定“粘着性”或“剥离功(work of debonding)”。合适方案的实例在下面阐述。

[0056] 首先,制备打算试验的样品。样品表面必须大于 5mm×5mm。

[0057] 准备粘着性试验机(例如质构分析仪 TA-XT2i),以评价对样品的剥离功。安装粘着性探头。粘着性探头可为具有 5mm 直径的不锈钢圆柱体。该粘着性探头的基准可为“SMS P/5”。其次,应自样品除去任何保护层或释放衬里,并且样品应在 30°C 下干燥 24 小时。然后,在 35°C 下将双侧胶粘带施加于板上,然后将待升高的样品施加于胶粘带上,以便样品的

非粘结侧与胶粘带接触。

[0058] 在运行装置时,压紧前的速度可为 0.1mm/s。压缩力(压紧步骤)可为 0.01MPa(20 秒)。压紧后的速度(牵引步骤)可为 0.1mm/s。牵引步骤期间的剥离功得到评价。相当于曲线下面积的值相应于作为牵引步骤期间替代函数的压力(J/m²)。可在包括确定温度和确定相对湿度的标准环境(例如 19°C 和 30% RH)下运行装置。

[0059] 可通过本领域任何合适的方法测定“耐热性”。合适方案的实例在下面阐述。

[0060] 首先,自样品除去任何保护层或释放衬里,并通过在标准环境下干燥样品(例如在 25°C 和 50% RH 下干燥 24 小时)制备打算试验的样品。

[0061] 按照以下条件,准备耐热性试验机(例如来自 Netzsch 的 TGA 209C)。-吹扫气体:空气(流速=30ml/分钟)。-坩埚:来自 TA Instruments 的铂烤钵 50 μl。-温度校准:阿卢梅尔合金、镍、Perkaloy 和铁的居里点。-重量校准:1g 标准重量-样品重量:3-7mg-热处理:以 5°C/分钟,从 30°C 加热至 400°C。

[0062] 粘结层

[0063] 按照本发明,提供了包含粘结层的粘合制品。按照本发明,任何合适的胶粘材料可用于粘结层。优选,胶粘材料为压敏粘合剂,并且压敏粘合剂为医疗或药用等级的粘合剂,其适用于化妆应用,其中其为非细胞毒性、非过敏性和非刺激性的。

[0064] 为了本发明的目的,术语“胶粘材料”表示具有粘合特性的聚合物或聚合物系统,其可包含一种或多种可具有不同性质的聚合物。该胶粘材料可以聚合物溶液或聚合物颗粒在溶剂中的分散体形式存在。该胶粘材料也可包含膜改性剂例如增塑剂。如本领域已知的那样,根据胶粘材料的性质,可能需要使材料暴露于辐射源例如电子束、γ-射线、紫外辐射或热能,以将材料转化为压敏粘合剂。

[0065] 按照本发明,胶粘材料可选自“压敏粘合剂”类型的粘合剂例如在“压敏粘合剂技术手册(Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology)”第 3 版, D. Satas 中列举的那些粘合剂,其公开内容因此通过引用结合到本文中。

[0066] 按照优选的实施方案,胶粘材料可自含水或有机溶剂被直接涂覆到基体例如保护层或可除去层上。按照这样的实施方案,溶剂优选自粘结层除去,然后通过粘结层上或与粘结层一起形成聚合物层或功能层或将聚合物层或功能层组合,来形成粘合制品。

[0067] 按照其它优选的实施方案,胶粘材料不包含有效量的溶剂(即其基本上不含溶剂或完全不含溶剂)。按照这样的实施方案,粘结层可直接在基体例如保护层或可去除层上或在聚合物层上形成。

[0068] 按照本发明,合适的溶剂基压敏粘合剂包括溶解或分散于溶剂中的聚合物树脂。聚合物树脂的化学组成可基于丙烯酸类聚合物、天然和合成橡胶、聚硅氧烷聚合物和杂化化合物,其组合丙烯酸和橡胶组分或丙烯酸与聚硅氧烷基聚合物。增塑剂、增粘剂、表面活性剂、交联化合物可包含在粘合剂制剂中,以控制干燥和固化粘结层的物理特性,如本领域已知的那样。

[0069] 合适的胶粘材料包括选自嵌段或统计共聚物的聚合物,该共聚物包含至少一种单体或单体的组合,其得到的聚合物具有少于室温(25°C)的玻璃化转变温度,这些单体或单体的缔合物可能选自例如丁二烯、乙烯、丙烯、异戊二烯、异丁烯和硅氧烷(silicone)及其混合物。这样合适材料的具体实例包括但不限于苯乙烯-丁二烯-苯乙烯、苯乙烯-(乙

烯-丁烯)-苯乙烯或苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯类型的嵌段聚合物,例如来自 SHELL CHEMICAL Co. 在商品名“Kraton®”下销售的或来自 EXXON 在商品名“Vector®”下销售的那些;聚氨酯、丙烯酸类聚合物、聚硅氧烷、丁基橡胶、乙烯-醋酸乙烯酯聚合物、用脂肪链任选改性的聚酰胺、天然橡胶及其混合物。它们可尤其为衍生自乙烯基单体与聚合物类物质共聚的胶粘共聚物,例如在专利 U. S. 专利第 6136296 号中描述的那些或在 U. S. 专利第 5929173 号中描述的那些聚合物,它们具有 T_g 在 0°C - 45°C 范围内的聚合物骨架,用衍生自丙烯酸和 / 或甲基丙烯酸单体的链接枝,并比较起来具有在 50°C - 200°C 范围内的 T_g 。

[0070] 优选,粘结层的粘合性使粘合制品不能在施加于角质材料表面 8 小时,更优选为 12 小时和更优选为 24 小时之后通过手工剥离除去。

[0071] 粘结层优选具有 1 微米 -100 微米的厚度,尤其是 1 微米 -50 微米,和最优选为 1 微米 -25 微米。

[0072] 按照优选的实施方案,粘结层导致大于 0.5J/m^2 的剥离(粘着)功。当粘结层基本上不含溶剂时,这是尤其优选的。

[0073] 聚合物层或功能层

[0074] 按照本发明,提供了包含聚合物层或功能层的粘合制品。按照本发明,聚合物层可为单一的聚合物层。然而,聚合物层也可两个或更多个聚合物亚层的组合,这些亚层组合形成聚合物层。

[0075] 按照优选的实施方案,聚合物层包含第一层和与所述第一层相邻的第二层。如果需要,第二层可为基本上透明的。按照优选的实施方案,第二层的厚度优选少于 $20\mu\text{m}$,并且更优选少于 $10\mu\text{m}$,第一层的厚度与第二层的厚度之间的比率优选在 3-50 范围内,优选在 4-25 范围内,并且更优选在 5-20 范围内,包括其间的所有范围和亚范围。

[0076] 按照本发明,聚合物层(或一个或多个亚层)包含至少一种成膜聚合物。按照优选的实施方案,聚合物层(或亚层)任选还包含至少一种共成膜剂和 / 或至少一种膜改性剂。

[0077] 按照尤其优选的实施方案,包含聚合物层的粘合制品具有少于 50 秒,优选少于 40 秒,更优选少于 35 秒和最优选少于 30 秒的 Persoz 硬度,和 / 或相当于低于 50mg,优选低于 40mg,更优选低于 30mg 和最优选低于 20mg 失重的磨蚀阻力,聚合物安排被配置为以便当制品基本上也不含溶剂时,制品的断裂伸长率大于 30%,优选大于 40%,更优选大于 50% 和最优选大于 60%。

[0078] 按照本发明优选的实施方案,粘结层与聚合物层直接接触。因此,优选的是粘结层中的材料与聚合物层中的材料通过其化学性质相容。例如,用于胶粘材料的溶剂可以能够导致与之接触放置的交联膜的质量相对于交联膜的初始重量增加例如至少 10% (重量)。这样的增加可以更具体地讲反映了膜质量的增加。

[0079] 成膜聚合物

[0080] 按照本发明,聚合物层包含至少一种成膜剂。按照本发明,可采用任何合适的成膜剂。如本文使用,“成膜剂”或“成膜剂”表示例如在伴随成膜剂的溶剂已经蒸发、吸收和 / 或扩散到基体中后,在施加至其上的基体上剩下膜的聚合物或树脂。

[0081] 按照本发明优选的实施方案,成膜剂为具有大于其缠结间距的分子量的固体聚合物。为了本发明的目的,“缠结间距”可以采用平台区的 G' 模量计算。如在“聚合物的粘弹

性 (Viscoelastic Properties of Polymers) ”第 2 版 1970—John D. Ferry—John Wiley & Sons, Inc., 第 403-404 页的摘录中阐明的那样：

[0082] “在缠结偶联的概念图表中,最重要的参数是偶联位置 M_e 之间的平均分子量或链原子的平均数 $jP_e = jM_e/M_0$, 其中 j 为每单体单位的链原子数, 和 M_0 为单体分子量;”...“存在几种方法用于估算其值。

[0083] 如果 G' 完全地独立于平台区的频率”... “其值本文可称为 G_{eN}^0 , 缠结网络的虚拟平衡模量, 可涉及“... “缠结网络股的密度 v_e :

[0084] $G_{eN}^0 = g_N v_e RT = g_N \rho RT / M_e = 1 / J_{eN}^0$

[0085] 其中 g_N 为并非完全不一致的数值因素 (不必与较早期的公式同样为 g) 并且 ρ 为密度。 G_{eN}^0 值可类似地自松弛弹性模量的平台区得到 ; 或者其交互 J_{eN}^0 “... “得自蠕变柔量或动态存储柔量的平台。

[0086] 以该方式估算的许多值已经在文献中给出。“实例在以下表 1 中给出。

聚合物	温度℃	$\log J_{eN}^0$	M_e	j	M_0	jP_e	参考文献
甲基丙烯酸酯聚合物							
甲基(无规的)	110	-6.79	5,900	2	100	59	15
2-乙基丁基	100	-6.16	21,400	2	170	130	16
正己基	100	-5.94	33,900	2	170	200	17
正辛基	100	-5.52	87,000	2	198	440	18
橡胶							
Hcvca 橡胶	25	-6.59	5,750	4	68	340	1
1,4-聚丁二烯 ^a	25	-7.06	1,900	4	54	140	2
1,4-聚丁二烯,	25	-6.88	2,950	4	54	220	19
顺式 ^b							
1,2-聚丁二烯	25	-6.79	3,550	2	54	130	1
苯乙烯-丁二烯	25	-6.89	3,000	4	65.5	180	20
共聚物 ^c							
丁基橡胶 ^d	25	-6.46	8,500	2	56	300	19
乙烯-丙烯共聚	25	-7.10	1,660	2	34.3	100	21
物 ^e							
普通							
聚异丁烯	25	-6.40	8,900	2	56	320	22
聚二甲基硅氧	25	-6.47	8,100	2	74	220	23
烷 ^f							
聚苯乙烯 ^g	160	-6.30	18,100	2	104	350	3

