

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F 2/22 C09J157/00

C08F 2/48 A61L 25/00



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96195787.5

[45] 授权公告日 2003 年 1 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1098279C

[22] 申请日 1996. 6. 17 [21] 申请号 96195787.5

[30] 优先权

[32] 1995. 7. 25 [33] US [31] 08/507,006

[86] 国际申请 PCT/US96/10532 1996. 6. 17

[87] 国际公布 WO97/05171 英 1997. 2. 13

[85] 进入国家阶段日期 1998. 1. 23

[73] 专利权人 美国 3M 公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 T·M·迪茨 Y·Y·陆 R·乌伊

C·I·杨

[56] 参考文献

CN1139946 1997. 1. 8 C09J7/02

US5238992 1993. 8. 24 C08K5/521

审查员 仲惟兵

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

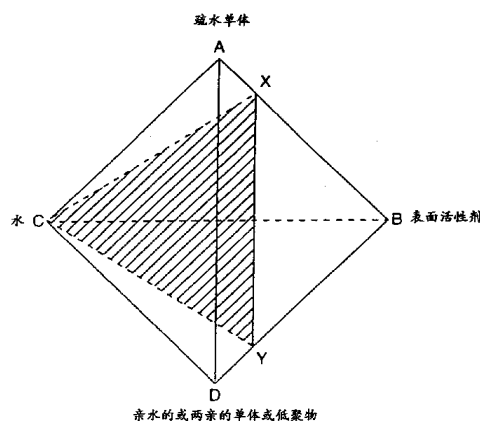
代理人 徐 迅

权利要求书 4 页 说明书 48 页 附图 6 页

[54] 发明名称 聚合的微乳液压敏粘合剂组合物及其制法和用途

[57] 摘要

本发明描述了一种聚合微乳液压敏粘合剂组合物。该组合物用 PSTC - 1 测试法测定的剥离粘合力至少为 3 牛顿/100 毫米。该组合物宜具有疏水压敏粘合剂聚合物的连续相和亲水聚合物的连续相的双连续结构。该二种聚合物在双连续结构中保持其体相性质。制备该组合物的微乳液含有:在水相中含自由基烯属不饱和极性两亲或亲水单体或低聚物、在油相中含玻璃化温度适于形成压敏粘合剂的自由基烯属不饱和疏水单体、水和表面活性剂。该组合物的用途包括生物医学制品如生物医学电极、医用皮肤覆盖物、和药物释放装置,以及工业制品如对包埋在混凝土中的钢筋进行阴极保护的锌/胶带。



ISSN 1008-4274

1. 一种聚合的微乳液压敏粘合剂组合物，其特征在于，用 PSTC-1 测试法在干净的玻璃测试板上测得的剥离粘合力至少为 3 牛顿/100 毫米，而且该组合物具有
5 疏水压敏粘合剂聚合物的连续相和亲水聚合物的连续相。

2. 如权利要求 1 所述的组合物，其特征在于，该组合物用 PSTC-1 测试法在干净的玻璃测试板上测得的剥离粘合力至少为 4 牛顿/100 毫米。

3. 如权利要求 1 所述的组合物，其特征在于，该组合物具有连续的亲水性和连续的疏水性，而且其用 PSTC-1 测试法在干净的玻璃测试板上测得的剥离粘合力至少为 10 牛顿/100 毫米。
10

4. 如权利要求 2 所述的组合物，其特征在于，该亲水聚合物的连续相是离子导电的。

5. 如权利要求 2 所述的组合物，其特征在于，该亲水聚合物的连续相具有压敏粘性。

6. 如权利要求 2 所述的组合物，其特征在于，该组合物具有双连续结构，该结构提供了疏水压敏粘合剂聚合物连续相和亲水聚合物连续相的体相性质，且其用 PSTC-1 测试法在干净的玻璃测试板上测得的剥离粘合力至少为 20 牛顿/100 毫米。
15

7. 如权利要求 1 所述的组合物，其特征在于，该双连续结构是基本无孔结构。

8. 如权利要求 2 所述的组合物，其特征在于，疏水压敏粘合剂聚合物的连续相是固相，亲水聚合物的连续相是固相，所述的二个固相共存于相互连接的连续区域。
20

9. 如权利要求 2 所述的组合物，其特征在于，该组合物是具有水相和油相的微乳液的聚合产物，该微乳液包括：

25 (a) 2-40 重量%的水；

(b) 2-60 重量%的可自由基共聚的烯属不饱和极性两亲或亲水的单体或低聚物；

(c) 15-85 重量%的可自由基共聚的烯属不饱和疏水单体，它适合形成由它所提供的玻璃化温度能使疏水聚合物具有压敏粘合性的疏水聚合物；

30 (d) 5-70 重量%的选自下组的表面活性剂：(i) 非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂及其混合物，其中所述的表面活性剂不能与组分(b)的极性物质和组分(c)的单体共聚，(ii) 能与组分(b)的物质和组分(c)的单体共

聚的烯属不饱和非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂及其混合物, (iii) (i) 和 (ii) 两者;

其中 (a)、(b)、(c) 和 (d) 的所述百分数都以微乳液的总重量计; 和

(e) 0.01-5 重量份亲油光引发剂、其中光引发剂的用量是以组份 (a)、(b)、(c)

5 和 (d) 的总重量计。

10. 如权利要求 9 所述的组合物, 其特征在于, 该玻璃化温度低于 10 °C。

11. 如权利要求 9 所述的组合物, 其特征在于, 该玻璃化温度低于 0 °C。

12. 如权利要求 9 所述的组合物, 其特征在于, 该玻璃化温度低于 -10 °C。

13. 如权利要求 9 所述的组合物, 其特征在于, 该疏水单体选自下组: 丙烯酸
10 异辛酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸甲酯、及其混合物。

14. 如权利要求 9 所述的组合物, 其特征在于, 该聚合是光聚合反应。

15. 如权利要求 9 所述的组合物, 其特征在于, 该微乳液还包括一种选自下组
的水溶性添加剂: 水溶性交联剂、增塑剂、pH 调节剂、电解质、染料、颜料、
药物活性化合物、抗菌剂、生理活性化合物、助溶剂、非共聚极性低聚物及其混
15 合物。

16. 如权利要求 2 所述的组合物, 其特征在于, 该疏水压敏粘合剂聚合物包括
丙烯酸异辛酯和丙烯酸, 而亲水聚合物包括聚环氧乙烷丙烯酸酯和丙烯酸。

17. 如权利要求 16 所述的组合物, 其特征在于, 该亲水聚合物还含有选自下
组的水溶性添加剂: 电解质、增塑剂、抗菌剂、治疗剂及其混合物。

20 18. 一种制备聚合微乳液压敏粘合剂组合物的方法, 其特征在于, 它包括如
下步骤:

(1) 按 100/0-0/100 的重量百分数比将亲水单体和/或两亲单体混合, 形成第
一种混合物;

(2) 按 80/20-10/90 的疏水单体与第一种混合物的重量百分数比, 将疏水单体
25 混合到第一种混合物中, 形成第二种混合物, 其中该疏水单体适合形成一疏水聚
合物, 该疏水聚合物具有由该疏水单体提供的玻璃化温度, 从而用 PSTC-1 测试
法在干净的玻璃测试板上测定的剥离粘合力至少为 3 牛顿/100 毫米;

(3) 按 5/95-30/70 的表面活性剂与第二种混合物的重量百分数比, 将表面活
性剂混合到第二种混合物中, 形成第三种混合物;

30 (4) 按 0.01/99.99-2/98 的引发剂与第三种混合物的重量百分数比, 将引发剂
混合到第三种混合物中, 形成第四种混合物;

(5) 单独地按 100/0-80/20 的重量百分数比, 将水和水溶性或可水分散性添加

剂混合在一起, 形成水性混合物; 和

(6)按 5/95-50/50 的水性混合物与第四种混合物的重量百分比, 将水性混合物与第四种混合物混合, 形成微乳液。

19. 如权利要求 18 所述的方法, 其特征在于, 还包括辐照该微乳液的步骤,
5 以形成压敏粘合剂组合物。

20. 一种生物医学电极, 其特征在于, 它包括:

用于与哺乳动物皮肤接触的粘合导电介质区域和用于与粘合导电介质和电诊断、电治疗或电外科设备相连接的电信装置, 粘合导电介质与电信装置相粘合并含有聚合微乳液压敏粘合剂组合物, 该组合物用 PSTC-1 测试法在干净的玻璃测试板上测定的剥离粘合力至少为 3 牛顿/100 毫米, 而且该组合物具有疏水压敏粘
10 合剂聚合物的连续相和亲水聚合物的连续相。

21. 如权利要求 20 所述的生物医学电极, 其特征在于, 该粘合导电介质还含有占粘合导电介质 0.5-5 重量%的离子盐电解质。

22. 如权利要求 20 所述的生物医学电极, 其特征在于, 该电信装置包括导体
15 元件, 该元件具有与粘合导电介质接触的界面部分和用于与电诊断、电治疗或电外科设备进行机械接触和电接触的接头部分。

23. 如权利要求 20 所述的生物医学电极, 其特征在于, 该电信装置包括导体元件, 该元件具有小柱或按钮接头, 它们与粘合导电介质相接触。

24. 如权利要求 20 所述的生物医学电极, 其特征在于, 该电信装置是导体元
20 件, 该元件在导电元件的至少一侧上有导电涂层, 它与粘合导电介质相接触。

25. 如权利要求 24 所述的生物医学电极, 其特征在于, 该导电涂层是银/氯化银。

26. 一种哺乳动物皮肤覆盖物, 其特征在于, 它包括: 用于与哺乳动物皮肤接触的粘合层和背衬层, 粘合层与背衬层相粘合并含有聚合微乳液压敏粘合剂组合物, 该组合物用 PSTC-1 测试法在干净的玻璃测试板上测定的剥离粘合力至少为 3
25 牛顿/100 毫米, 而且该组合物具有疏水压敏粘合剂聚合物的连续相和亲水聚合物的连续相。

27. 如权利要求 26 所述的哺乳动物皮肤覆盖物, 其特征在于, 该粘合层还含有抗菌剂。

28. 如权利要求 26 所述的哺乳动物皮肤覆盖物, 其特征在于, 该背衬层包括
30 膜、底材、或弹性多孔或可透气的织物或无纺布, 而覆盖物包括医用胶带、创伤敷料、常规医用绷带或与哺乳动物皮肤接触的医用设备。

29. 一种药物释放装置，其特征在于，它包括：用于与哺乳动物皮肤接触的粘合层和背衬层，粘合层与背衬层相粘合并含有聚合微乳液压敏粘合剂组合物，该组合物用 PSTC-1 测试法在干净的玻璃测试板上测定的剥离粘合力至少为 3 牛顿/100 毫米，而且该组合物具有疏水压敏粘合剂聚合物的连续相和亲水聚合物的连续相。

30. 如权利要求 29 所述的药物释放装置，其特征在于，该粘合层还含有局部的、经皮的、或离子透入的治疗剂或药物。

聚合的微乳液压敏粘合剂组合物
及其制法和用途

5

发明的领域

本发明涉及压敏粘合剂组合物及其制备方法和用途。

发明的背景

10 微乳液(microemulsion)是用适当的表面活性剂(通常是如肥皂之类的表面活性剂和如短链醇之类的辅助表面活性剂)混合物稳定的水-油胶态分散体。与由纯动力学因素稳定的常规乳液相比,微乳液是热力学稳定的,且在接触时自发形成。分散在连续介质中的球形液滴尺寸非常小(约 10nm),这解释了它的光学透明性(《Encyclopedia of Polymer Science Engineering》; Wiley: New York 1987, 第9
15 卷,第 718 页,在此引用作为参考)。

微乳液与宏观乳液和细乳液不同。通常称为乳液的宏观乳液是二种不混溶液体的热力学不稳定的混合物,其中之一以直径大于 100nm 的细液滴形式分散在另一种液体中。宏观乳液是混浊的,通常为乳白色。细乳液是含二种不混溶液体的热力学不稳定不透明乳液,它用离子型表面活性剂和如长链脂肪醇或正烷烃之类的
20 的辅助表面活性剂的混合物制备。制备平均液滴大小为 100-500 nm 的细乳液时,需要较高的机械剪切力。

微乳液可以是水包油(水连续)型、油包水(油连续)型和双连续型。在双连续微乳液中,油相和水相在相互连接的连续区域与位于界面的表面活性剂分子共存。在双连续微乳液体系中的水、油和辅助表面活性剂(一般为短链醇)以可与纯组分
25 (neat component)相比拟的速率扩散。

原则上,在连续相、水包油(O/W)或油包水(W/O)的分散相或双连续微乳液中都可以进行乙烯基单体的自由基聚合。Kuo等(Macromolecules, 1987, 20, 第 1216 页)描述了苯乙烯在水包油微乳液的分散相中的聚合,而 Candau 等(美国专利 No. 4,681,912)曾揭示了水溶性单体在油包水微乳液的分散相中的聚合。Chew 和
30 Gan(J. Polym. Sci.: Polym. Chem., 1985, 23, 第 2225 页)试图使作为油包水乳液连续相的甲基丙烯酸甲酯聚合,并使水分散在聚合物基质中。然而,没有发现所产生聚合物构成双连续结构的证据。Stoffer 和 Bone(J. Dispersion Sci. Technol.,

1980, 1, 第 37 页)也报道了在同样含十二烷基磺酸钠、戊醇和水的体系中作为连续相的甲基丙烯酸甲酯的聚合。

Shah 等(欧洲专利申请 391,343)揭示作为含水微乳液分散相的丙烯酸酯单体的聚合, 产生极小的聚合物颗粒。

- 5 Puig 等(*J. Colloid Interface Sci.*, 1990, 137 卷, 第 308 页)论述了丙烯酸/苯乙烯微乳液的聚合, 其中单体之一(丙烯酸)很容易溶解于水相。生成的共聚物由无规分布在聚苯乙烯嵌段之间的孤立丙烯酸单元所组成。

上述文献仅揭示了引发聚合反应的热方法。没有文献揭示制备具有两相都是固体的双连续结构的聚合物, 或疏水聚合物和亲水聚合物共存于两相中的双连续
10 聚合物, 且该聚合物是由微乳液的聚合制成。也没有文献揭示从微乳液中形成压敏粘合剂组合物。

Price(美国专利 No.5,151,217)已揭示了疏水单体如苯乙烯、(甲基)丙烯酸烷基酯和交联剂在特殊的可加聚的阳离子表面活性剂存在下的双连续微乳液的制备方法。Price 的目的是经光聚合制备可用于分离技术的固体聚合物。没有揭示在
15 水相和油相中都含有可自由基聚合单体的微乳液的制备或聚合方法, 也没有揭示在任何一相中采用极性单体。最后, 产品聚合物显示了一个固相和一个液相, 而不是二个固相。没有揭示聚合的微乳液压敏粘合剂组合物的制备方法。

Cheung 等(*Langmuir*, 1991, 第 7 卷, 第 1378 和 2586 页)曾报道了双连续微乳液的光聚合反应。苯乙烯/水微乳液生成多孔的聚苯乙烯膜。在加入或不加入表面
20 活性剂的情况下甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸微乳液的聚合产生据称机械稳定性好的多孔聚合物固体。虽然据报道在这些体系中使用了极性单体, 但显微镜检查表明, 所生成的共聚物材料是单相多孔体系。

欧洲专利出版物 0 432 517(已转让给本发明的受让人并且该文献在此引用作为参考), 描述了也含生物活性物质的双连续微乳液的疏水相的光聚合, 形成多孔
25 膜、薄膜或小珠。没有揭示或要求保护亲水相中单体的聚合。没有揭示聚合的微乳液压敏粘合剂组合物的制备方法。

美国专利 No. 5,238,992(Outubuddin)揭示从含亲水相和疏水相的微乳液中制备孔隙率受控制的微乳液聚合物的共混物和复合材料, 微乳液是用存在于亲水相中的表面活性剂体系、任选的助溶剂、亲水单体和疏水相中的疏水单体制备的, 生
30 成的共混物的孔径在微米或亚微米级。且当与水包油型或油包水型相比, 当微乳液是双连续型时, 该形成的共混物一般显示较大的孔隙率。没有揭示聚合的微乳液压敏粘合剂组合物的制备方法。

美国专利 No.5,270,358(Asmus)揭示了一种两相复合材料,它具有一个疏水压敏粘合剂的连续相和水性凝胶的分散相,所述的水性凝胶也有压敏粘合性,分离的水凝胶颗粒没有提供复合材料的连续亲水相,没有揭示聚合的微乳液压敏粘合剂组合物的制备方法。

- 5 PCT 出版物 WO93/09713(Dietz 等)揭示了一种离子型导电压敏粘合剂两相复合材料,该材料具有亲水固态压敏粘合剂的连续相和存在于连续相中的疏水压敏粘合剂组合物微区的不连续相。不管组合物中的含水量多少,所述的亲水固态压敏粘合剂都是离子型导电的。在保持可被接受的交流阻抗的情况下,疏水压敏粘合剂组合物的用量使得与哺乳动物皮肤接触的压敏粘合性有所提高。没有揭示聚合的微乳液压敏粘合剂的制备方法。
- 10

发明概述

本行业尚未认识到由微乳液的聚合制备压敏粘合剂组合物的生产能力和需要。

- 15 微乳液曾被用于生产多孔聚合物,但未被用于制备具有剥离粘合压敏粘合性的聚合物。

在本发明中使用的术语“剥离粘合”压敏粘合性(或称“压敏粘合力”),以压敏胶带协会(Pressure Sensitive Adhesive Tape Council, Chicago, Illinois)(“PSTC”)所建立了具体测试方法为基础:即 PSTC-1(11/75),标题为“单涂覆胶带 180 度角的剥离粘合力(Peel Adhesion for Single Coated Tapes 180° Angle)(“PSTC-1 测试法””,其公开内容在此引用作为参考。该 PSTC-1 测试法确定的剥离粘合力是在特定角度和速度下,将压敏胶带从底板或其自身背衬上取下所需的力。

20

本发明广义上是用 PSTC-1 测试法测得的剥离粘合力至少为 3 牛顿/100 毫米的、聚合的微乳液压敏粘合剂组合物(以后缩写为“聚合的微乳液 PSA”)。

- 25 采用 PSTC-1 测试法,压敏粘合性至少为 3 牛顿/100 毫米的聚合物才能视为本发明的聚合的微乳液 PSA。180 度剥离粘合力小于 3 牛顿/100 毫米的任何聚合物,其粘合性不足,从而不能视为本发明目的的压敏粘合剂。低于 3 牛顿/100 毫米时,粘合力太弱,不能可靠地用于长期的所需用途。

较佳地,聚合的微乳液压敏粘合剂组合物,在提供具有与连续疏水相和连续亲水相相一致的疏水性和亲水性的组合物方面,优于在本行业中的两相(连续-非连续)复合材料。该连续疏水相提供优良的疏水压敏粘合性,且可以使药物活性剂释放;连续亲水相提供优良的离子导电、透湿和药物活性剂释放的亲水途径。

30

本发明的聚合微乳液压敏粘合剂组合物解决了美国专利 No. 5,270,358 没有充分解决的问题，不管组合物有多厚，都能通过连续亲水相为整个复合材料提供离子导电性。本发明的聚合微乳液压敏粘合剂组合物是离子导电性的；由于离散的凝胶颗粒是分散相，所以美国专利 No. 5,270,358 中揭示的复合材料不是离子导电性的。

本发明的聚合微乳液压敏粘合剂组合物解决了 PCT 出版物 WO93/09713 未充分解决的问题，提供了具有优良长期疏水压敏粘合性的连续疏水相，这种长期疏水压敏粘合性是某些生物医学用途如生物医学监测电极、伤口敷料和其它多天过程或治疗所需要的。本发明的聚合微乳液压敏粘合剂组合物对哺乳动物皮肤的粘合性可保持至少 3 天；PCT 出版物 WO93/09713 中揭示的两相复合材料对哺乳动物皮肤的粘合性不能保持一天以上。

本发明的聚合微乳液压敏粘合剂组合物不仅仅是可分离疏水区域和亲水区域的聚集双相。本发明的聚合微乳液压敏粘合剂组合物提供了贯穿二个连续相的结构整体性。因为任何一相都不是分散相，所以没有一相可从另一相中分离出来。例如，本发明的聚合微乳液压敏粘合剂组合物在连续亲水聚合物或连续疏水聚合物的溶剂存在下可保持结构整体性。

虽然不受具体理论的限制，但因为在微乳液的聚合过程中所形成的形态，本发明的聚合微乳液压敏粘合剂组合物优选具有疏水连续相和亲水连续相。疏水单体聚合时形成疏水连续相；亲水或两亲的单体或低聚物聚合时形成亲水连续相，所生成的聚合微乳液组合物既有连续疏水性又有连续亲水性，使疏水聚合物的溶剂和亲水聚合物的溶剂都不能溶解所生成的聚合微乳液组合物。

目前还不知道，独立疏水聚合物和亲水聚合物是否在聚合时发生缠结，以形成耐溶剂化的机械整体性，或是否存在某些疏水单体和亲水单体的共聚，以致在疏水单体和亲水单体共聚的某些区域形成化学共价连接的整体。

虽然不能在分子水平上描述确切的形态，但本发明的聚合微乳液压敏粘合剂组合物的形态不同于一相是分散而另一相是连续的两相复合材料，因为本发明的组合物显示了既与疏水聚合物相的连续性相一致又与亲水聚合物相的连续性相一致的体相性质。

“双连续结构”已被选择用于描述具有与疏水连续相和亲水连续相一致性质的聚合微乳液的形态。

本发明的聚合微乳液压敏粘合剂组合物最好提供在本行业中以前未知的最佳双连续结构：连续的疏水相和连续的亲水相。

聚合微乳液压敏粘合剂组合物，来自于微乳液水相中可自由基聚合的亲水或两亲的单体或低聚物的同时(concurrent)聚合和有机(油)相中可自由基聚合的疏水单体的同时聚合，以形成 PSA。压敏粘合剂组合物优选具有双连续结构，更好具有二个固态的、基本上无孔的双连续相。在本发明的任何情况下，选择用于形成聚合物的疏水单体和重量百分数，可以优化所生成组合物的压敏粘合性。