[0087] 化学物质的实例 (可选自合适的聚合物或共聚物) 包括但不限于聚烯烃 (聚乙烯、聚丙烯、聚异丁烯等)、聚氯乙烯、聚醋酸乙烯酯及其衍生物、苯乙烯类、聚丙烯酸类、聚酯、聚酰胺、聚酰亚胺、聚氧化亚烷基、氟化聚合物、纤维素类、具有芳族骨架的聚合物、聚碳酸酯、芳族聚砜、聚苯硫醚 (PPS)、聚苯醚、聚醚酰亚胺、芳族聚酰胺、聚酰胺-酰亚胺、聚芳醚酮 (polyaryletherketones)、聚氨酯、聚硅氧烷、酚醛聚合物 (phenolic polymer)、酚醛

聚合物 (formophenolic polymer)、环氧化物及其混合物。

[0088] 按照尤其优选的实施方案, 聚合物层包含至少一种其能够被交联的成膜剂。按照这些实施方案, 任何交联方法是可接受的, 例如化学交联、离子交联 (络合作用) 和物理交联 (具有 H- 键和 / 或相分离)。优选, 这样的聚合物具有至少一个低于环境温度的 T_g (玻璃化转变温度)。这样聚合物的合适实例包括但不限于:

[0089] 苯乙烯类: 包括例如物理交联的苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯、苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯和苯乙烯-乙烯/丙烯-苯乙烯嵌段共聚物。商品级的这些化学品可在商品名 Kraton 下得到 (例如 Kraton G 和 Kraton D 产品系列)。也包括例如可以 Nanostrength 产品系列得自 Arkema 的物理交联的苯乙烯-丁二烯-甲基丙烯酸甲酯嵌段共聚物;

[0090] 聚丙烯酸类: 包括例如可以 Nanostrength 产品系列得自 Arkema 的物理交联的甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸甲酯嵌段共聚物。也包括例如 UV- 交联的丙烯酸/苯乙烯水分散体例如来自 BASF 的 Acronal DS 6252;

[0091] 聚硅氧烷类: 包括例如来自 Wacker 的 Elastosil 级化学交联的硅橡胶 (例如 Elastosil N2010) 和丙烯酸/聚硅氧烷共聚物; 和

[0092] 缩聚物 (包括聚氨酯、丙烯酸聚氨酯、聚硅氧烷聚氨酯、聚脲类、聚脲聚氨酯、聚酯聚氨酯、聚醚聚氨酯、聚酯、聚酰胺、聚酯酰胺、环氧化合物) 例如来自 Wacker 的 Geniomer 产品系列的物理交联的聚二甲基硅氧烷-脲共聚物。

[0093] 按照本发明其它尤其优选的实施方案, 成膜聚合物具有至少一个大于环境温度的 T_g 和大于聚合物缠结重量的分子量。这样聚合物的合适实例包括但不限于:

[0094] (甲基) 丙烯酸酯和 / 或酰胺均聚物和共聚物, 尤其是由甲基、乙基、丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、环己基、2- 乙基己基、庚基、辛基、异冰片基、降冰片基或金刚烷基丙烯酸酯和 / 或甲基丙烯酸酯或者相应的 (甲基) 丙烯酰胺的聚合或共聚生成的聚合物。这些聚合物优选包含最高达 20% 的极性共聚单体, 例如 (甲基) 丙烯酸、(甲基) 丙烯酰胺、羟乙基 (甲基) 丙烯酸酯、2- 羟基丙基 (甲基) 丙烯酸酯、(甲基) 丙烯腈及其混合物。它们也可自至少一种所提及的单体与苯乙烯或取代苯乙烯的共聚生成;

[0095] 乙烯基酯或酰胺均聚物和共聚物, 尤其是在极性共聚单体例如巴豆酸、烯丙氧基乙酸、马来酸酐 (或酸)、衣康酸酐 (或酸)、乙烯基乙酰胺和乙烯基甲酰胺存在或不存在下, 由醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯或叔碳酸乙烯酯的聚合生成的均聚物和共聚物。类似地, 这样的聚合物可由至少一种所提及的单体与苯乙烯或取代苯乙烯的共聚生成。因此, 合适的乙烯基聚合物可由选自乙烯基酯、苯乙烯或丁二烯的单体均聚或共聚反应生成。作为乙烯基酯的实例, 可提及醋酸乙烯酯、新癸酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯和叔丁基苯甲酸乙烯酯。

[0096] 纤维素和纤维素衍生物, 例如纤维素酯如醋酸纤维素、丙酸纤维素、丁酸纤维素、乙酸丙酸纤维素和乙酸丁酸纤维素; 和

[0097] 缩聚物, 优选选自以下聚合物和共聚物: 聚氨酯、丙烯酸聚氨酯、聚脲类、聚脲聚氨酯、聚酯聚氨酯、聚醚聚氨酯、聚酯、聚酯-酰胺、脂肪链聚酯、环氧化合物。

[0098] 聚酯包括以已知的方式, 通过脂肪族或芳族二元酸与脂肪族或芳族二元醇或多元醇的缩聚作用得到的那些。作为脂肪族二元酸, 可以使用琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、

辛二酸或癸二酸。作为芳族二元酸,可以使用对苯二甲酸或间苯二甲酸,或者衍生物例如邻苯二甲酸酐。作为脂肪族二元醇,可以使用乙二醇、丙二醇、一缩二乙二醇、新戊二醇、环己烷二甲醇或 4,4'-(1-甲基亚丙基)-双酚。作为多元醇,可以使用甘油、季戊四醇、山梨醇或三羟甲基丙烷。

[0099] 按照本发明的一个实施方案,成膜剂为成膜线性嵌段乙烯型聚合物,其优选包含具有不同玻璃化转变温度(T_g)的至少一个第一嵌段和至少一个第二嵌段,所述第一和第二嵌段通过包含至少一个构成第一嵌段的单体和至少一个构成第二嵌段的单体的中间嵌段相互连接。有利地是,嵌段聚合物的第一和第二嵌段彼此不相容。这样的聚合物例如在文件 EP 1411069 或 WO 04/028488 中得到描述,其全部公开内容因此通过引用结合到本文中。

[0100] 按照其它的实施方案,颗粒的水分散体、成膜聚合物的水分散体或胶乳可用于聚合物层。例如,聚合物层可由蒸发成膜聚合物颗粒的水分散体的水相生成。用于这样用途的合适的成膜聚合物包括但不限于缩聚型或自由基型的合成聚合物、天然来源的聚合物及其混合物。合适的成膜聚合物的具体实例包括但不限于以胶乳、缩聚物、聚氨酯、聚氨酯-丙烯酸、聚氨酯-聚乙烯吡咯烷酮、聚酯-聚氨酯、聚醚-聚氨酯、聚脲、聚脲-聚氨酯、聚酯、聚酯酰胺、脂肪链聚酯、聚酰胺、环氧树脂树脂及其混合物的形式存在。

[0101] 自由基型的聚合物可尤其为丙烯酸和/或乙烯基聚合物或共聚物。阴离子型自由基聚合物为优选的。作为具有可在自由基聚合期间使用的阴离子基团的单体,可以提及丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、马来酸酐或 2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸。丙烯酸类聚合物可由选自丙烯酸或甲基丙烯酸的酯和/或酰胺的单体共聚产生。作为酯型单体的实例,可以提及甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯和甲基丙烯酸十二烷基酯。作为酰胺型单体的实例,可以提及 N-叔丁基丙烯酰胺和 N-叔辛基丙稀酰胺。

[0102] 也可以提及由一种或多种自由基单体的自由基聚合生成的聚合物,所述单体在至少一种聚合物先前存在的颗粒表面内和/或部分在其表面上,所述聚合物选自聚氨酯、聚脲、聚酯、聚酯酰胺和/或醇酸树脂。这些聚合物通常称为杂化聚合物。

[0103] 成膜聚合物以相对于聚合物层的总重量约 1% - 约 100%,优选以约 25% - 约 100%,和优选以约 50% - 约 100% (重量) 范围内包括其间的所有范围和亚范围的量存在于聚合物层中。

[0104] 膜改性剂

[0105] 按照本发明优选的实施方案,聚合物层可还任选包含至少一种膜改性剂。按照本发明,“膜改性剂”为以下物质,该物质改变膜的任何物理特性例如拉伸强度、伸长率、脆性和/或柔顺性。

[0106] 膜改性剂的合适实例包括但不限于增塑剂、聚结剂、胶粘剂、湿润剂和抗微生物剂。

[0107] 合适的膜改性剂包括例如二醇及其衍生物如一缩二乙二醇乙醚、一缩二乙二醇甲醚、一缩二乙二醇丁醚、一缩二乙二醇己醚、乙二醇乙醚、乙二醇丁醚或乙二醇己醚;二醇酯、丙二醇衍生物,并且尤其是丙二醇苯醚、丙二醇二乙酸酯、一缩二丙二醇丁醚、二缩三丙二醇丁醚、丙二醇甲醚、一缩二丙二醇乙醚、二缩三丙二醇甲醚和一缩二乙二醇甲醚、丙二

醇丁醚, 酸尤其是羧酸的酯例如枸橼酸酯、尤其是枸橼酸三乙酯、枸橼酸三丁酯、乙酰基枸橼酸三乙酯、乙酰基枸橼酸三丁酯、2-三乙基己基乙酰基枸橼酸酯; 邻苯二甲酸酯, 尤其是邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二戊酯、邻苯二甲酸二甲氧基乙酯; 磷酸酯, 尤其是磷酸三甲酚酯、磷酸三丁酯、磷酸三苯酯、三丁氧基乙基磷酸酯; 酒石酸酯, 尤其是酒石酸二丁酯; 己二酸酯、碳酸酯、癸二酸酯、苯甲酸苄酯、乙酰基蓖麻醇酸丁酯、乙酰基蓖麻醇酸甘油酯、羟基乙酸丁酯、樟脑、三醋酸甘油酯、N-乙基-o, p-甲苯磺酰胺; 环氧乙烷化衍生物例如环氧乙烷化油, 尤其是植物油例如蓖麻油; 硅油, 及其混合物。