本发明的一种具有基本上无孔的双连续结构的优选聚合微乳液压敏粘合剂组合物，特别适用于同时需要亲水聚合物和疏水聚合物压敏粘合性的体相性质的应用。

本文所用的术语“基本上无孔”是指，在复合材料中不存在直径大于 $0.1\ \mu\text{m}$ 的孔隙或敞开间隙。“基本上无孔”特别区别于微米数量级的多孔结构，这种多孔结构揭示于美国专利 5,238,992 和 Qutubuddin 等的《Preparation and Characterization of Porous Polymers from Microemulsions》第 5 章，ACS Symposium Series 384, Polymer Association Structures, American Chemical Society, 1989。

因此，本发明与现有技术的区别在于，提供了聚合微乳液压敏粘合剂组合物。聚合微乳液压敏粘合剂组合物最好具有双连续结构。聚合微乳液压敏粘合剂组合物是由微乳液制得的，并且通过选择其中的单体，得到所需的压敏粘合剂。

聚合微乳液压敏粘合剂组合物最好是具有压敏粘合性的固态、基本上无孔的双连续聚合物材料。

本发明与现有技术的又一个区别在于，提供制备聚合微乳液压敏粘合剂组合物的方法，通过仔细、有控制地选择单体或低聚物、表面活性剂和水，形成微乳液。所述的微乳液在进行自由基聚合时产生压敏粘合剂组合物，尤其是有双连续结构的压敏粘合剂组合物。

本发明的压敏粘合剂组合物包括：

具有水相和油相的微乳液的压敏粘合剂聚合产物，所述的微乳液包括：

(a)约 2-60 重量%的水；

(b)约 2-90 重量%的可自由基共聚的烯属不饱和(ethylenically-unsaturated)两亲或亲水的单体或低聚物；

(c)约 5-85 重量%的可自由基共聚的烯属不饱和疏水单体，它适合形成由它所提供的玻璃化温度能使疏水聚合物具有压敏粘合性的疏水聚合物；

(d)约 2-70 重量%的选自下组的表面活性剂：(i)非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂及其混合物，其中所述的表面活性剂不能与组分(b)

的物质和组分(c)的单体共聚, (ii)能与组分(b)的物质和组分(c)的单体共聚的烯属不饱和非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂及其混合物, (iii)(i)和(ii)两者;

其中(a)、(b)、(c)和(d)的所述百分数都以微乳液的总重量计; 和

- 5 (e)0.005-5 重量份亲油光引发剂、其中光引发剂的用量是以组份(a)、(b)、(c)和(d)的总重量计。

聚合产物最好具有双连续结构, 其中至少疏水连续相是压敏粘合剂。

亲水连续相最好是离子型导电的。较佳地, 亲水连续相也有压敏粘合性。

疏水连续相和亲水连续相最好都是基本上无孔的固体。

- 10 本发明的聚合微乳液压敏粘合剂组合物, 是微乳液的水相和有机相中可自由基聚合物质的同时聚合的结果。在各相中同时聚合时, 水相和有机相最好共存于相互连接的连续区域; 它们是双连续结构。

因此, 水相中的聚合产生有亲水体相性质的亲水聚合物区域, 而油相中的聚合产生有疏水体相性质的疏水聚合物区域。因为发生同时聚合, 所以形成了一个最好有双连续结构的组合物。所述的双连续结构可耐使疏水聚合物溶剂化的溶剂、或使亲水聚合物溶剂化的溶剂的溶剂化作用。

- 15 在本发明所用的微乳液中有四个必要组分: (1)用于形成水相的水; (2)含油相且能形成有压敏粘合性的疏水聚合物的疏水单体; (3)至少部分溶于水且能形成亲水聚合物的亲水或两亲单体或低聚物; 以及(4)构成微乳液的表面活性剂。控制对单体或低聚物类型的选择和控制组分的重量百分数可以形成微乳液, 该微乳液能产生聚合的微乳液压敏粘合剂组合物, 最好是有双连续结构的聚合微乳液压敏粘合剂组合物。

- 20 水相含有水和至少一种可自由基共聚的烯属不饱和极性两亲或亲水的单体或低聚物。任选地, 水相还可含有一种或多种选自下组的组分: 非活性极性低聚添加剂、可自由基聚合的光活化交联剂、助溶剂、水溶性自由基光聚合引发剂、水溶性自由基热引发剂、及选自增塑剂、电解质、染料和药物活性物质的水溶性添加剂。

本文所用的术语“极性”是指具有可测量偶极距的物质。

本文所用的术语“低聚物”是指至少有 2 至约 2000 个重复单元的聚合物。

- 30 本文所用的术语“两亲”是指既含极性水溶性基团又含疏水非水溶基团的物质。

有机相含有: 至少一种可自由基聚合的烯属不饱和疏水单体, 该单体适于形

成一定玻璃化温度(T_g)从而具有压敏粘合性的疏水聚合物; 可自由基聚合的烯属不饱和极性单体; 和油溶性的自由基光聚合引发剂。任选地, 有机相还可含有一种或多种选自下组的组分: 非活性极性低聚添加剂; 可有助于所得组合物体相性质的油溶性交联剂; 油溶性的链转移剂; 油溶性的自由基热引发剂; 以及选自下组的油溶性功能添加剂: 增塑剂、染料、药物活性物质和增粘剂。

微乳液的表面活性剂组分是可混溶的表面活性剂, 它可以是非离子表面活性剂或离子表面活性剂(即阴离子或阳离子的表面活性剂), 优选的是阴离子或非离子表面活性剂。适当条件下, 还可包括添加剂和填料(如网状物、稀松无纺织物(scrim)、二氧化硅、活性炭黑、纤维填料)、这种添加剂和填料既不溶于水相也不溶于有机相, 但可用在最终的组合物中, 优选地用在具有基本上为无孔双连续结构的组合物中。

当以任何次序混合组成水相、有机相和表面活性剂的组分时, 就自发地形成透明微乳液。本发明的一种方法最好按规定的次序混合这些组分, 以确定和得到可重复生产的微乳液。然后将该微乳液注入适当的模具, 并用紫外光辐射进行自由基聚合; 或将其涂在底材上, 并用紫外光辐射, 在底材上进行自由基聚合; 或可浇铸成包含增强材料如稀松无纺织物等的片材或网状物, 然后对其辐射进行自由基聚合。

优选的是如下混合次序:

(1)如果需要亲水单体和/或两亲单体的任何混合物, 则按约 0/100-100/0 的重量百分数比将它们混合成第一种混合物;

(2)按约 10/90-80/20 的疏水单体/第一种混合物的重量百分数比, 将疏水单体混合到第一种混合物中, 形成第二种混合物;

(3)按约 5/95-40/60 的表面活性剂/第二种混合物的重量百分数比, 将表面活性剂混合到第二种混合物中, 形成第三种混合物;

(4)按约 0.01/99.99-2/98 的引发剂/第三种混合物的重量百分数比, 将引发剂混合到第三种混合物中, 形成第四种混合物;

(5)单独地按约 100/0-80/20 的重量百分数比, 将水和任选的水溶性或水分散性添加剂混合, 形成水性混合物; 和

(6)按约 5/95-50/50 的水性混合物/第四种混合物的重量百分数比, 将水性混合物与第四种混合物混合, 形成微乳液。

本发明的一个特征是, 亲水聚合物(微乳液的水相中聚合的)的体相性质和疏水聚合物压敏粘合剂组合物(在微乳液的油相中聚合的)的体相性质共存于连续区

域。

本发明的另一个特征是，本发明的聚合微乳液压敏粘合剂组合物可用亲水聚合物的体相性质改进常规疏水聚合物压敏粘合剂组合物，反之亦然。

5 本发明的一个优点是，聚合微乳液压敏粘合剂组合物的任何一相都不是可从组合物连续相(continuity)分离出来的分散相，因此提供了压敏粘合性的连续相和亲水聚合物性质的连续相，如透湿性或离子导电性、或两者。

本发明的另一个优点是，通过选择能聚合成亲水聚合物的低聚物，可以产生优选的基本上无孔的聚合微乳液压敏粘合剂组合物。

10 本发明还有一个优点是，通过选择能聚合成亲水聚合物的单体或低聚物，可以产生亲水压敏粘合剂组合物，优选地是产生具有双连续结构的亲水压敏粘合剂组合物，由此提供两种不同类型的压敏粘合性。这两种粘合性可用于因最初粘附和放置后变化的条件(如与聚合微乳液压敏粘合剂组合物接触的汗或体内渗出物)而要求不同压敏粘合性的场合。本发明可以提供“干粘”性能和“湿粘”性能，这两种性能适用于包括与哺乳动物皮肤接触的保健用途。

15 本发明再有一个优点：即压敏粘合剂体相性质和亲水聚物体相性质在聚合微乳液压敏粘合剂组合物中合而为一，使之可用于保健用途。本发明可以提供长期粘合寿命的生物相容疏水皮肤压敏粘合剂和短期粘合寿命的离子型导电压敏粘合剂。就生物医学电极而言，使用本发明的聚合微乳液压敏粘合剂组合物可以避免在使用某些电极时需要通过生物相容疏水皮肤压敏粘合剂的边缘区域来提供较长期的粘合。省去一种电极组分可以节约电极的表面积以作他用，减少电极的表面积以利于与病人的相互作用(interaction)，并可减少制备电极的费用。

20

附图的简要说明

25 微乳液的相的组合都要求特定的配方。图 2-4 的相图表示本发明微乳液的主要组分在给定表面活性剂重量百分数的条件下的有用浓度范围。

图 1 是表示用于形成本发明微乳液的四种组分中每一种可能变化范围的四组分相图。还包括表示下述图 2-4 中三组分相图的三角形截面。

图 2 是一张三组分相图，它表示下述实施例 1-7 所制备的本发明优选的组合物所处的透明微乳液区域。

30 图 3 是一张三组分相图，它表示下述实施例 21 所制备的本发明其它的组合物所处的透明微乳液区域。

图 4 是一张三组分相图，它表示下述实施例 28 所制备的本发明其它的组合物

所处的透明微乳液区域。

图 5 是用于诊断或监测哺乳动物心脏情况的含本发明聚合微乳液压敏粘合剂组合物的生物医学电极的俯视图。

图 6 是图 5 中生物医学电极的横截面图。

5 图 7 是用于长期诊断或监测心脏情况的含本发明聚合微乳液压敏粘合剂组合物的生物医学监测电极的俯视图。

图 8 是图 7 中生物医学监测电极的横截面图。

图 9 是另一种含本发明聚合微乳液压敏粘合剂组合物和螺栓式(stud)接头的生物医学监测电极的横截面图。

10 图 10 是含本发明聚合微乳液压敏粘合剂组合物的哺乳动物皮肤治疗覆盖物的剖面图。

图 11 是含本发明聚合微乳液压敏粘合剂组合物的药物释放装置的剖面图。

图 12 是使用本发明聚合微乳液压敏粘合剂组合物的带增强筋凝结物的阴极保护系统的剖面图。

15

发明的实施方案

不是压敏粘合剂的聚合微乳液可用许多如下组分制备。未审定的、一起转让的美国专利申请 No. 08/189,060(Lu 等人)公开了这些聚合物复合材料, 该文献的公开内容在此引用作为参考。 本发明的聚合微乳液使用疏水单体, 该单体适于
20 形成具有按上述 PSTC-1 测试法的压敏粘合性能的疏水聚合物。形成聚合微乳液压敏粘合剂组合物的微乳液也可根据本发明的范围在压敏粘合剂组合物中具有不同的最终重量百分数。形成聚合微乳液压敏粘合剂组合物的微乳液也可要求蒸发所得聚合物中的一些水份, 以形成压敏粘合剂。

25 I. 水相

在聚合开始前, 微乳液的水相包括水、可自由基(共)聚合烯属不饱和极性亲水或两亲单体或低聚物、任选的水溶性引发剂和任选的水溶性添加剂。

I.a. 水

30 本发明的微乳液含有 2-50%(重量)的水, 较好含有 5-30%(重量)的水, 更好含有 6-25%(重量)的水, 以微乳液的总重量计。微乳液优选含有去离子水。水也优选地包括为最终用途的压敏粘合性所选择的水溶性添加剂。如上所述, 为确定微

乳液中所含水的最合适重量百分数，逐渐地加入水，直至达到透明的微乳液区域。这种对所述微乳液其它组分各种混合物重复的水的滴定可用图 2-4 中所示的三组分相图表示，其中在滴定水之前各种混合物中表面活性剂固定在给定重量百分数。

5

I.b. 可自由基(共)聚合烯属不饱和极性物质

本发明的水相含有至少一种可自由基聚合烯属不饱和极性单体或低聚物。极性单体或低聚物可以是不溶于油的(亲水)或既可溶于水也可溶于油的(两亲)。优选的是，在水相中使用极性低聚物有利于形成本发明的聚合微乳液压敏粘合剂组合物的基本上无孔的双连续结构。

10

单体选自基本上不溶于油相的极性单体和除非油性单体以外的极性单体(即既溶于水也溶于油的极性单体)。

视聚合微乳液压敏粘合剂组合物的所需性质而异，微乳液总共含有 2-90%(重量)的所需亲水或两亲单体或低聚物，较好为 5-70%(重量)，最好为 10-60%(重量)，以微乳液的总重量计。

15

I.b.i. 可自由基(共)聚合烯属不饱和极性低聚物

基本上不溶于油相或既溶于水又溶于油的有用的可自由基(共)聚合烯属不饱和极性低聚物包括(但不限于)选自下组的物质：聚环氧乙烷丙烯酸酯 (polyethylene oxide acrylates)、聚环氧乙烷二丙烯酸酯、聚乙二醇丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、聚氨酯丙烯酸酯、聚氨酯二丙烯酸酯、N-乙基吡咯烷酮大单体(micromer)及它们的混合物。聚环氧乙烷丙烯酸酯和聚环氧乙烷二丙烯酸酯是优选的。由于易得性或易于配制，最优选的低聚物含有聚环氧乙烷丙烯酸酯。为获得较好地具有基本上无孔的双连续结构的聚合物复合材料的最佳物理性能(如吸水性、无孔性、强度)，有用低聚物的数均分子量一般约为 100-100,000，较好约为 100-60,000，最好约为 100-5000。

20

25

I.b.ii. 基本上不溶于油的可自由基(共)聚合烯属不饱和极性单体

第一种任选的极性单体是基本上不溶于油相的水溶性可自由基(共)聚合烯属不饱和极性单体。“基本上不溶于油的”和“水溶性的”都是指，单体在油相中具有小于约 0.5%(重量)的溶解度且在给定温度下(优选约为 25-35 °C)油相中浓度与水相中浓度的分配比小于 0.005。这种单体可以是非离子型的(如丙烯酰胺)，

30

也可以是离子型的。可以使用非离子型单体和离子型单体的混合物。符合这些标准的离子型单体包括(但不限于)选自下组的单体: 苯乙烯磺酸钠、丙烯酸钾、丙烯酸钠、甲基丙烯酸钠、丙烯酸铵、2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸钠、4,4,9-三甲基-4-氮杂-7-氧杂-9-癸烯-1-磺酸盐、N,N-二甲基-N-(β -甲基丙烯酰氧乙基)丙酸内铵盐、三甲胺甲基丙烯酰胺(trimethylamine methacrylamide)、1,1-二甲基-1-(2,3-二羟丙基)胺甲基丙烯酰胺、和其它具有必要溶解性的两性离子的烯属不饱和单体、它们的混合物等。由于易于配制和聚合后具备所需的性质, 优选的不溶于油相的极性单体包括选自下组的单体: 丙烯酰胺、苯乙烯磺酸钠、丙烯酸钠、2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸钠、甲基丙烯酸钠及其混合物。

10

1.b.iii. 不同于 1.b.ii.的可自由基(共)聚合烯属不饱和极性单体

许多本行业中已知的极性单体在水中和油中具有一定的溶解性。它们在油相中具有约为 0.5%或更大的溶解度, 且在给定温度下(优选约为 25-30 °C)油相中浓度与水相中浓度的分配比为大于或等于 0.005。可在本发明微乳液的水相和油相

15 间分配的有用极性烯属不饱和可自由基(共)聚合单体包括(但不限于)选自下组的单体: N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基己内酰胺、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸羟乙酯、衣康酸、苯乙烯磺酸、N-取代丙烯酰胺、N,N-双取代丙烯酰胺、甲基丙烯酸 N,N-二甲氨乙酯、2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸、和它们的混合物。优选的极性可分配单体包括选自下组的单体: (甲基)丙烯酸、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯

20 基己内酰胺、甲基丙烯酸 N,N-二甲氨乙酯、N,N-二甲基丙烯酰胺、苯乙烯磺酸、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、和它们的混合物。最优选的极性可分配单体包括选自下组的单体: 丙烯酸、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基己内酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、和它们的混合物, 因为这些单体可赋予双相的聚合物复合材料良好的性能如物理强度。

25

1.c. 水溶性引发剂

任选地, 水相还可含有选自热引发剂、光引发剂及其混合物的水溶性自由基聚合引发剂。

30 1.c.i. 水溶性光引发剂

可用于本发明的水溶性光引发剂是指那些当暴露于电磁(一般为紫外)辐射时产生自由基的光引发剂。它们可用作亲水单体、亲油单体、可(共)聚合低聚物和

下述的可(共)聚合表面活性剂(当有时)的(共)聚合引发剂。有用的水溶光引发剂包括(但不限于)选自下组的物质: 用离子型基团和/或亲水基团或这两者取代的二苯酮、用离子型基团和/或亲水基团或这两者取代的噻吨酮和 4-取代的-(2-羟基-2-丙基)苯酮(其中 4-取代基是离子型基团或亲水基团)。这些离子型基团或亲水基团包括(但不限于)选自下组的基团: 羟基、羧基和羧酸盐基团。有用的水溶性二苯酮包括(但不限于)选自下组的物质: 4-三甲氨基甲基二苯酮盐酸盐和二苯酮-4-甲磺酸钠。有用的水溶性噻吨酮包括(但不限于)选自下组的物质: 3-(2-羟基-3-三甲氨基丙氧基)噻吨酮盐酸盐、3-(3-三甲氨基丙氧基)噻吨酮盐酸盐、噻吨酮-3-(2-乙氧基磺酸)钠盐和噻吨酮-3-(3-丙氧基磺酸)钠盐。有用的水溶性苯酮包括(但不限于)选自下组的物质: (2-羟基-2-丙基)(4-一缩二乙二醇苯基)酮、(2-羟基-2-丙基)(苯基-4-丁烷羧酸盐)酮[(2-hydroxy-2-propyl)(phenyl-4-butanecarboxylate)ketone]、4-(2-羟乙氧基)苯基-(2-丙基)酮、及它们的水溶性盐。优选的水溶光引发剂是 4-三甲氨基甲基二苯酮盐酸盐。

当使用时, 水相可含有约 0.05-1%(重量)的光引发剂, 优选地含有约 0.1-1%(重量)的光引发剂, 以微乳液中 100 重量份总的可(共)聚合物计。

1.c.ii 水溶热引发剂

可用于本发明的水溶热引发剂是那些遇热会产生自由基的引发剂, 所述的自由基可引发亲水单体、亲油单体、可(共)聚合低聚物和下述的可(共)聚合表面活性剂(当有时)(共)聚合。合适的水溶性热引发剂包括(但不限于)选自下组的物质: 过硫酸钾、过硫酸铵、过硫酸钠及它们的混合物; 氧化-还原引发剂如上述的过硫酸盐和如选自偏亚硫酸氢钠和亚硫酸氢钠的还原剂的反应产物; 4,4'-偶氮二(4-氰基戊酸)及其水溶性盐(如钠盐或钾盐)。优选的水溶性热引发剂是过硫酸铵。大多数水溶热引发剂的使用温度优选为 50-70 °C, 而氧化-还原型引发剂的使用温度为 30-50 °C。水溶热引发剂的用量可为 0.05-1 重量份, 优选约为 0.1-1 重量份, 以微乳液中 100 重量份的可(共)聚合物计。

1.d 水溶添加剂

为生产有特定性质和/或外观的聚合微乳液压敏粘合剂组合物, 水相任选地还可含各种水溶性添加剂。选择每一种添加剂, 以产生所需的最终产物。例如, 如果需要导电聚合物, 则可加入电解质。如果需要着色的聚合物, 则可加入染料。有用的添加剂的例子包括(但不限于)选自下组的物质: 水溶性交联剂(如亚甲基二

丙烯酰胺)、增塑剂(如甘油和聚亚烷基二醇)、pH 调节剂、电解质、染料、颜料、药物活性化合物、生理活性化合物、助溶剂、不可共聚的极性低聚物、及它们的混合物等。具体地说,当需要本发明的聚合微乳液压敏粘合剂组合物具有导电性时,已发现电解质可用于本发明的各种配方中。所述的电解质包括(但不限于)选自下组的物质电解质:氯化钾、氯化锂、氯化钠、及它们的混合物。可加入高达约 10 重量份的电解质,优选地可加入 0.5-5 重量份的电解质,以 100 重量份总水相计。

可用作添加剂的不可共聚的极性低聚物包括(但不限于)选自下组的物质:聚(N-乙烯基吡咯烷酮)、聚乙二醇、聚(氧乙烯)醇、聚乙烯亚胺(polyethylimine)、及它们的混合物。加入这些低聚物可影响所得聚合微乳液压敏粘合剂组合物的体相性质,如使该材料具有亲水性。

典型的助溶剂包括(但不限于)选自下组的溶剂:含 1-8 个碳原子的脂肪醇(如甘油)、聚醚(购自 Union Carbide 的丁基溶纤剂TM、丁基卡必醇TM、己基卡必醇TM和己基卡必醇TM)和它们的混合物。

易于理解的是,基本上所有加入水相的有机水溶性添加剂在微乳液的有机相中具有一定的溶解度。每一种添加剂在水相和有机相间具有各自的分配比。因此,如果没有特别说明,上述的水相组分也可存在于有机相中,并且影响有机相的性质。对于理解和实施本发明,没有必要确定每一种上述添加剂及其具体分配比。