[0108] 如果存在, 膜改性剂以相对于聚合物层的总重量约 0.1% - 约 99%, 优选以约 1% - 约 75%, 和优选以约 10% - 约 50% (重量) 范围内包括其间的所有范围和亚范围的量存在于聚合物层中, 并且膜改性剂和成膜剂以约 10 : 1-约 1 : 100, 优选以约 2 : 1-约 1 : 10, 优选以约 1 : 1-约 1 : 5 包括其间的所有范围和亚范围的重量比例存在于聚合物层中。

[0109] 共成膜聚合物

[0110] 按照本发明的优选实施方案, 聚合物层可还任选包含至少一种共成膜聚合物。优选, 共成膜聚合物具有低于 20000g/mol 的分子量 (Mw)。

[0111] 共成膜聚合物的优选实例包括缩聚物, 例如以上讨论的那些缩聚物, 尤其是与纤维素酯成膜剂组合。这样共成膜聚合物的具体实例包括聚酯 (尤其是脂肪链聚酯, 并且更尤其是具有 CTFA 名称的共聚物: “邻苯二甲酸酐 / 甘油 / 缩水甘油癸酸酯共聚物” 和 “己二酸, 新戊二醇 / 偏苯三酸酐共聚物”)、醇酸树脂、甲苯磺酰胺 / 甲醛缩合物、聚氨酯和聚脲-氨酯、丙烯酸树脂、聚硅氧烷树脂 (非挥发性或部分挥发性)。[00102] 如果存在, 共成膜聚合物以相对于聚合物层的总重量约 1% - 约 99%, 优选以约 10% - 约 90%, 和优选以约 25% - 约 75% (重量) 范围内包括其间的所有范围和亚范围的量存在于聚合物层中, 并且共成膜聚合物和成膜剂以约 100 : 1-约 1 : 100, 优选以约 10 : 1-约 1 : 10, 优选以约 3 : 1-约 1 : 3 包括其间的所有范围和亚范围的重量比例存在于聚合物层中。

[0113] 保护层或可去除层

[0114] 按照本发明的优选实施方案, 粘合制品可还任选包含至少一个保护层或可去除层或者基体。保护层或可去除层可与粘结层、聚合物层或两者相邻。如果与粘结层相邻, 保护层或可去除层允许粘结层保持粘合性直到其去除, 并且其也保护粘结层。如果与聚合物层相邻, 保护层或可去除层保护聚合物层直到其去除。

[0115] 合适的保护层或可去除层包括但不限于可去除衬里例如在透皮贴剂领域已知的, 如任选涂覆释放聚合物象聚硅氧烷聚合物的低能聚合物膜象聚乙烯、PTFE 或纸张。

[0116] 按照本发明尤其优选的实施方案, 本发明的粘合制品呈现耐热性, 导致在 250°C 下失重低于 30%, 优选低于 20%, 和更优选低于 10%。

[0117] 也按照尤其优选的实施方案, 本发明的粘合制品包括:

[0118] I) 粘结层, 该粘结层具有第一表面和与所述第一表面相对的第二表面;

[0119] II) 聚合物安排, 该聚合物安排可为包含至少一种成膜聚合物的一层或多层, 并且具有与粘结层的所述第一表面接触的第一表面, 和与所述第一表面相对的第二表面, 当制品基本上不含溶剂时, 聚合物层状安排的第二表面具有少于 50 秒, 优选少于 40 秒, 更优选

少于 35 秒和高度优选少于 30 秒的 Persoz 硬度,以及相当于低于 50mg,优选低于 40mg,更优选低于 30mg 和高度优选低于 20mg 失重的磨蚀阻力,所述聚合物安排被配置成当制品也基本上不含溶剂时,制品的断裂伸长率大于 30%,优选大于 40%,更优选大于 50%和高度优选大于 60%,所述聚合物安排包括:

[0120] a) 第一层,该第一层具有所述第一表面,并包含:i) 如以上描述的成膜聚合物;和 ii) 如以上描述的辅助膜改性剂;和

[0121] b) 第二层,该第二层相邻所述第一层,并具有聚合物安排的所述第二表面,所述第二层包含成膜聚合物,该成膜聚合物选自:

[0122] 1) (甲基)丙烯酸酯和/或酰胺均聚物和共聚物,尤其是由甲基、乙基、丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、环己基、2-乙基己基、庚基、辛基、异冰片基、降冰片基或金刚烷基丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯或者相应的(甲基)丙烯酰胺的聚合或共聚生成的聚合物。这些聚合物优选包含 0-20%的极性共聚单体例如(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酰胺、羟乙基(甲基)丙烯酸酯、2-羟基丙基(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯腈。它们也可自苯乙烯或取代苯乙烯的共聚生成;

[0123] 2) 乙烯基酯或酰胺均聚物和共聚物,尤其是在极性共聚单体例如巴豆酸、烯丙氧基乙酸、马来酸酐(或酸)、衣康酸酐(或酸)、乙烯基乙酰胺和乙烯基甲酰胺存在或不存在下,由醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯或叔碳酸乙烯酯的聚合生成的均聚物和共聚物。类似地,它们可由至少一种所提及的单体与苯乙烯或取代苯乙烯的共聚生成;

[0124] 3) 纤维素和纤维素衍生物,例如硝酸纤维素和/或纤维素酯如醋酸纤维素、丙酸纤维素、丁酸纤维素、乙酸丙酸纤维素和乙酸丁酸纤维素;

[0125] 4) 缩聚物,优选选自以下聚合物和共聚物:聚氨酯、丙烯酸聚氨酯、聚脲类、聚脲聚氨酯、聚酯聚氨酯、聚醚聚氨酯、聚酯、聚酯-酰胺、脂肪链聚酯、环氧化合物。

[0126] 聚酯包括以已知的方式,通过脂肪族或芳族二元酸与脂肪族或芳族二元醇或多元醇的缩聚得到的那些。作为脂肪族二元酸,可以使用琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸或癸二酸。作为芳族二元酸,可以使用对苯二甲酸或间苯二甲酸,或者衍生物例如邻苯二甲酸酐。作为脂肪族二元醇,可以使用乙二醇、丙二醇、一缩二乙二醇、新戊二醇、环己烷二甲醇或 4,4'-(1-甲基亚丙基)-双酚。作为多元醇,可以使用甘油、季戊四醇、山梨醇或三羟甲基丙烷。

[0127] 按照本发明的一个实施方案,成膜聚合物为成膜线性嵌段乙烯型聚合物,其优选包含具有不同玻璃化转变温度(Tg)的至少一个第一嵌段和至少一个第二嵌段,所述第一和第二嵌段通过包含至少一个构成第一嵌段的单体和至少一个构成第二嵌段的单体的中间嵌段相互连接。有利地是,嵌段聚合物的第一和第二嵌段彼此不相容。这样的聚合物例如在文件 EP 1411069 或 WO 04/028488 中得到描述,其全部公开内容因此通过引用结合到本文中。

[0128] 按照本发明的另一个实施方案,聚合物层衍生自蒸发成膜聚合物颗粒的水分散体的水相。在该情况中,成膜聚合物可选自成膜聚合物颗粒的水分散体或胶乳,并且在该情况中,本发明的组合物包含至少一个水相。

[0129] 包含一种或多种成膜聚合物的水分散体可由本领域技术人员基于其普通知识,尤其是通过乳液聚合或通过分散预先形成的聚合物制备。在可用于本发明组合物的该类型成

膜聚合物中,可以提及缩聚型或自由基型的合成聚合物、天然来源的聚合物及其掺混物。这样物质的具体实例包括但不限于以上提及的聚合物(均聚物和共聚物),并且更特别是以上 1-3 类聚合物。

[0130] 例如,在缩聚物中,因此可以提及阴离子型、阳离子型、非离子型或两性聚氨酯、聚氨酯-丙烯酸、聚氨酯-聚乙烯吡咯烷酮、聚酯-聚氨酯、聚醚-聚氨酯、聚脲、聚脲-聚氨酯及其掺混物。

[0131] 也可以提及聚酯、聚酯酰胺、脂肪链聚酯、聚酰胺和环氧树脂。这样的聚酯可以已知的方式,通过脂肪族或芳族二元酸与脂肪族或芳族二元醇或多元醇的缩聚得到。作为脂肪族二元酸,可以使用琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸或癸二酸。作为芳族二元酸,可以使用对苯二甲酸或间苯二甲酸,或者衍生物例如邻苯二甲酸酐。作为脂肪族二元醇,可以使用乙二醇、丙二醇、一缩二乙二醇、新戊二醇、环己烷二甲醇或 4,4'-(1-甲基亚丙基)-双酚。作为多元醇,可以使用甘油、季戊四醇、山梨醇或三羟甲基丙烷。

[0132] 自由基型的聚合物可尤其是丙烯酸和/或乙烯基聚合物或共聚物。阴离子型自由基聚合物被优选使用。作为具有可在自由基聚合期间使用的阴离子基团的单体,可以提及丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、马来酸酐或 2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸。丙烯酸类聚合物可由选自丙烯酸或甲基丙烯酸的酯和/或酰胺的单体共聚产生。作为酯型单体的实例,可以提及甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯和甲基丙烯酸十二烷基酯。作为酰胺型单体的实例,可以提及 N-叔丁基丙烯酰胺和 N-叔辛基丙烯酰胺。乙烯基聚合物可由选自乙烯基酯、苯乙烯或丁二烯的单体均聚或共聚反应生成。作为乙烯基酯的实例,可提及醋酸乙烯酯、新癸酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯和叔丁基苯甲酸乙烯酯。也可以使用丙烯酸/聚硅氧烷共聚物。

[0133] 也可以提及由一种或多种自由基单体的自由基聚合生成的聚合物,所述单体在至少一种聚合物先前存在的颗粒表面内和/或部分在其表面上,所述聚合物选自聚氨酯、聚脲、聚酯、聚酯酰胺和/或醇酸树脂。这些聚合物通常称为杂化聚合物。

[0134] 着色剂和活性剂

[0135] 按照本发明的优选实施方案,粘合制品在制品的至少一层中还包含着色剂和/或活性剂。优选,聚合物层包含着色剂和/或活性剂。然而,除聚合物层之外或者替代聚合物层,粘结层可包含着色剂和/或活性剂。着色剂例如颜料或染料可提供给制品已经施加至其上的角质材料美学益处。活性剂可提供给制品已经施加至其上的角质材料化妆或药理学益处。

[0136] 因此,例如,组合物可包含用于角质材料的硬化剂或补强剂、促进指甲生长的活性物质例如二甲砷和/或用于治疗各种位于指甲的病症的活性物质例如抗真菌剂或抗微生物剂。