20

II. 油相

术语“有机相”、“油相”和“亲油相”在本文中可交换使用。

在聚合开始前,微乳液的油相含有:可自由基(共)聚合的疏水单体(该单体适于形成疏水的压敏粘合均聚物或共聚物)、可自由基(共)聚合的极性单体、油溶性引发剂和任选的活性亲油添加剂。

25

II.a.可自由基(共)聚合的疏水单体

用于本发明微乳液亲油相中的可自由基聚合烯属不饱和疏水单体包括(但不限于)选自下组的物质:丙烯酸 C₁-C₁₈ 烷基酯、即由丙烯酸和 C₁-C₁₈ 醇形成的那些酯,只要这些单体适于形成具有压敏粘合性的疏水聚合物。

30

形成的聚合微乳液 PSA 的玻璃化温度(T_g),可根据本行业中熟练技术人员已知的技术加以测定。选择适于形成具有压敏粘合性的疏水聚合物的疏水单体,对

形成的聚合微乳液 PSA 的 T_g 有影响。低于约 10 °C 的玻璃化温度常会产生具有压敏粘合性的疏水聚合物。低于约 0 °C 的玻璃化温度更会产生具有压敏粘合性的疏水聚合物。低于约 -10 °C 的玻璃化温度最能产生具有压敏粘合性的疏水聚合物。

在这些可以选用的疏水单体中，由于它们易于获得以及用这些疏水单体所形成的疏水聚合物的玻璃化温度，特别优选的丙烯酸烷基酯包括选自下组的物质：
5 丙烯酸异辛酯、丙烯酸 2-乙基己酯、和丙烯酸正丁酯。

有机相任选地还可含有可与上述丙烯酸烷基酯共聚的可自由基共聚烯属不饱和和共聚单体，以从疏水单体产生的玻璃化温度改变所得聚合微乳液压敏粘合剂组合物的玻璃化温度。优选的共聚单体包括选自下组的单体：苯乙烯、丙烯腈和乙烯基酯(如乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯和新戊酸乙烯酯等)。这些共聚单体是根据最终
10 固态双连续聚合物所需的性质进行选择的。

本发明聚合微乳液压敏粘合剂组合物含有约 5-80%(重量)的疏水单体，较好地含有 10-70%(重量)的疏水单体，最好地含有 12-60%(重量)的疏水单体，以微乳液的总重量计，以便使由此制得的聚合微乳液压敏粘合剂组合物具有足够的强度、
15 内聚性、压敏粘合性。

如上所述，每一种微乳液组分的百分含量可由熟练技术人员根据所需的共聚物压敏粘合性加以确定。下述的实施例和图 1-4 中的相图进一步解释和演示了如何选择组分的比率。

20 II.b. 可自由基(共)聚合的极性单体

如果使用以上 I.b.ii 和 I.b.iii 章节中所述的可自由基聚合的极性单体，则微乳液的有机相中也会含有部分这些单体，因为这些有机物质会在微乳液的水相和有机相间进行分配(如上所述)。本文所述的每种单体都有其自身的分配比，对于理解和实施本发明，无需其详细范围。

25

II.c. 油溶性引发剂

油相含有油溶自由基光聚合引发剂(光引发剂)，任选地还含有热引发剂。

II.c.i. 油溶性光引发剂

30 可用于本发明的油溶性光引发剂是指那些当暴露于电磁(一般为紫外)辐射时产生自由基的光引发剂，它们可用作亲水单体和/或低聚物、亲油单体、和可(共)聚合表面活性剂(当存在时)的(共)聚合引发剂。有用的光引发剂包括(但不限于)选

自下组的物质: 1)米希勒酮和苯偶酰或二苯酮的混合物, 优选的重量比约为 1:4;
2)美国专利 4, 289, 844(在此引用作为参考)所述的香豆素系的光引发剂体系;
和较好地, 3)二甲氧基苯基乙酰苯系和/或二乙氧基乙酰苯系的体系。开始时,
油溶性光引发剂作为有机相的一部分包括在微乳液中。辐射时, 由它产生的自由
5 基引发水相和有机相中单体的(共)聚合以及可(共)聚合表面活性剂的共聚。

有机相含有约 0.01-5 重量份的油溶性光引发剂, 以 100 重量份微乳液中所有
可(共)聚物质计。

II.c.ii. 任选的油溶性热引发剂

10 油溶性热引发剂还可任选地用于上述光聚合步骤后制备本发明的双连续聚合物, 以完成聚合反应。

可用于本发明的油溶热引发剂是那些遇热会产生自由基的引发剂, 所述的自由
基可引发亲水单体、低聚物、亲油单体、和下述的可聚合表面活性剂(当有时)(共)
聚合。合适的油溶性热引发剂包括(但不限于)选自下组的物质: 偶氮化合物如购
15 自 duPont 公司的 Vazo 64TM(2,2'-偶氮二异丁腈)和 Vazo 52TM(2,2'-偶氮二(2,4-二甲
基戊腈))、过氧化物如过氧化苯甲酰和过氧化月桂酰、以及它们的混合物。优选
的油溶性热引发剂是 2,2'-偶氮二异丁腈。

使用时, 有机相可含有约 0-5 重量份, 一般含有约 0.05-5 重量份, 最好含有约
0.1-5 重量份的油溶性热引发剂, 以 100 重量份微乳液中所有可(共)聚合的化合物
20 计。

II.d. 任选的活性亲油添加剂

有机相还可任选地含有一种或多种另加的自由基型活性成分。这些成分包括
(但不限于)选自下组的物质: 油溶性的交联剂、链转移剂、和它们的混合物。有
25 用的交联剂的例子包括(但不限于)选自下组的物质: 二乙烯基苯、如选自 1,4-丁二
醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,8-辛二醇二丙烯酸酯的二丙烯酸 C₄-
C₈ 烷基酯、以及它们的混合物。优选的交联剂是 1,6-己二醇二丙烯酸酯。如加入
交联剂, 它会改变最终聚合物的物理性能如内聚强度。如果使用, 有机相还可
任选地含有约 0-10 重量份或更多的交联剂、一般含有约 0.1-2 重量份的交联剂,
30 以 100 重量份的所有油相计。交联剂的用量会确定聚合物的物理性能如溶剂中的
不溶性、模量和内部强度。对于这些用途, 有机相一般含有约 0.1-5 重量份的交
联剂, 以 100 重量份的油相计。本行业中一个普通技术人员能够确定获得所需物

理性能的合适交联剂用量。这样的技术人员可以理解，本发明配方中交联剂的用量实际上没有上限。

- 有机相还可任选地含有链转移剂。有用的链转移剂的例子包括(但不限于)选自下组的物质：四溴化碳、醇、硫醇、及它们的混合物。当使用时，优选的链转移剂是巯基乙酸异辛酯。如果使用，油相还可含有高达 0.5 重量份的链转移剂，一般含有 0.01-0.5 重量份，最好含有 0.05-0.2 重量份的链转移剂，以 100 重量份的总油相计。

II.e. 任选的非活性亲油添加剂

- 油相还可任选地含有一种或多种非活性油溶性添加剂。许多非活性油溶性添加剂可加入微乳液中。加入这些物质可以产生具有特定物理性能或外观的最终聚合物体系。这种任选的亲油添加剂的例子包括(但不限于)选自增塑剂的添加剂，如本行业中熟知的邻苯二甲酸酯中的一种。如使用，油相还可任选地含有约 0-20 重量份的增塑剂，一般含有约 5-20 重量份，最好含有约 8-15 重量份的增塑剂，以 100 重量份的油相计。

表面活性剂

- 以下讨论为制备微乳液而用于本发明的非离子型和离子型(阴离子或阳离子)表面活性剂。所述的表面活性剂可与微乳液中存在的单体共聚或不可共聚。表面活性剂优选为可共聚的，以使所得的聚合微乳液压敏粘合剂组合物对水的敏感性较低。当不需要耐水时，由于不可共聚的表面活性剂的成本一般较低，所以较为优选。

1. 非离子型表面活性剂

- 非离子型表面活性剂通常是有机脂族或烷芳族疏水化合物与亲水的环氧烷烃如环氧乙烷的缩合产物。几乎含带游离氢的羧基、羟基、酰氨基或氨基的任何疏水化合物都可与环氧乙烷缩合成非离子型表面活性剂。可以调节缩合产物的环氧乙烷链的长度，以得到所需的疏水部分和亲水部分的平衡(亲水-亲油平衡或 HLB)。表面活性剂的 HLB 是表面活性剂中亲水(喜水或极性)基团和亲油(喜油或非极性)基团的大小和强度平衡的一种表达方式。对本发明制备微乳液有用的非离子型表面活性剂的 HLB 约为 6-19，较好为 9-18，最好为 10-16。有用的非离子型表面活性剂包括选自下组的物质：不可(共)聚合非离子型表面活性剂、烯属不

饱和可共聚非离子型表面活性剂以及它们的混合物。

1.a. 不可(共)聚合非离子型表面活性剂

特别合适的非活性非离子型表面活性剂包括(但不限于): 高级脂族醇如含约
5 8-20 个碳原子的直链或支链脂肪醇与约 3-100 摩尔、较好为 5-40 摩尔、最好为
5-20 摩尔环氧乙烷缩合以获得上述的 HLB 的缩合产物。这种非离子型乙氧基化
脂肪醇表面活性剂的例子是购自 Union Carbide 的 Tergitol™ 15-S 的表面活性剂
和购自 ICI 的 Brij™ 表面活性剂。Tergitol™ 15-S 表面活性剂包括 C₁₁-C₁₅ 仲醇聚
乙二醇醚, Brij™ 58 表面活性剂是聚氧乙烯(20)十六烷基醚, Brij™ 76 表面活
10 性剂聚氧乙烯(10)十八烷基醚。

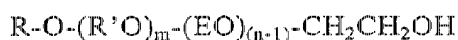
其它合适的非活性非离子型表面活性剂包括(但不限于): 1 摩尔约含 6-12 个
碳原子的直链或支链烷基酚与约 3-100 摩尔、较好约 5-40 摩尔、最好约 5-20 摩
尔的环氧乙烷的聚环氧乙烷缩合以获得上述的 HLB 的缩合物。非活性非离子型
表面活性剂的例子为购自 Rhone-Poulenc 的 Igepal™ CO 和 CA 系列。Igepal™ CO
15 表面活性剂包括壬基苯氧基聚(亚乙氧基)乙醇, Igepal™ CA 表面活性剂包括辛基
苯氧基聚(亚乙氧基)乙醇。

另一组可用的非活性非离子型表面活性剂包括(但不限于)环氧乙烷和环氧丙
烷或环氧丁烷的嵌段共聚物, 所述共聚物的 HLB 值约为 6-19, 较好约为 9-18,
最好约为 10-16。这种非离子型嵌段共聚物表面活性剂的例子为购自 BASF 的
20 Pluronic™ 和 Tetronic™ 系列表面活性剂。Pluronic™ 表面活性剂包括环氧乙烷-
环氧丙烷嵌段共聚物。Tetronic™ 表面活性剂包括环氧乙烷-环氧丙烷嵌段共聚
物。