[0137] 合适的着色剂包括常规用于化妆品组合物的颜料、染料和珍珠质,包括常规用于化妆品组合物的有机或无机着色剂两者。颜料包含无机或有机的,打算用于将得到的产物着色和/或遮光的白色或有色颗粒。优选,如果存在,颜料或珍珠质以相对于粘合制品的总重量 0.01-30wt.%,更优选以 0.01-20wt.%,和最优选以 0.02-10wt.% 范围内包括其间的所有范围和亚范围的量存在。

[0138] 合适颜料的具体实例包括但不限于钛、锆或铈的氧化物以及锌、铁或铬的氧化物、

铁蓝、锰紫、群青和氢氧化铬。

[0139] 颜料也可具有其可属于例如绢云母 / 氧化铁棕 / 二氧化钛 / 二氧化硅型的结构。这样的颜料例如在标记 COVERLEAF NS 或 JS 下由公司 CHEMICALS AND CATALYSTS 销售并且具有接近 30 的对比率。

[0140] 颜料也可具有其可为例如含有氧化铁的二氧化硅微球的结构。具有该结构的颜料的实例由公司 MIYOSHI 在标记 PC BALLPC-LL-100P 下销售。

[0141] 可用于本发明的合适的有机颜料包括在文件 EP-A-542669、EP-A-787730、EP-A-787731 和 WO-A-96/08537 中描述的炭黑、D&C 型颜料、胭脂红、钡、锶、钙、铝或二酮 - 吡咯并吡咯 (DPP) 基色淀,其全部内容因此通过引用结合到本文中。

[0142] “珍珠质”为任何形状的,彩色或非彩色,特别是以某些双壳软体动物的壳体产生或者合成的,并且通过干涉显示彩色效果的彩色颗粒。合适的珍珠质可选自含珍珠母的颜料例如涂覆氧化铁的云母钛、涂覆氯氧化铋的云母、涂覆氧化铬的云母钛、涂覆有机着色剂的云母钛及基于氯氧化铋的含珍珠母的颜料以及其表面被涂覆至少两个连续层的金属氧化物和 / 或有机着色剂的云母颗粒。在可市售得到的珍珠质中,由公司 ENGELHARD 销售的 TIMICA、FLAMENCO 和 DUOCHROME (云母基);由公司 MERCK 销售的 TIMIRON 珍珠质;由公司 ECKART 销售的 PRESTIGE 云母基珍珠质和由公司 SUNCHEMICAL 销售的合成云母基 SUNSHINE 珍珠质是合适的。

[0143] 合适的珍珠质可具有黄、粉红、红、青铜、橙、棕、金和 / 或铜色或者光泽。这样合适的珍珠质包括特别是由公司 ENGELHARD 在 Brillant gold 212G (Timica)、Gold 222C (Cloisonne)、Sparkle gold (Timica)、Gold 4504 (Chromalite) 和 Monarch gold 233X (Cloisonne) 名下销售的金色珍珠质;特别是由公司 MERCK 在名称 Bronze fine (17384) (Colorona) 和 Bronze (17353) (Colorona) 下和由公司 ENGELHARD 在名称 Super bronze (Cloisonne) 下销售的青铜色珍珠质;特别是由公司 ENGELHARD 在名称 Orange 363C (Cloisonne) 和 Orange MCR 101 (Cosmica) 下和由公司 MERCK 在名称 Passion orange (Colorona) 和 Matte orange (17449) (Microna) 下销售的橙色珍珠质;特别是由公司 ENGELHARD 在名称 Nu-antique copper 340XB (Cloisonne) 和 Brown CL4509 (Chromalite) 下销售的棕色珍珠质;特别是由公司 ENGELHARD 在名称 Copper 340A (Timica) 下销售的具有铜色光泽的珍珠质;特别是由公司 MERCK 在名称 Sienna fine (17386) (Colorona) 下销售的具有红色金属光泽的珍珠质;特别是由公司 ENGELHARD 在名称 Yellow (4502) (Chromalite) 下销售的具有黄色光泽的珍珠质;特别是由公司 ENGELHARD 在名称 Sunstone G012 (Gemtone) 下销售的具有金色光泽的红色珍珠质;特别是由公司 ENGELHARD 在名称 Tan opal G005 (Gemtone) 下销售的粉红色珍珠质;特别是由公司 ENGELHARD 在名称 Nu antique bronze 240 AB (Timica) 下销售的具有金色光泽的黑色珍珠质,特别是由公司 MERCK 在名称 Matte blue (17433) (Microna) 下销售的蓝色珍珠质,特别是由公司 MERCK 在名称 Xirona Silver 下销售的具有银色光泽的白色珍珠质以及特别是由公司 MERCK 在名称 Indian summer (Xirona) 下销售的橙粉红金绿色珍珠质及其混合物。

[0144] 按照优选的实施方案,本发明粘合制品的一层或多层可包含水溶性或脂溶性着色剂 (染料)。如果存在,染料优选以相对于制品的总重量 0.01-10wt. % 范围内,并且更优选以 0.01-5wt. % 范围内的量存在。脂溶性着色剂的合适实例包括例如苏丹红 (Sudan Red)、

DC Red17、DC Green 6、[β]-胡萝卜素、豆油、苏丹棕 (Sudan Brown)、DC Yellow11、DC Violet 2、DC Orange 5、喹啉黄。水溶性着色剂的合适实例包括例如甜菜根汁液和亚甲蓝。

[0145] 如果需要,在本发明制品中也可包含“特殊效果材料”。这样的材料可具有不同于常规色彩的特殊光学效果。优选,如果存在,这样的特殊效果材料存在于聚合物层中。也优选,这样的材料以足以产生肉眼可觉察的光学效果的量存在。例如,这样的材料优选以相对于制品的总重量 0.01-20%,和更优选以 0.1-10% (重量) 范围内的量存在。

[0146] 合适的特殊效果材料包括但不限于提供视角闪色 (goniochromatic)、似金属、镜面、软焦点、彩虹、热变色和 / 或光致变色效果的那些材料。例如,这样的材料包括具有金属光泽、视角闪色着色剂、衍射颜料、热变色和光致变色物质、光学增亮剂以及显著干扰结构的纤维的颗粒。当然,这些各种材料可组合以同时产生两种效果。

[0147] “具有金属光泽的颗粒”表示其性质、大小、结构和表面状况允许它们特别是以单色无虹彩的方式反射入射光的颗粒。具有基本上平坦外表面的颗粒也是合适的,因为如果其大小允许的话,它们可能更易于导致其结构和表面状况产生强烈的镜反射,其然后可被描述为镜像效应。具有金属光泽可用于本发明的颗粒例如可反射全部的可见光组分,而没有显著吸收一种或多种波长。这些颗粒的光谱反射在 400-700nm 范围内例如可为大于 70%,并且优选为至少 80%,或者甚至 90%或 95%。这些颗粒通常具有少于或等于 1 μm ,特别是少于或等于 0.7 μm ,并且尤其是少于或等于 0.5 μm 的厚度。具有金属光泽颗粒的总体比例特别是相对于层压材料的总重量为少于或等于 30wt. % 并且尤其是少于或等于 10wt. %。具有金属光泽可用于本发明的颗粒尤其选自:至少一种金属和 / 或至少一种金属衍生物的颗粒;具有基体的、有机或无机的、单一材质或多重材质的、至少部分地涂覆至少一层金属光泽的、包含至少一种金属和 / 或至少一种金属衍生物的颗粒;以及所述颗粒的混合物。在可存在于所述颗粒中的金属中,我们可提及例如 Ag、Au、Cu、Al、Ni、Sn、Mg、Cr、Mo、Ti、Zr、Pt、V、Rb、W、Zn、Ge、Te、Se 及其混合物或者合金。Ag、Au、Cu、Al、Zn、Ni、Mo、Cr 及其混合物或者合金 (例如青铜和黄铜) 为优选的金属。

[0148] “金属衍生物”表示衍生自金属,特别是氧化物、氟化物、氯化物和硫化物的化合物。在可存在于所述颗粒的金属衍生物中,我们可特别提及金属氧化物,例如钛的氧化物特别是 TiO_2 、铁的氧化物特别是 Fe_2O_3 、锡的氧化物、铬的氧化物、硫酸钡及以下化合物: MgF_2 、 CrF_3 、 ZnS 、 ZnSe 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 Y_2O_3 、 SeO_3 、 SiO 、 HfO_2 、 ZrO_2 、 CeO_2 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 MoS_2 及其混合物或者合金。

[0149] 按照优选的实施方案,具有金属光泽的颗粒可由至少一种如先前定义的金、至少一种如先前定义的金衍生物或其混合物中的一种组成。这些颗粒可被至少部分地涂覆一层另一种材料例如透明材料,例如特别是松脂、二氧化硅、硬脂酸酯、聚硅氧烷、聚酯树脂、环氧树脂、聚氨酯树脂和丙烯酸酯类树脂。作为这些颗粒的实例,我们可以提及铝颗粒,例如由公司 SIBERLINE 在名称 STARBRITE 1200 EAC® 下和由公司 ECKART 在名称 METALURE® 下销售的那些颗粒。也可以提及铜或合金混合物的金属粉末,例如由公司 RADIUMBRONZE 销售的基准 2844;金属颜料例如铝或青铜,如由公司 ECKART 在名称 ROTOSAFE 700 下销售的那些;由公司 ECKART 在名称 VISIONAIRE BRIGHT SILVER 下销售的涂覆二氧化硅的铝颗粒和金属合金颗粒例如由公司 Eckart 在名称 Visionaire Bright Natural Gold 下销售的涂覆二氧化硅的青铜粉末 (铜和锌的合金)。

[0150] 按照优选的实施方案,这些具有金属光泽的颗粒可为具有基体且其因此具有多层例如双层结构的颗粒。该基体可为有机或无机的,天然或合成的,单一材质或多重材质的,填充或空心的。当基体为合成时,其可被产生具有在涂覆后,特别是在沉积一层具有金属光泽的材料之后,促进形成反射面的形式。基体例如可具有平坦表面并且具有金属光泽的材料层可具有大致均匀的厚度。优选,基体可选自如先前提及的金属和金属衍生物,并且也选自玻璃、陶瓷、氧化铝、二氧化硅、硅酸盐并且特别是硅铝酸盐和硼硅酸盐、合成云母例如氟金云母及其混合物。具有金属光泽的层可完全或部分地涂覆基体,并且该层可至少部分地用一层另一种材料例如透明材料覆盖。