还有的令人满意的非活性非离子型表面活性剂包括(但不限于): 脱水山梨醇脂
肪酸酯、聚氧乙烯脱水山梨醇脂肪酸酯和聚氧乙烯硬脂酸酯。它们的 HLB 值约
25 为 6-19, 较好约为 9-18, 最好约为 10-16。这种脂肪酸酯非离子型表面活性剂
的例子是购自 ICI 的 Span™、Tween™ 和 Myrj™ 表面活性剂。Span™ 表面活
性剂包括 C₁₂-C₁₈ 脱水山梨醇单酯。Span™ 表面活性剂包括聚(环氧乙烷)C₁₂-C₁₈ 脱
水山梨醇单酯。Myrj™ 表面活性剂包括聚(环氧乙烷)硬脂酸酯。

30 1.b. 烯属不饱和、可共聚的非离子型表面活性剂

加入本发明微乳液的合适非离子型表面活性剂是包括但不限于: 用如下通式
表示的烯属不饱和可共聚的非离子型表面活性剂:



式中 R 选自(C₂-C₁₈)链烯基、丙烯酰基、丙烯酸(C₁-C₁₀)烷基、甲基丙烯酰基、甲基丙烯酰(C₁-C₁₀)烷基、乙烯基苯基和乙烯基亚苯基(C₁-C₆)烷基； R'O 选自由含 2 个以上碳原子，优选地含 3 或 4 个碳原子的环氧化合物如环氧丙烷、环氧丁烷等及它们的混合物的产生的二价亚烷氧基(alkyleneoxy)； E 是二价亚乙基； m 是一个 5-100 之间的整数； n 是一个 5-100 之间的整数； m 和 n 的比为 20: 1-1: 20。 m 和 n 比的变化会改变可聚合表面活性剂的 HLB。本发明非离子型表面活性剂所要求的 HLB 约为 6-19，较好约为 9-18，最好约为 10-16。这种可共聚非离子型表面活性剂的例子是购自 PPG 工业公司的商品名 Mazon BSNTM185、186 和 187 的烯基聚烷氧基乙醇表面活性剂。 Mazon BSNTM表面活性剂包括烯基聚烷氧基乙醇。

2. 阴离子型表面活性剂

阴离子型表面活性剂一般包括选自 C₆-C₂₀ 烷基、烷芳基和链烯基的疏水基团和选自硫酸根、磺酸根、磷酸根、聚氧乙烯硫酸根、聚氧乙烯磺酸根、聚氧乙烯磷酸根的阴离子基团和这些阴离子基团的碱金属盐、铵盐和叔胺盐。含(C₂-C₁₈)链烯基聚氧丙烯或(C₂-C₁₈)链烯基聚氧丁烯疏水基团和聚氧乙烯硫酸根阴离子基团的特定烯属不饱和可共聚表面活性剂也可用于本发明中制备微乳液。以下讨论可用于本发明的其它阴离子型表面活性剂。

20

2.a. 非活性阴离子型表面活性剂

可用于本发明的非活性阴离子型表面活性剂包括(但不限于)选自下组的物质：C₆-C₂₀ 烷基或烷芳基硫酸盐或磺酸盐如十二烷基硫酸钠(购自 Stepan 公司的 PolystepTM B-3)和十二烷基苯磺酸钠(购自 Rhone-Poulenc 公司的 SiponateTMDS-10)；表面活性剂中环氧乙烷重复单元数约低于 30、较好约低于 20、最好约低于 15 的聚氧乙烯(C₆-C₂₀)烷基醚硫酸盐或烷基酚醚硫酸盐如购自 Stepan 公司的 PolystepTM B-1 和购自 Rhone-Poulenc 公司的 AlipalTM EP110 和 115；表面活性剂中环氧乙烷重复单元数约低于 30、较好约低于 20、最好约低于 15 的(C₆-C₂₀)烷基或烷基苯氧基聚(亚乙氧基)乙基磷酸单酯和磷酸二酯及其盐如购自 GAF 的 GafacTM PE-510 和 GafacTM RE-610。

30

2.b. 烯属不饱和可共聚阴离子型表面活性剂

适用于加入本发明微乳液的阴离子型表面活性剂包括(但不限于)选自一组用如下通式表示的烯属不饱和可共聚阴离子型表面活性剂:



式中 R 选自(C₂-C₁₈)链烯基、丙烯酰基、丙烯酰(C₁-C₁₀)烷基、甲基丙烯酰基、
5 甲基丙烯酰(C₁-C₁₀)烷基、乙烯基苯基和乙烯基亚苯基(C₁-C₆)烷基; R'O 选自由含 2 个以上碳原子, 优选地含 3 或 4 个碳原子的环氧化合物如环氧丙烷、环氧丁烷等及它们的混合物的产生的二价亚烷氧基(alkyleneoxy); E 是二价亚乙基; m 是一个 5-100 之间的整数; n 是一个 5-100 之间的整数; m 和 n 的比为 20: 1-1: 20。m 和 n 比的变化会改变可聚合表面活性剂的 HLB。本发明可共聚阴离子型
10 表面活性剂所要求的 HLB 约为 3-16。X 是选自磺酸根、硫酸根、磷酸根的阴离子基团和这些阴离子基团的碱金属盐、铵盐或叔胺盐。这种可共聚阴离子型表面活性剂的例子是购自 PPG 工业公司的 Mazon™ SAM 211。

3. 阳离子型表面活性剂

15 可用于本发明的阳离子型表面活性剂包括(但不限于)季铵盐, 在该季铵盐中至少一个分子量较高的基团和二个或多个分子量较低的基团与同一个氮原子键合产生阳离子, 电平衡阴离子选自卤离子(氟离子、溴离子等)、乙酸根、亚硝酸根、和硫酸低级烷酯化根(硫酸甲酯化根等)。氮原子上分子量较高的取代基常是约含 10-20 个碳原子的高级烷基(a), 分子量较低的取代基可以是含 1-4 个碳原子的低
20 级烷基如甲基或乙基, 所述的低级烷基有时可被取代, 如被羟基取代。一个或多个取代基可包括芳基或被芳基如苄基或苯基代替。在可能的分子量较低的取代基中也包括含 1-4 个碳原子的低级烷基如甲基和乙基, 这些低级烷基被带末端羟基和用通式-R(CH₂CH₂O)_(n-1)CH₂CH₂OH 表示的低级聚烷氧基基团如聚氧乙烯基取代, 在上述通式中-R 是与氮原子键合的 C₁₋₄二价烷基, n 是一个 1-15 间的整数。
25 或者, 一个或二个这种带末端羟基的低级聚烷氧基基团可直接与季氮原子相键合, 而不是经上述的低级烷基与之相键合。用于本发明的有用季铵卤化物表面活性剂的例子包括(但不限于)选自下组物质: 购自 Akzo 化学公司的甲基二(2-羟基乙基)可可(coco)氯化铵或甲基二(2-羟基乙基)油基(oleyl)氯化铵(分别为 Ethoquad™ C/12 和 O/12)和甲基聚氧乙烯基(15)十八烷基氯化铵(Ethoquad™
30 18/25)。

在本发明微乳液中, 以重量百分数表示的组分浓度一般为如下:

表 A*

微乳液	可用的	较好的	最好的
疏水单体	5-80%	10-70%	12-60%
水	2-60%	5-40%	5-30%
亲水或两亲 单体或低聚物	5-80%	5-70%	10-60%
表面活性剂	2-40%	2-30%	2-20%

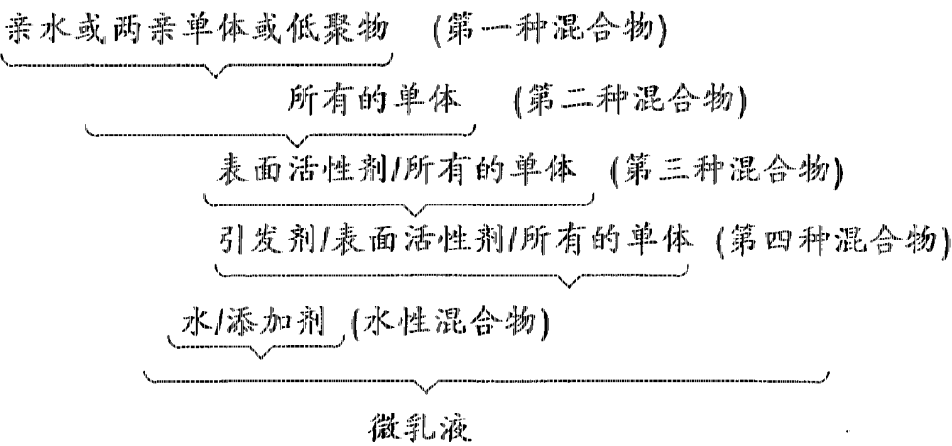
*读取每一个数值前应插入术语“约”。所有百分数是重量百分数。且以微乳液的总重量计。选择每一组分的浓度，使总浓度为 100%。

5 制备微乳液的方法

本发明微乳液的制备方法是比较简单的，因为无需激烈的搅拌它们就自发形成。

如上所述，可按合适的次序混合各组分，以确定适于形成微乳液的重量百分数。

10 如下的示意图表明了优选的混合次序：



当分别使用优选的丙烯酸和聚乙二醇丙烯酸酯两亲单体/低聚物时，可采用的丙烯酸/聚乙二醇丙烯酸酯重量比约在 0/100-100/0，优选约为 30/70，以形成两亲单体的第一种混合物。

15

当将优选的丙烯酸异辛酯疏水单体与优选的第一种混合物中两亲单体/低聚物

一起使用时，可采用的疏水单体/两亲单体重量比约为 80/20-10/90，优选约为 30/70，以形成所有单体的第二种混合物。

当优选的 BrijTM76 表面活性剂与第二种混合物中优选的所有单体一起使用时，可采用的表面活性剂/所有单体的重量比约为 5/95-30/70，优选为 15/85，以形成表面活性剂/所有单体的第三种混合物。

当优选的引发剂 2,2-二甲氧基-2-苯基乙酐苯(也称为 2, 2-二甲氧基-2-苯基-1-苯乙酮或苯偶酰二甲基缩酮)与第三种混合物中优选的表面活性剂/所有单体一起使用时，可采用的引发剂与表面活性剂/所有单体的重量比为 0.1/99.99-2/98，优选约为 0.3/99.7，以形成引发剂/表面活性剂/所有单体的第四种混合物。

10 当优选的电解质添加剂用在水(最好为去离子水)中时，可采用的电解质与水的重量比为 0.01/99.99-10/90，优选约为 4/96，以形成水性混合物。

当将优选的组分混合成微乳液时，可采用的水性混合物与引发剂/表面活性剂/所有单体的第四种混合物的重量比约为 5/95-40/60，优选约为 18/82，以形成可用于本发明的微乳液。

15 如果在形成总微乳液的各种混合物中使用优选的重量百分数，优选的微乳液含有约 12.4%(重量)丙烯酸、约 29.2%(重量)聚乙二醇丙烯酸酯、约 27.8%(重量)丙烯酸异辛酯、约 12.3%(重量)BrijTM76 表面活性剂、0.3%(重量)引发剂、约 0.7%(重量)电解质和约 17.3%(重量)水。