[0151] 按照优选的实施方案,具有金属光泽的层完全地直接或间接(例如在基体与该层之间插入至少一个金属或非金属的中间层)涂覆基体。可用于反射层的金属或金属衍生物如以上定义的那样。例如,其可自至少一种选自银、铝、铬、镍、钼、金、铜、锡、镁的金属及其混合物(合金)形成。银、铬、镍、钼及其混合物更加特别地被使用。以下作为该第二种类型颗粒的实例可被更加特别地提及:涂覆金属层的玻璃颗粒特别在文件 JP-A-09188830、JP-A-10158450、JP-A-10158541、JP-A-07258460 和 JP-A-05017710 中描述的那些玻璃颗粒。作为具有玻璃基体的这些颗粒的实例,我们可提及以薄片形式分别涂覆银、金或钛的,由公司 NIPPON SHEET GLASS 在名称 MICROGLASS METASHINE 下销售的那些颗粒。具有玻璃基体的以薄片形式涂覆银的颗粒由公司 TOYAL 在名称 MICROGLASSMETASHINE REFSX 2025 PS 下销售。具有玻璃基体的涂覆镍/铬/钼合金的颗粒由相同的公司在名称 CRYSTAL STAR GF 550, GF 2525 下销售。涂覆氧化铁棕或氧化钛、氧化锡或其混合物的那些颗粒由公司 ENGELHARD 在名称 **REFLECKS®** 下或由公司 NIPPON SHEETGLASS 在基准 METASHINE MC 2080GP 下销售。这些涂覆金属的玻璃颗粒可被涂覆二氧化硅,例如由公司 NIPPON SHEET GLASS 在名称 METASHINE 系列 PSS1 或 GPS1 下销售的那些颗粒。涂覆金属或未涂覆的球形玻璃基体颗粒特别是由公司 PRIZMALITE INDUSTRIES 在名称 PRIZMALITE MICROSPHERE 下销售。来自 METASHINE 1080R 范围的由公司 NIPPON SHEET GLASS CO. LTD 销售的颜料也适用于本发明。这些颜料,更特别是在专利申请 JP2001-11340 中描述的那些颜料,为含有 65-72% SiO_2 的,涂覆一层紧红石型二氧化钛 (TiO_2) 的 C-GLASS 薄片。这些玻璃薄片具有 1 微米的平均厚度和 80 微米的平均大小,得到平均大小/平均厚度的比例为 80。它们根据 TiO_2 层的厚度给出蓝、绿、黄或银色的反射。其它颗粒具有涂覆银的硼硅酸盐基体,并且也称为“白色珍珠质”。具有金属基体例如铝、铜、青铜,以薄片形式存在的颗粒由公司 SILBERLINE 在商品名 STARBRITE 下和由公司 ECKART 在名称 VISIONAIRE 下销售。具有涂覆二氧化钛的合成云母基体并且例如具有 80-100 μm 之间粒度,具有涂覆相当于颗粒总重量 12% 的二氧化钛的合成云母基体(氟金云母)的颗粒由公司 NIHON KOKEN 在名称 PROMINENCE 下销售。具有金属光泽的颗粒也可选自自一堆具有不同折光率的至少两层形成的颗粒。这些层可具有聚合物或金属的性质并且可特别地包含至少一个聚合物层。因此,具有金属效果的颗粒可为衍生自多层聚合物膜的颗粒。当然以这样的方式选择用于构成多层结构各层的材料以赋予因此形成的具有期望的金属效果的颗粒。这样的颗粒特别是在 W099/36477、US 6299979 和 US 6387498 中得到描述并且更特别是在与视角闪色剂有关的讨论中鉴别。

[0152] “衍射颜料”在本发明的意义上,我们指的是当被白光照射时,由于存在光衍射结构,根据观察角度能够产生颜色变化的颜料。衍射颜料可包含例如能够在确定的方向衍射

单色光入射线的衍射光栅。衍射光栅可包含规则的重复单元,特别是线,两个相邻单元之间的距离与入射光波长具有相同的量度数量级。当入射光为多色时,衍射光栅将分离光线的不同光学组分并产生彩虹效果。关于衍射颜料的结构,其可用于指 Alberto Argoitia 和 Matt Witzman, 2002, Society of Vacuum Coaters, 45th Annual Technical Conference Proceedings 2002 的制品“呈现衍射效果的颜料 (Pigments Exhibiting Diffractive Effects)”。衍射颜料可被生产为具有不同特性,特别是三角形的单元,对称或不对称的,具有恒定或可变化宽度的空隙,正弦形。光栅的波数和单元的深度将与所期望的各种类的分离程度相关联进行选择。频率例如可在 500-3000 线/mm 之间变化。优选,衍射颜料的颗粒每一个具有压扁形状,并且特别是以薄片形式存在。一种和相同的颜料颗粒可具有两个交叉的衍射光栅,垂直或相反。衍射颜料的可能结构可包含反射材料层,至少在一侧覆盖一层介电材料。后者可赋予衍射颜料改善的刚性和耐用性。介电材料可选自例如以下材料: MgF_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 AlF_3 、 CeF_3 、 LaF_3 、 NdF_3 、 SmF_2 、 BaF_2 、 CaF_2 、 LiF 及其组合。反射材料可选自例如金属及其合金并且也选自非金属反射材料。在可使用的金属中,我们可以提及 Al、Ag、Cu、Au、Pt、Sn、Ti、Pd、Ni、Co、Rd、Nb、Cr 及其化合物、组合或者合金。这样的反射材料本身可构成衍射颜料,其然后被单层化。作为变体,衍射颜料可包含具有至少在一侧覆盖反射层或者甚至完全封装所述芯的介电材料芯的多层结构。介电材料层也可覆盖反射层或者多个反射层。那么所使用的介电材料优选为无机的,并且可选自例如金属氟化物、金属氧化物、金属硫化物、金属氮化物、金属碳化物及其组合。介电材料可以结晶、半结晶或无定形状态存在。介电材料在该构型中可选自例如以下材料: MgF_2 、 SiO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 WO 、 AlN 、 BN 、 B_4C 、 WC 、 TiC 、 TiN 、 N_4Si_3 、 ZnS 、玻璃颗粒、金刚石型炭颗粒及其组合。所使用的衍射颜料特别是可选自在 2003 年 2 月 13 日公布的 US 专利申请 US 2003/0031870 中描述的那些颜料。衍射颜料可包含例如以下结构: $\text{MgF}_2/\text{Al}/\text{MgF}_2$, 一种具有该结构由公司 FLEX PRODUCTS 在名称 SPECTRAFLAIR1400 Pigment Silver 下或在名称 SPECTRAFLAIR 1400 Pigment Silver FG 下销售的衍射颜料。 MgF_2 的比例(重量)可在颜料的总重量 80-95% 之间。

[0153] 视角闪色着色剂可呈现颜色变化,也称为“随角易色”,取决于观察的角度,大于珍珠质遭遇的情况。可同时使用一种或多种视角闪色着色剂。视角闪色着色剂可被选择以便其随着观察的角度呈现相对大的颜色变化。视角闪色着色剂因此可被选择以使得能够在 0° - 80° 之间变化观察角度进行观察,在 45° 照明度下,在比色空间 CIE1976 下测量的化妆品组合物的颜色变化 ΔE 为至少 2。视角闪色着色剂也可被选择以使得能够在 45° 照明度下和在 0° - 80° 之间变化观察角度进行观察,化妆品组合物在 CIE 1976 平面的色调角度的变化 D_h 为至少 30° , 并且甚至为至少 40° 或者至少 60° , 并且甚至为至少 100° 。视角闪色着色剂可例如选自多层干涉结构和液晶着色剂。在多层结构的情况中,后者可包含例如至少两层,每一层与其它一层或多层相互独立或不独立,例如自至少一种选自以下材料材料制备: MgF_2 、 CeF_3 、 ZnS 、 ZnSe 、 Si 、 SiO_2 、 Ge 、 Te 、 Fe_2O_3 、 Pt 、 Va 、 Al_2O_3 、 MgO 、 Y_2O_3 、 S_2O_3 、 SiO 、 HfO_2 、 ZrO_2 、 CeO_2 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 TiO_2 、 Ag 、 Al 、 Au 、 Cu 、 Rb 、 Ti 、 Ta 、 W 、 Zn 、 MoS_2 、冰晶石、合金、聚合物及其组合。多层结构关于叠置层的化学性质相对于中心层可能或可能不呈现对称。可用于组合物的按照本发明制备的对称多层干涉结构的实例为例如以下结构: $\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{Al}$, 具有该结构的由公司 DUPONT DE NEMOURS 销售的颜料; $\text{Cr}/\text{MgF}_2/\text{Al}/\text{MgF}_2/\text{Cr}$, 具有该结构的由公司 FLEX 在名称 CHROMAFLAIR 下销售的颜料; $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2/\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{MoS}_2$;

$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$, 具有这些结构的由公司 BASF 在名称 SICOPEARL 下销售的颜料; $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2/\text{云母}-\text{氧化物}/\text{SiO}_2/\text{MoS}_2$; $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{云母}-\text{氧化物}/\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$; $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 和 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$; $\text{SnO}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{SnO}$; $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$; $\text{SnO}/\text{云母}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{云母}/\text{SnO}$, 具有这些结构的由公司 MERCK (Darmstadt) 在名称 XIRONA 下销售的颜料。作为实例, 这些颜料可为由公司 MERCK 在名称 XIRONA MAGIC 下销售的二氧化硅/二氧化钛/氧化锡结构的颜料、由公司 MERCK 在名称 XIRONA INDIAN SUMMER 下销售的二氧化硅/氧化铁棕结构的颜料和由公司 MERCK 在名称 XIRONACARIBBEAN BLUE 下销售的二氧化硅/二氧化钛/云母/氧化锡结构的颜料。我们也可以提及来自公司 SHISEIDO 的颜料 INFINITECOLORS。根据不同层的厚度和性质得到不同的效果。因此, 对于结构 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$, SiO_2 层自 320–350nm 存在自金绿色–红灰色的转变; SiO_2 层自 380–400nm 存在自红色–金色的转变; SiO_2 层自 410–420nm 存在自紫色–绿色的转变; SiO_2 层自 430–440nm 存在铜色–红色的转变。