20 这种组分的混合物最好在三元相图的微乳液区域内形成微乳液，所述的三元相图在混合以后的组分前先以 15%(重量)表面活性剂计。由于将丙烯酸异辛酯选择为疏水单体，该疏水单体使本发明的聚合微乳液压敏粘合剂组合物具有体相压敏粘性。

根据本申请所描述的技术，本行业中的一个熟练技术人员易于确定可形成聚合微乳液压敏粘合剂组合物的合适微乳液区域。

25 由于在形成微乳液之前的混合次序和每种混合物的重量百分数，微乳液中各组分的最终重量百分数可以在许可的范围内明显变化。为了帮助本行业中的熟练技术人员制备微乳液，可以使用相图。该相图包括水、疏水单体、亲水或两亲的单体或低聚物和表面活性剂四个基本组分，并在混合其余组分前给定某些组分的重量。

30 例如，参见图 1 中的四组分相图。在该相图中，顶点 A 表示 100%疏水单体，顶点 B 表示 100%表面活性剂，顶点 D 表示 100%亲水或两亲的单体或低聚物，顶点 C 表示 100%水。该四组分相图可能难于用来制备微乳液图。然而，如果将

一个组分(表面活性剂)保持在恒定的值(如加入水之前约为 15%(重量)),则产生四组分相图的等边三角形区域。

然而,假定通过依次混合确定最终混合物的微乳液区域,当加入其它组分时,四组分相图的等边三角形截面不考虑重量百分数的变化。

5 因此,本发明的一种方法使用图 1 划线区域中所示的不同三角形区域。混合物的微乳液区域可通过如下方法测量,即将一个基本组分、水(含任何水性添加剂)滴定到给定量的表面活性剂(沿 X-Y 线)和整个单体/低聚物的给定重量比范围内。从给定的表面活性剂重量百分数和疏水单体/亲水或两亲的单体或低聚物的给定重量比范围出发,将图 2-4 中所示的三组分相图表示在图 1 中。它表示: (1)四
10 组分相图的一个 A-B-D 面上的 X-Y 线,在给定表面活性剂重量百分数的条件下该线表示 0%(重量)的水,和(2)在一个平面内向含 100%(重量)水的点延伸。因此,用于本发明的三角形区域是具有顶点 X、Y 和 C 的三角形平面。

三角形区域 X-Y-C 是非等边的,但它提供关于滴定到给定重量表面活性剂和单体或低聚物的现有混合物中形成微乳液的水(含任何水性添加剂)关系的其它信息。
15

一旦知道每一组分的用量,就可以按相同次序批量混合成微乳液。或者,需要将油溶性的光引发剂预溶在疏水单体中,及将任何水溶添加剂、不溶于油的离子型单体或水溶性光引发剂预溶于水中,形成溶液。然后,将疏水单体混合物和水溶液与极性单体、表面活性剂和其它任选的添加剂混合,形成陈化时不发生相
20 分离的透明均匀微乳液。无需加热,大多数混合优选在室温(20-30 °C)下进行。然而,视微乳液在高温下的稳定性而异,可以使用更高的温度。

图 2-4 中说明本发明的单相透明微乳液和两相混浊乳液间的相变,图 2-4 仅以举例的方式表示了一些微乳液在给定表面活性剂(可聚合或不可聚合的)的条件下亲水或两亲单体或低聚物、疏水单体和水的浓度三元相图。

25 虽然不受任何具体理论的束缚,但可以认为:在形成疏水聚合物压敏粘合剂组合物连续相和亲水聚合物连续相中两亲单体是优选的。例如,已知丙烯酸异辛酯/丙烯酸共聚物形成优良的压敏粘合剂,如在美国专利 No. Re 24,906(Ulrich)揭示的那样。也已知道,当含增塑剂和电解质时丙烯酸均聚物形成优良的离子型导电压敏粘合剂,如在美国专利 4,539,996(Engel)揭示的那样。使用可共聚成疏水压敏
30 粘合剂或增塑时可均聚成亲水压敏粘合剂的丙烯酸或另一种两亲单体是特别优选的。另外,为提供至少在疏水连续相中具有压敏粘合性的基本上无孔的双相组合物,使用两亲低聚物如聚乙二醇丙烯酸酯是特别优选的。

图2是表示实施例1-7中所述的本发明优选组合物的透明微乳液区域和混浊乳液区域的相图。在实施例1-7中,表面活性剂是可聚合的非离子型表面活性剂,即购自Sigma化学公司的BrijTM 76,在加入任何含水组分(即图1中沿X-Y线的各个点)前它的浓度固定在15%(重量),亲水或两亲的单体或低聚物相是重量比为30:70的丙烯酸和聚氧乙烯丙烯酸酯(AM90G酯,购自Shin-Nakamura化学公司)的混合物,疏水可聚合单体是丙烯酸异辛酯,水性混合物是4%(重量)氯化钾去离子水溶液。图2中的阴影区域表示用于形成聚合微乳液压敏粘合剂组合物的本发明微乳液所处的浓度范围。

图3是表示实施例21中所述的本发明优选组合物的透明微乳液区域和混浊乳液区域的相图。在实施例21中,表面活性剂是可聚合的阴离子型表面活性剂,即购自PPG工业公司的SAM-211,在加入任何含水组分前它的浓度固定在18.6%(重量),亲水或两亲的单体或低聚物相是重量比为30:70的丙烯酸和聚氧乙烯丙烯酸酯(AM90G酯,购自Shin-Nakamura化学公司)的混合物,疏水可聚合单体是丙烯酸异辛酯,水性混合物是4%(重量)氯化钾去离子水溶液。图3中的阴影区域表示用于形成聚合微乳液压敏粘合剂组合物的本发明微乳液所处的浓度范围。图3表示表面活性剂和表面活性剂浓度的变化可以影响所得透明微乳液区域。

图4是表示实施例28中所述的本发明优选组合物的透明微乳液区域和混浊乳液区域的相图。在实施例28中,表面活性剂是可聚合的阴离子型表面活性剂,即购自PPG工业公司的SAM-211,在加入任何含水组分前它的浓度固定在15%(重量),亲水或两亲的单体或低聚物相是重量比为40:60的丙烯酸和聚氧乙烯丙烯酸酯(AM90G酯,购自Shin-Nakamura化学公司)的混合物,疏水可聚合单体是丙烯酸异辛酯,水性混合物是4%(重量)氯化钾去离子水溶液。图4中的阴影区域表示用于形成聚合微乳液压敏粘合剂组合物的本发明微乳液所处的浓度范围。图4表示,与图2中所示的微乳液相比,丙烯酸和丙烯酸酯比率的变化可以影响所得透明微乳液区域。

一旦得到微乳液,经用本行业中熟练技术人员已知的辐射技术引发自由基聚合反应进行聚合。

然后用任何常规方法如辊涂法、浸涂法、刮涂法或挤压涂布法将微乳液涂布在柔性载体卷材上,再在惰性气氛即无氧气氛中进行聚合,如用本行业中已知的氮气氛中进行聚合。

微乳液也可用塑料薄膜、最好用有与微乳液接触的硅氧烷剥离表面的聚酯薄

膜在微乳液旁边的空气中聚合。所述的薄膜对紫外辐射基本上是透明的，但不透氧气。然后用荧光紫外灯通过该薄膜辐射所述的微乳液。所述的紫外灯发射的紫外光在所用的特定光引发剂吸收的波长范围内。

可用几种不同的市售紫外灯。它们包括中压汞灯和低强度荧光灯。每种灯都有不同的发射光谱且发射最大值在 280-400 nm 间。为了方便起见，最好使用最大峰在约 351 nm 处且 300-400 nm 间发射率为 90% 的市售荧光黑灯。

总的辐射剂量一般应约在 200-700 毫焦耳/厘米²。聚合的最大效率和速率取决于所用辐射源的发射性与所使用的光活性化合物的吸收性间的关系。如果使用优选的光引发剂 2,2-二甲氧基-2-苯基乙氧苯(也称为 2,2-二甲氧基-2-苯基-1-苯乙酮或苯偶酰二甲基缩酮)，则至少约 75% 的辐射在 300-400 nm 之间是优选的。

光聚合反应也可在惰性气氛中进行，但如美国专利 4,303,485 所揭示的那样，通过在组合物中加入可氧化的锡化合物可以提高氧的容许量(tolerance)。

一个光聚合方法包括：先将微乳液暴露于波长约为 280-500 nm 和平均光强为 0.01-20 毫瓦/厘米²的电磁辐射，然后将其暴露于波长约为 280-500 nm 和平均光强大于 20 毫瓦/厘米²的电磁辐射。

较佳地，光聚合方法是将微乳液在波长约为 351nm 的电磁辐射中连续暴露足够长的时间，以给微乳液提供约 680 毫焦耳/厘米²的能量。在这种条件下光聚合时间约需 10 分钟。根据生产的要求，可以连续或间歇地调节辐射微乳液的紫外光能量。

微乳液的聚合可以在环境条件下进行。采用环境温度、压力和湿度。

一旦完成聚合，可任选地用对流加热炉和红外光源经蒸发将水除去。在某些情况下，为了获得压敏粘合性，必须将水除去。如果需要离子型导电性，最好进行不除水的现场无溶剂聚合。因为水的存在有助于亲水聚合物连续相的离子型导电性。

本发明的用途

本发明的聚合微乳液压敏粘合剂组合物可用于许多用途。在这些用途中需要在工业生产中或市场上将压敏粘合剂用于制备带、粘合剂底材等。本发明的聚合微乳液压敏粘合剂组合物宜用于卫生保健领域中，在该领域中当涉及与哺乳动物皮肤粘合时对粘合剂的要求特别严格而且难以达到。

如在发明概述中所述，聚合的微乳液 PSA 具有用 PSTC-1 测试法测得的至少 3 牛顿/100 毫米的所定义的压敏粘性。无论聚合物是否水化的(即“湿”粘合)或脱

水的(即“干”粘合), 这些定义的压敏粘性都适用。理想的是, 为了高性能地粘合于各种不同表面上, 压敏粘性至少为 4 牛顿/100 毫米, 因为对于几乎所有的粘合剂商业用途, 需要这种程度的 180 度剥离粘合强度来提供足够的粘合性。

5 较佳地, 对高性能粘附, 压敏粘性至少为 10 牛顿/100 毫米, 因为对于通用目的的粘附, 此时对各种不同工业底材的粘着性是十分满意的。对高性能地粘附于哺乳动物皮肤, 压敏粘性可以约为 15-25 牛顿/100 毫米, 因约为 20 牛顿/100 毫米可给用于哺乳动物皮肤的压敏粘合产品提供十分满意的粘着性。对高性能干粘附 (aggressive adhesion), 根据用于不同底材的结构粘合剂所需的 180 度剥离粘合强度, 其压敏粘性可以为至少 30、40、50 或 60 牛顿/100 毫米。

10 由于根据本发明可实现聚合微乳液 PSA 的多样性, 所以可以做到几乎任何数值的压敏粘性, 以适应所需用途的需要。这些聚合微乳液 PSA 的共同标准是它们最小的 180 度剥离粘合强度至少为 3 牛顿/100 毫米, 较佳地可以是更大的剥离粘合强度。如下所述, 本发明的实施例, 除了 2 个实施例之外, 都提供了最小剥离粘合强度而且可以达到 200 牛顿/100 毫米。