[0154] 也可使用包含交替聚合物层的多层结构的视角闪色着色剂。为了举例说明可构成多层结构各层的材料, 作为非限定性的明细表我们可提及: 聚萘二甲酸乙二醇酯 (PEN) 及其异构体例如 2,6-、1,4-、1,5-、2,7- 和 2,3-PEN、聚对苯二甲酸烷二醇酯、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、无规聚苯乙烯、聚碳酸酯、烷基聚甲基丙烯酸酯和聚丙烯酸酯、间规聚苯乙烯 (sPS)、间规聚 α -甲基苯乙烯、间规聚二氯苯乙烯、其聚苯乙烯的共聚物和混合物、纤维素衍生物、聚亚烷基聚合物、氟化聚合物、氯化聚合物、聚砜、聚醚砜、聚丙烯腈、聚酰胺、聚硅氧烷树脂、环氧树脂、聚醋酸乙烯酯、聚醚酰胺、离聚物树脂、弹性体和聚氨酯。共聚物也是合适的, 例如 PEN 的共聚物 (如 2,6-、1,4-、1,5-、2,7- 和 / 或 2,3- 萘二甲酸或其酯与 (a) 对苯二甲酸或其酯; (b) 间苯二甲酸或其酯; (c) 邻苯二甲酸或其酯; (d) 烷二醇; (e) 环烷二醇 (例如环己烷二甲醇); (f) 烷二羧酸; 和 / 或 (g) 环烷二羧酸的共聚物, 聚对苯二甲酸烷二醇酯与苯乙烯共聚物的共聚物)。另外, 每一个单层可包含两种或更多种前述聚合物与共聚物的混合物。用于构成多层结构各层的材料当然以这样的方式选择以赋予因此形成的颗粒具有期望的光学效果。具有聚合物多层结构的颜料的合适实例包括由公司 3M 在名称 COLOR GLITTER 下销售的那些颜料。液晶着色剂包括例如液晶基团被接枝其上的聚硅氧烷或纤维素醚。所使用的液晶视角闪色颗粒可为例如由公司 CHENIX 销售的那些颗粒以及由公司 WACKER 在名称 **HELICONE®** HC 下销售的那些颗粒。这些试剂也可以分散的视角闪色纤维形式存在。这样的纤维例如可具有 50 μm –700 μm 之间, 例如约 300 μm 的大小。特别是, 可使用具有多层结构的干扰纤维。具有多层结构的聚合物纤维特别是在文件 EP-A-921217、EP-A-686858 和 US-A-5472798 中得到描述。多层结构可包含至少两层, 每一层与其它一层或多层相互独立或不独立, 自至少一种合成聚合物制备。存在于纤维中的聚合物可优选具有在 1.30–1.82 范围内并且优选在 1.35–1.75 范围内的折光率。用于构成纤维的优选聚合物为聚酯例如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚碳酸酯; 丙烯酸类聚合物例如聚甲基丙烯酸甲酯、聚酰胺。具有双层结构的视角闪色纤维聚对苯二甲酸乙二醇酯/尼龙-6 由公司 TEIJIN 在名称 MORPHOTEX 下销售。

[0155] 按照优选的实施方案, 视角闪色着色剂可与至少一种衍射颜料组合。这两种材料的组合导致组合物或膜呈现增加的颜色可变性, 并因此允许观察者在多种观察和照明条件下觉察颜色变化或者甚至是颜色运动。衍射颜料相对于视角闪色着色剂的重量比率优选在

85/15-15/85 之间,更优选在 80/20-20/80 之间,并且甚至更优选在 60/40-40/60 之间,例如为 50/50 的数量级。这样的比率有助于产生持续的彩虹效果和视角闪色效应。

[0156] “光学增亮剂 (optical brightener)”为已知的化合物,例如在“荧光增白剂,化学技术百科全书 (Fluorescent Whitening Agent, Encyclopedia of Chemical Technology), Kirk-Othmer”,第 11 卷,第 227-241 页,第 4 版,1994, Wiley 中描述的那些。这些增亮剂更特别是可定义为基本上吸收 300 和 390nm 之间的 UVA 并基本上重发射 400 和 525nm 之间 UVA 的化合物。合适的光学增亮剂包括均二苯乙烯的衍生物尤其是聚苯乙烯基均二苯乙烯 (polystyrylstilbenes) 和三嗪均二苯乙烯 (triazinestilbenes); 香豆素衍生物尤其是羟基香豆素和氨基香豆素; 嘧啶、苯并嘧啶、咪唑、三唑和吡唑啉衍生物; 茈萘衍生物和卟啉衍生物及其混合物。

[0157] 合适的实例还包括例如用如在申请 FR 9910942 中描述的光学增亮剂基团接枝的丙烯酸酯和 / 或甲基丙烯酸酯的共聚物,其内容因此通过引用结合到本文中。共聚物可用作共聚物,或者它们可以涂覆所述光学增亮剂的颗粒和 / 或纤维的形式使用。例如,涂覆光学增亮剂的纤维由公司 LCW 在商品名 Fiberlon 54 Z03 下销售,具有约 0.4mm 的长度和 0.5 旦尼尔厚度,并可用于本发明的粘合制品。

[0158] 市售可得到的光学增亮剂的合适实例包括在商品名“Tinopal GS”下销售的苯并三唑的均二苯乙烯衍生物、在商品名“Tinopal CBS-X”下销售的二苯乙烯基-4,4'-联苯磺酸二钠 (CTFA 名称:二苯乙烯基联苯二磺酸二钠)、在商品名“Tinopal SWN CONC”下销售的氨基香豆素的阳离子衍生物、在商品名“Tinopal SOP”下销售的 4,4'-双[(4,6-二苯胺基-1,3,5-三嗪-2-基)氨基]均二苯乙烯-2,2'-二磺酸钠、在商品名“Tinopal UNPA-GX”下销售的 4,4'-双-[(4-苯胺基-6-双(2-羟基(dihydroxy)乙基)氨基)-1,3,5-三嗪-2-基)氨基]均二苯乙烯-2,2'-二磺酸、在商品名“Tinopal AMS-GX”下销售的 4,4'-双-[(4-苯胺基-6-吗啉-1,3,5-三嗪-2-基)氨基]均二苯乙烯、在商品名“Tinopal 5BM-GX”下销售的 4,4'-双-[(4-苯胺基-6-(2-羟基乙基)甲基氨基)-1,3,5-三嗪-2-基)氨基]均二苯乙烯-2,2'-磺酸二钠,全部来自公司 CIBA Specialties Chimiques; 由公司 CIBA 在商品名“Uvitex OB”下销售的 2,5 噻吩二基双(5 叔丁基-1,3 苯并嘧啶); 由公司 CLARIANT 在商品名“Leucophor BSB liquid”下销售的二氨基均二苯乙烯的阴离子衍生物在水中的分散体; 由公司 WACKHER 在商品名“COVAZUR”下销售的光学增亮剂色淀。

[0159] 按照优选的实施方案,本发明粘合制品的一层或多层可包含至少一种解除作用材料。按照本发明,解除作用材料可能或可能不与光学作用有关。解除作用材料为给予解除作用的物质(触觉和 / 或肉眼可察觉到),其被掺入到各层之一中。这样的解除作用可给予粗糙和 / 或锤击作用。例如,解除材料可为固体颗粒和 / 或纤维,因此提供解除作用,或者其可为包含热解二氧化硅、金属颜料和有机聚硅氧烷化合物的混合物的材料,以赋予其锤击外观例如在欧洲专利申请 EP1040813 中所描述的,其全部内容通过引用结合到本文中。

[0160] 在本发明粘合制品中包含大致球形或椭圆形的颗粒可提供给制品柔软感觉。优选,所述制品具有大致球形以允许在制品中良好分布。

[0161] 优选,如果存在,固体颗粒具有 2.5 μm -5mm,并且优选为 50 μm -2mm 范围内的平均大小。颗粒越小,颗粒特性持续时间越长。颗粒的用途也与生产方式相容。

[0162] 固体颗粒的合适实例包括玻璃、氧化锆、碳化钨; 塑料例如聚氨酯、聚酰胺、聚四氟

乙烯、聚丙烯；金属例如钢、铜、黄铜、铬；大理石、缟玛瑙、玉石、天然珍珠母、宝石（金刚石、纯绿宝石、红宝石、蓝宝石）、紫水晶和海蓝宝石。玻璃珠被优选使用，例如由公司 SIGMUND LINDNER 在名称“**SILIBEADS®**”下销售的那些，这些珠具有也赋予粘合制品光滑和闪耀效果的另外的优点。固体颗粒可为易变形的或不是、充满或中空的、无色或有色的、涂覆或未涂覆的。

[0163] 合适的纤维包括合成或天然来源、无机或有机的纤维。纤维为长度 L 与直径 D 的物体，以便 L 比 D 大得多，D 为其中纤维截面可被内切的圆的直径。优选，比例 L/D（或者形状系数）在 3.5-2500，优选在 5-500 和更优选在 5-150 范围内选择。

[0164] 用于纤维的合适材料包括通常用于制备织物的纤维例如丝状物、棉花、羊毛状物、麻线、纤维素纤维，特别是提取自木材、植物或藻类；人造纤维的，聚酰胺(**Nylon®**)、粘胶、醋酸酯特别是人造纤维醋酸酯、聚对苯二甲酰对苯二胺（或芳族聚酰胺）特别是**Kevlar®**，丙烯酸类聚合物特别是聚甲基丙烯酸甲酯或聚甲基丙烯酸 2-羟基乙基酯、聚烯烃并且特别是聚乙烯或聚丙烯；玻璃、二氧化硅、碳特别是以石墨形式存在的；聚四氟乙烯（例如**Teflon®**）、不溶性胶原、聚酯、聚氯乙烯或聚偏二乙烯、聚乙烯醇、聚丙烯腈、壳聚糖、聚氨酯、聚邻苯二甲酸乙二醇酯、自聚合物掺混物形成的纤维例如先前提及的那些纤维如聚酰胺 / 聚酯纤维。

[0165] 按照优选的实施方案，本发明粘合制品的一层或多层可包含至少一种嗅觉感官试剂例如香料或甜味剂。[00165] 合适的香料包括任何已知的气味物质例如精油和 / 或香精。如果必要，该嗅觉感官试剂可通过溶剂 - 增塑剂加入到粘合制品中。“溶剂 - 增塑剂”指其至少部分溶解嗅觉感官物质并且能够缓慢蒸发的化合物。

[0167] 合适的溶剂 - 增塑剂包括例如二醇类如一缩二丙二醇、二甘醇乙醚、正丙二醇、正丁二醇、二甘醇甲醚、二甘醇正丁醚；醇类例如环己醇、乙基 -2 丁醇、甲氧基 -3 丁醇、乙基 -2 己醇、苯氧基乙醇；酯类例如乙二醇一乙酸酯、乙二醇醋酸酯、正丁二醇乙酸酯、二甘醇乙醚醋酸酯、二甘醇正丁醚醋酸酯、松香酸甲酯、肉豆蔻酸异丙酯、丙二醇二乙酸酯、丙二醇的甲基醚醋酸酯；二醇醚类例如一缩二丙二醇的甲醚、一缩二丙二醇的丁醚及其混合物。

[0168] 按照优选的实施方案，本发明粘合制品的一层或多层可包含至少一种磁性颗粒。如果存在，这样的磁性颗粒优选以这样的方式定向：该方式得到如在法国专利申请 FR 2882901 中描述的可见图案。

[0169] 另外的成分

[0170] 本发明的组合物也可包含通常用于化妆品或皮肤病用组合物，尤其是用于指甲化妆品或指甲护理组合物的任何添加剂。当然，所添加的具体成分将取决于所制备的组合物类型。另外成分的合适实例包括但不限于维生素、微量元素、软化剂、螯合剂、碱化或酸化剂、湿润剂、增稠剂、分散剂、消泡剂、铺展剂、共 - 树脂 (co-resins)、防腐剂、UV 过滤器、活性剂、润肤剂、中和剂、稳定剂、抗氧化剂及其混合物。

[0171] 如果存在，这些各种成分的量优选为常规用于该领域的那些量，并且为例如相对于制品的总重量 0.01-30wt. %，优选为 0.01-10wt. %。

[0172] 本领域的技术人员应考虑选择任选的另外添加剂和 / 或其量，以便本发明组合物的有利特性不受或基本上不受所预计加入的不利影响。

[0173] 这些物质可由本领域的技术人员进行各种选择，以制备具有需要特性例如坚固性

或质构的组合物。

[0174] 按照本发明优选的实施方案,提供了制备粘合制品的方法。按照这些实施方案,包含粘结层的第一种层压材料被制备,包含聚合物层的第二种层压材料被制备,并且第一和第二种层压材料组合形成包含粘结层和聚合物层的粘合制品。

[0175] 按照这些优选的实施方案,包含粘结层的第一种层压材料被制备。优选,通过用胶粘材料涂覆基体以在基体上形成粘结层制备第一种层压材料。任选,保护层或可去除层例如塑料片可被施加于粘结层,以保护粘结层,直到其与第二种层压材料组合。随着在第一种层压材料制备,与第一和第二种层压材料组合形成粘合制品之间的时间量减少,对这样的任选保护层或可去除层的需要减少。例如,如果第一种层压材料在其制备之后,立即与第二种层压材料组合,在第一种层压材料上没有保护层或可去除层可能是必要的。

[0176] 具体参考图 1,通过将粘合组合物层 2 涂覆到基体 1 上形成第一种层压材料 10。如以上阐明的基体 1 可由任何合适的材料例如聚乙烯或涂有 PTFE 的纸张制备。在干燥以尽可能蒸发溶剂和 / 或尽可能交联聚合物形成粘结层之后,可将可去除塑料片 3 施加于粘结层 2 上。然后优选使层压材料 10 缠绕在芯上,以便于与第二种层压材料组合。

[0177] 此外,按照这些优选的实施方案,通过用聚合物材料涂覆基体,以在基体上形成至少一个聚合物层,来制备包含至少一个聚合物层的第二种层压材料。任选,可将保护层或可去除层例如塑料片施加于聚合物层,以保护聚合物层,直到其与第一种层压材料组合。随着在第二种层压材料制备,与第一和第二种层压材料组合形成粘合制品之间的时间量减少,对这样的任选保护层或可去除层的需要减少。例如,如果第二种层压材料在其制备之后立即与第一种层压材料组合,在第二种层压材料上没有保护层或可去除层可能是必要的。

[0178] 具体参考图 2,通过将一层或多层聚合物层涂覆到基体 4 上制备第二种层压材料 11。如以上阐明的基体 4 可由任何合适的材料例如聚乙烯或涂有 PTFE 的纸张制备。优选,被涂覆到基体上的至少一个聚合物层是着色的。

[0179] 如在图 2 中描绘的那样,着色的聚合物组合物层 5 在基体 4 上。也如在图 2 中描绘的那样,可将另外的聚合物层 6 涂覆到基体 4 上,以使另外的聚合物层 6 处于基体 4 与着色的聚合物层 5 之间。优选,如果存在,任选的聚合物层 6 是透明的。然而,该另外的聚合物层是任选的。

[0180] 在干燥以尽可能蒸发溶剂和 / 或尽可能交联聚合物形成聚合物层之后,可将可去除塑料片 7 施加于聚合物层 5 上。然后优选使层压材料 11 缠绕在芯上,以便于与第二种层压材料组合。

[0181] 此外,按照这些优选的实施方案,将第一和第二种层压材料组合,形成粘合制品。具体参考图 3,如果存在,除去第一层压材料的保护片 / 衬里 3 与第二种层压材料的保护片 / 衬里 7。然后,使两种层压材料 10 和 11 通过着色层 6 和粘结层 2 相互接触。然后,在需要时,可将得到的粘合制品 8 切为各种大小和形状。

[0182] 按照本发明优选的实施方案,图像或设计可被施加于聚合物层的至少一侧。按照这些实施方案,这样的设计优选通过以下方法中的至少一种方法施加:丝网印刷、柔性版印刷、凹版印刷、数字印刷(包括喷墨和激光印刷)、数字柔性版印刷、胶版印刷、热转印或全息层压。在柔性版印刷中,例如,设计或图像被蚀刻到固定于圆柱体的橡胶、聚合物或其它市售可得到的板上,以印制在粘合制品聚合物层的至少一层的两个侧面的至少一侧表面

上。在凹版印刷中,设计或图像被蚀刻到金属圆柱体以应用于膜。印刷可为单色或多色方法印刷,并且可通过各种风格的设计、动画、图片等实现。

[0183] 作为另一个实例,具有在工业上称为“小风景图片”设计的多色渐变或剥离的指甲光泽膜可被产生于粘合制品中或粘合制品上。对于该类型的产品,2-5种指甲光泽色被自然或被动地混合,并产生小风景图片图像。

[0184] 作为还另一个实例,全息图像可在粘合制品中或粘合制品上产生。例如,市售可得到的全息图像可被层压在粘合制品聚合物层的至少一层的两个侧面的至少一个上。在纸张或塑料膜上形成的全息图像被广泛用于各种用途。市售可得到的预制全息图像(例如由 Crown Roll Leaf, Inc. -Paterson N. J. 制备的那些)可通过合适的层压方法,转移到粘合制品聚合物层的至少一层的两个侧面的至少一个表面上。

[0185] 作为还另一个实例,可产生具有白色或其它着色末端象“法式美甲”的粘合制品。在最常用的沙龙法式美甲,抛光剂应用方法必须以两个或更多个步骤实施。这使得该技术对普通消费者指望自己施加其法式美甲是非常困难的。然而,由于本发明,使用者仅需要以一个步骤向其指甲施加粘合制品,并且法式美甲式样可以实现。作为最好地实现法式美甲考虑的印制方法包括但不限于丝网印刷、柔性版印刷、凹版印刷、数字印刷(包括喷墨和激光印刷)或者数字化柔印、胶版印刷和热转印。

[0186] 按照本发明其它优选的实施方案,提供了将粘合制品施加到粘性或角质材料的方法,所述粘合制品包括着色剂和/或活性剂。

[0187] 按照本发明还进一步优选的实施方案,提供了治疗、护理、美容或增强粘性或角质材料外观的方法,该方法包括将本发明的粘合制品施加到粘性或角质材料,以治疗、护理、美容和/或增强角质材料的外观。

[0188] 上述两种方法优选包括在粘性或角质材料上施加装饰制品,该装饰制品包含:

[0189] I) 粘结层,该粘结层具有第一表面和与所述第一表面相对的第二表面;

[0190] II) 聚合物安排,该聚合物安排可为包含至少一种成膜聚合物的一层或多层,并且具有与粘结层的所述第一表面接触的第一表面,和与所述第一表面相对的第二表面,当制品基本上不含溶剂时,聚合物层状安排的第二表面具有少于 50 秒,优选少于 40 秒,更优选少于 35 秒和高度优选少于 30 秒的 Persoz 硬度,以及相当于低于 50mg,优选低于 40mg,更优选低于 30mg 和高度优选低于 20mg 失重的磨蚀阻力,该聚合物安排被配置成当制品也基本上不含溶剂时,制品的断裂伸长率大于 30%,优选大于 40%,更优选大于 50%和高度优选大于 60%。

[0191] 按照本发明的具体实施方案,本发明方法还包括以下步骤:在施加所述装饰制品之前或之后,加热所述装饰制品和/或所述角质材料。可按照该实施方案使用任何合适的热源以加热粘合制品,例如电吹风或微波。例如,可使粘合制品受到其温度在 40℃ -100℃ 范围内的气流 1 秒 -10 分钟范围内的时间。

[0192] 除非另外指明,所有用于说明书和权利要求中表达成分、反应条件等的量的数值应理解为在所有情况中用术语“约”修饰。因此,除非相反地指明,在以下说明书和附加权利要求书中描述的数值参数为近似值,该近似值可根据本发明寻求得到的期望性质而变化。

[0193] 虽然描述本发明广义范围的数值范围和参数为近似的,但是在具体实例中描述的数值尽可能准确地进行报导。然而,任何数值本来包含某些在其相应测量中存在的标准差

必然引起的误差。以下实施例打算举例说明本发明,而不因此限制其范围。百分数基于重量给出。

[0194] 实施例

[0195] 如以上所述,制备两种装饰制品——制备包含基体和粘结层的第一种层压材料,制备包含基体、透明聚合物层和着色聚合物层的第二种层压材料(着色聚合物层被施加于顶部并在透明聚合物层干燥之后),然后通过使粘结层与着色聚合物层接触,来使第一种与第二种层压材料组合。这些制品称为实施例 1 和 2。这些制品见图 4 附图所示。

[0196] 两个实施例 1 和 2 包含透明的表层涂层(101)、着色聚合物层(102)和粘结层(103)。表层涂层为硬但是薄的层,约 $8\mu\text{m}$ 厚。聚合物层更厚,约 $75\mu\text{m}$ 厚。最后,粘结层厚度约为 $25\mu\text{m}$ 。

[0197] 表层涂层组合物对于两个实施例相同。其包含乙酸丙酸纤维素(MW 75K)(来自 Eastman Chemical Company 的 CAP 482-20)13.5%、共聚酯树脂增塑剂(来自 Cambridge Industries of America, Newark, NJ 的 Resoflex R296)1.5%和乙酸乙酯溶剂 85%。

[0198] 在两个实施例中,着色聚合物层的成膜聚合物的缠结分子量为 30,000g/mol。

[0199] 实施例 1

[0200] 粘结层(湿厚度:78微米。干厚度:25微米)-MA-83,来自 Adhesives Research(交联的丙烯酸类聚合物)。

[0201] 着色聚合物层(湿厚度:223微米。干厚度:71微米)-颜料:3.1%,乙酸丁酸纤维素(MW 40K)(来自 Eastman Chemical Company 的 CAB 381-2):17.3%,共聚酯树脂增塑剂(来自 Cambridge Industries of America, Newark, NJ 的 Resoflex R296):11.4%,乙酸乙酯:68.2%。聚合物的分子量为 40,000g/mol(Mn)。

[0202] 表层涂层(湿厚度:50微米。干厚度:7.5微米)。

[0203] 实施例 1 所述制品的物理特性/性质如下。

[0204] 玻璃化转变温度, T_g : -5°C 和 74°C 。

[0205] 断裂伸长率:70%。

[0206] 硬度-Persoz:25秒。

[0207] 耐磨性-Taber(失重):14mg。

[0208] 剥离功: $6.75\text{J}/\text{m}^2$ 。

[0209] 实施例 2

[0210] 粘结层(湿厚度:60.6微米。干厚度:25.4微米)--631-72,来自 Adhesives Research(交联的丙烯酸类聚合物)。

[0211] 着色聚合物层(湿厚度:338微米。干厚度:76微米)-颜料:2.5%,乙酸丁酸纤维素(MW 40K)(来自 Eastman Chemical Company 的 CAB 381-2):11.4%,共聚酯树脂增塑剂(来自 Cambridge Industries of America, Newark, NJ 的 Resoflex R296):8.6%,乙酸乙酯:77.5%。聚合物的分子量为 40,000g/mol(Mn)。

[0212] 表层涂层(湿厚度:50.7微米。干厚度:7.6微米)。

[0213] 实施例 2 所述制品的物理特性/性质如下。

[0214] 玻璃化转变温度, T_g : -6°C 和 85°C 。

[0215] 断裂伸长率:70%。

- [0216] 硬度 -Persoz : < 50 秒。
- [0217] 耐磨性 -Taber (失重) : < 50mg。
- [0218] 关于实施例 1 和 2 两者的装饰制品可见以下所述。
- [0219] 使用与硬但是薄的表层涂层组合的柔软着色的聚合物层, 导致改善的耐磨性以及高百分比的断裂伸长率。
- [0220] 并且, 由于表层涂层薄, 所有层压材料的 Persoz 硬度仍然是低的。
- [0221] 此外, 透明的表层涂层提供给制品良好的光泽特性。

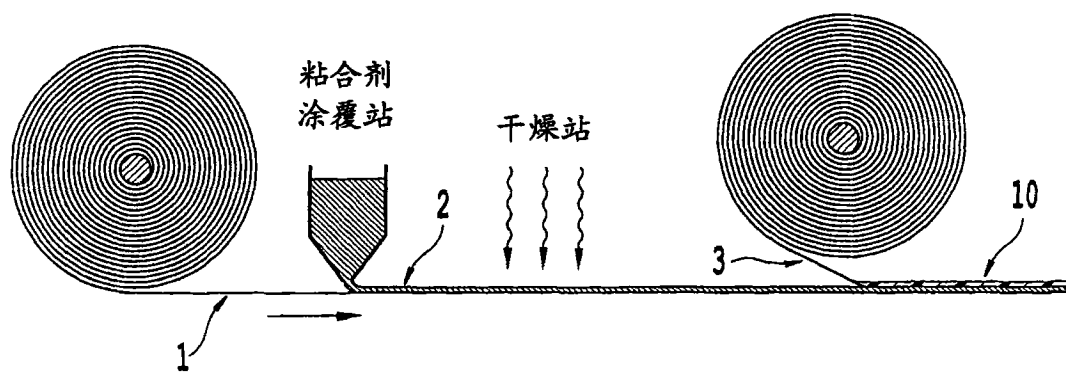


图 1

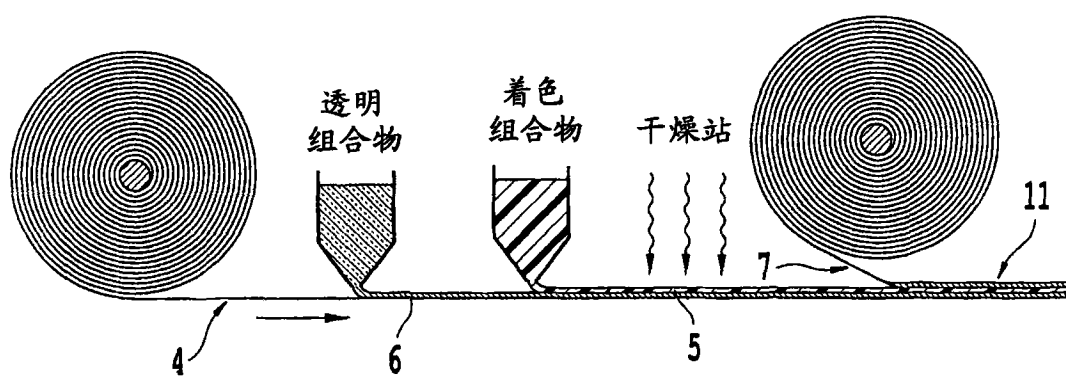


图 2

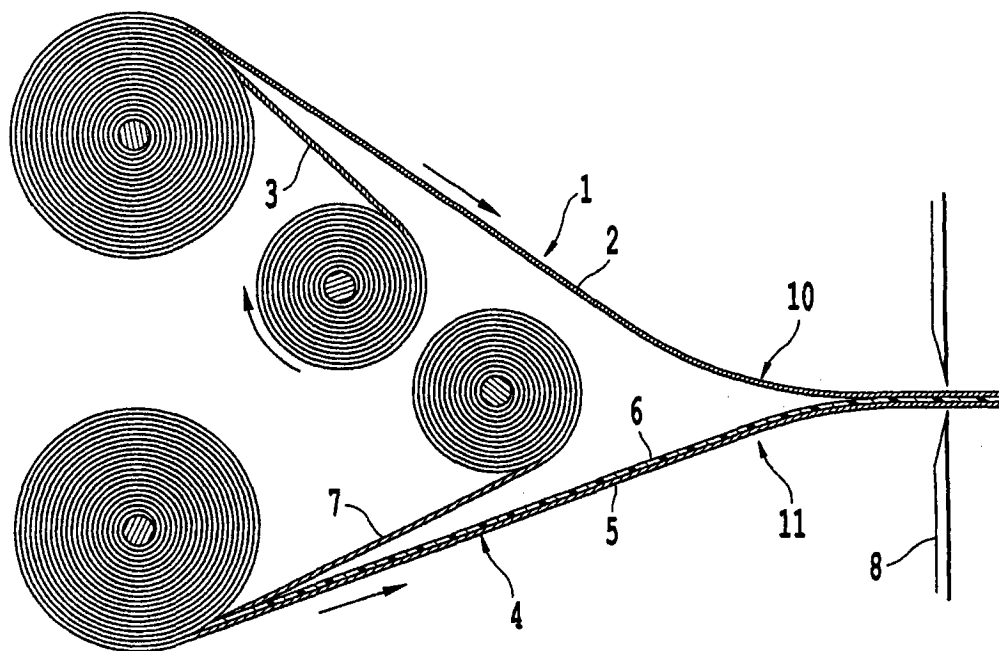


图 3

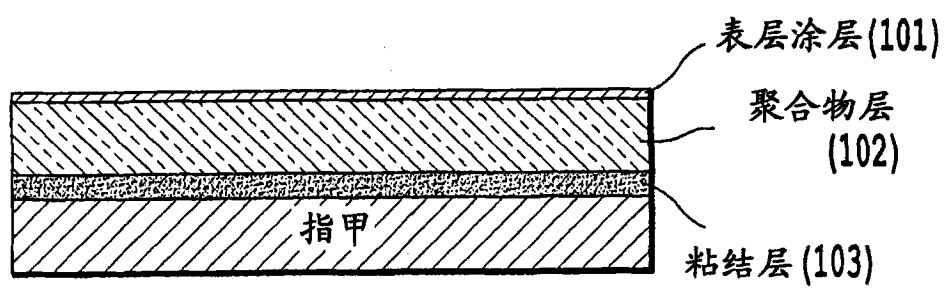


图 4

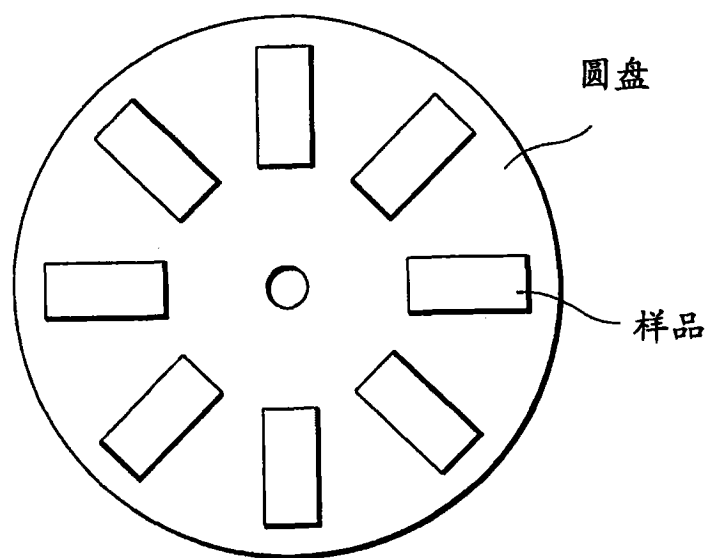


图 5

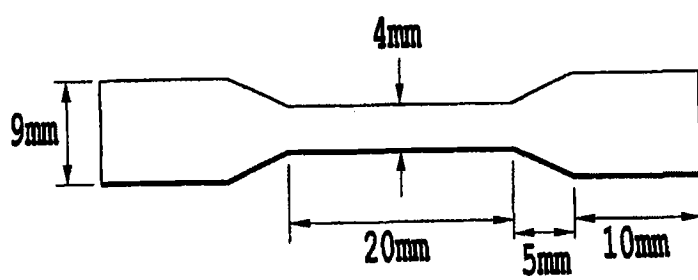


图 6