15 已发现, 不论聚合微乳液 PSA 是水化的(“湿”粘合)还是部分脱水的(“干”粘合), 本发明的粘性都存在, 如下所述, 除了 2 个实施例之外, 本发明的实施例都显示出可接受的粘附, 对湿粘合和干粘合都可提供最小剥离粘合强度。

用相同的 PSTC-1 测试法和相同编号的测试样品进行比较, 在美国专利 No. 5,238,992(Outubuddin)的实施例 10 中公开的微乳液聚合物共混物, 在湿粘合或干
20 粘合情况下其压敏粘性不超过 2.5 牛顿/100 毫米。

因为哺乳动物皮肤是特别难于确定和控制合意的粘合性的表面, 所以本发明的聚合微乳液压敏粘合剂组合物特别适用于哺乳动物皮肤覆盖物用途, 如用于在或
25 或通过哺乳动物皮肤接受或传输电信号的可生物相容性的医用粘合剂、如用于对或透过哺乳动物皮肤释放药物或活性剂、或用于哺乳动物皮肤治疗或防止哺乳动物皮肤创口感染的可生物相容的医用粘合剂。

生物学医学电极

采用含电解质的本发明聚合微乳液压敏粘合剂组合物的生物学医学电极可用于
30 诊断(包括监测)和治疗的目的。在最基本形式中, 生物学医学电极包括与哺乳动物皮肤接触的导电介质和在导电介质与电诊断、电治疗或电外科设备间相互作用的电信装置。

图 5 和图 6 表示在剥离衬底(也称为防粘衬底)12 上的一次性(disposable)诊断心

电图电极(ECG 或 EKG)或经皮肤电神经刺激(TENS)电极 10。除去保护性剥离衬底 12 后电极 10 包括与病人的哺乳动物皮肤接触的具有生物相容性且导电粘合剂介质区域 14。电极 10 包括含导体元件的电信装置 16。所述的导体元件具有与导电介质区域 14 接触的导电界面部分 18 和伸出导电介质区域 14 用于与电设备 5 (未画出)进行机械和电接触的接头部分 20。电信装置 16 包括涂在至少一个与导电介质区域 14 接触的侧面 22 上的导电层 26。

可以预料,典型的导体元件 16 包括一个厚度约为 0.05-0.2 毫米的带材如聚酯薄膜带和侧面 22 上的厚度为 2.5-12 微米,优选约为 5 微米的银/氯化银涂层 26。目前对导体元件 16 优选的是涂有银/氯化银墨水(ink)(购自 Ercon, Inc. of Waltham, MA, 商品名为“R-300”)的聚酯薄膜(购自 Minnesota Mining and Manufacturing Company of St. Paul, MN, 商品名为“Scotchpar”;或购自 ICI Americas of Hopewell, VA, 商品名为“Melinex” 505-300、329 或 339)。TENS 导体元件 16 可以用无纺卷材如聚酯/纤维素纤维卷材(购自 Lydall, Inc. of Troy, NY, 商品名为“Manniweb”)制成,并在它的侧面 22 上具有碳黑墨水层 26(购自 Acheson Colloids Company of Port Huron, MI, 商品名为“SS24363”)。为了增强电极夹(未画出)与导体元件 16 间的机械接触,可以将涂有粘合剂的聚乙烯胶带贴在侧面 22 对面的涂有导电层 26 的接头部分 20 上,购自 3M 公司,商品名为“Blenderm”的外科手术带可用于这个目的。

或者,根据未审定的、一起转让的 1993 年 5 月 14 日申请的美国专利申请 No. 20 08/062,390 的公开内容(该文献的公开内容在此引用作为参考),导体元件可以是多层结构:具有硫-活性表面的非导电柔性聚合物膜、沉积在该表面且与其相互作用的金属层和任选的金属卤化物层。元件 16 的导电界面部分 18 包括淀积在面对聚合微乳液压敏粘合剂组合物区域 14 的聚合物薄膜底材的至少一个侧面上的硫-活性表面上的金属层和涂在该金属层上且与区域 14 接触的任选金属卤化物层。25 因为对于与电气设备的机械和电接触而言无需去极化,所以任选的金属卤化物层无需延伸到接头部分 20。

或者,导体元件 16 可以是多层结构:非导电柔性薄膜、导电层和无机氧化物(最好二氧化锰)的整合的(conformable)去极化薄层。或者,导体元件 16 是混合在一起的导电和去极化层的多层结构薄膜。这些不同形式都可根据未审定的、一起转 30 让的美国专利申请 No. 08/189,082 的公开内容(该文献的公开内容在此引用作为参考)进行制造。该元件的导电界面部分包括涂在面对聚合微乳液压敏粘合剂组合物区域 14 的聚合物薄膜的至少一个侧面上的导电层和涂在该导电层上且与区域 14

接触的去极化薄层。因为对于与电气设备的机械和电接触而言无需去极化，所以去极化层无需延伸到接头部分 20。

可以将本发明的聚合微乳液压敏粘合剂组合物用作导电粘合剂区域或非导电粘合剂区域的生物医学电极的非限定性例子包括：美国专利 4,524,087；
5 4,539,996； 4,554,924； 4,848,353(都属于 Engel)； 4,846,185(Carim)； 4,771,713 (Roberts)； 4,715,382 (Strand)； 5,012,810(Strand 等)； 5,133,356 (Bryan 等)中揭示的电极，这些文献在此引用作为参考。

在这些同时使用非导电具有生物相容性的压敏粘合剂边缘区域的电极中，当使用本发明的聚合微乳液压敏粘合剂组合物时，这些边缘区域就变得可有可无。
10 因为不再需要这种边缘区域，最好将其删除。

在某些情况下，电信装置可以是生物医学电极边缘延伸的导电接片(tab)(如参见美国专利 4,848,353)，或可以是经绝缘背衬元件中缝隙延伸的导体元件(如参见美国专利 5,012,810)。要不然，电信装置可以是小柱型或按钮型接头(如美国专利 4,846,185 中揭示的)。另外，电信装置可以是一根如美国专利 4,771,783 中揭示
15 的导线。不论使用何种类型的电信装置，含电解质的本发明的聚合微乳液压敏粘合剂组合物都可用作适用于诊断(包括监测)、治疗或电外科的生物医学电极上的导电粘合剂区。

另一种可使用本发明生物医学电极的诊断过程是长期监测病人心脏电波图形，以发现异常的图形。美国专利 5,012,810(Strand 等)(该文献在此引用作为参考)
20 中揭示了一种优选的生物医学电极结构。本发明的聚合微乳液压敏粘合剂组合物可用作本申请中所述的任何实施方案中的离子型导电介质。本发明的聚合微乳液压敏粘合剂组合物最好用作美国专利 5,012,810 图 2、3 和 4 中所示实施方案的生物医学电极中导电粘合剂区。

图 7 和 8 基本上分别相当于美国专利 5,012,810 中的图 2 和 3。电极 40 包括绝
25 缘体结构 41 和导体元件 42。

绝缘体结构 41 包括第一部分 44 和第二部分 45，两者一起确定了绝缘体结构 41 的相对侧面 46 和 47。如图 7 所示，部分 44 和 45 都分别包括延长边缘部分 50 和 51。边缘部分 50 和 51 又分别包括边缘部分 52 和 53。边缘部分 52 和 53 分别包括部分 44 和 45 的周边部分，并分别沿边缘 50 和 51 延伸。这样，部分 44 和
30 45 基本上相互平行地延伸，边缘 50 和 51 相互重叠，以使边缘 52 和 53 重叠。在边缘部分 50 和 51 间产生接缝 60。“基本上平行”不是指部分 44 和 45 必须完全平行。例如由于导体元件 42 的厚度，它们可以不是精确的共平面(coplanar)

alignment).

导体元件 42 基本上类似于上述的生物学电极 16, 它有一个相当于上述接头部分 20 的接头部分 61 和一个相当于上述导体界面部分 18 的衬垫部分 62。象生物学电极 16 一样, 导体元件 42 可以是上述任何实施方案。在本实施方案中, 5 导体元件 42 是一个由具有有机硫表面 64 的非导电柔性有机聚合物底材 63、与之粘附的金属层 65 和任选的金属卤化物层 66 构成的多层结构, 这可根据上述的美国专利申请 No. 08/063,960 的公开内容进行制造。

元件 42 的衬垫部分 62 包括面对导电性粘合剂区 70 的金属薄膜部分, 还可能 10 有与区域 70 相接触的金属卤化物层 66。因为对于与电气设备的电和机械接触无需去极化, 所以金属卤化物层无需延伸到接头部分 61。任选地, 涂有粘合剂的聚乙烯带可按图 5 和图 6 中实施方案所述的相同方法粘贴于接头部分 61 上, 以加强机械接触。

制造电极 40, 一般使导体元件 42 的接头部分 61 伸过接缝 60 且覆盖一部分表面或侧面部分 46。结果如图 7 和 8 所示, 导体元件 42 的衬垫部分 62 被置于绝缘 15 体结构 41 的一个侧面 47, 而导体元件 42 的接头部分 61 被置于绝缘体结构 41 的一个反侧面 46。可以理解, 除接头部分 61 伸过接缝 60 的地方以外, 该接缝可用粘合剂等密封。

如图 8 所示, 接头部分 61 的下表面 68 在适当的位置用双面粘带 69 粘附于部分 45。也即, 图 5 所示的接头部分 61 与部分 45 间是在接头部分 61 底部的而不是 20 图 4 中所示顶部用粘合剂 69 粘附的。

如图 8 所示, 本发明聚合微乳液粘合剂组合物的导电粘合剂区 70 一般被置于导体元件 42 的下方。任选地, 导电粘合剂区 70 可被同样涂在绝缘体结构 41 上的生物相容皮肤(skin)粘合剂区 71 所包围。粘合剂区 71 的侧面具有衬垫部分 62, 但由于本发明聚合微乳液粘合剂组合物的疏水压敏粘合剂的体相性质, 区 71 可 25 以除去, 或也可以是本发明的聚合微乳液压敏粘合剂组合物。

如图 8 所示, 一层剥离衬垫 75 被置于电极 40 的侧面, 该侧面上有任选的皮肤粘合剂 71、导电粘合剂 70 和衬垫部分 62。任选地如图 8 所示, 在剥离衬垫 75 和一部分绝缘体结构 41 间可放置垫片 76 或薄片 76, 有利于分开。

可用各种剥离衬垫 75, 如包括涂有硅氧烷剥离型涂层的聚酯或聚丙烯之类聚合物的衬垫, 所述的剥离涂层使之易于从皮肤粘合剂和导电粘合剂上分离。 30

可用各种材料形成绝缘体结构 41 的部分 44 和 45。优选的一般是对使用者感到舒适且较薄较牢固的柔性材料。优选的材料是聚合物发泡材料(特别是聚乙烯发

泡材料)、无纺衬垫(特别是聚酯无纺衬垫)、各种纸和透明薄膜。透明薄膜的非限定性例子包括聚酯薄膜(如购自 ICI Americas, Hopewell, VA、商品名为“Melinex”和厚度为 0.05 mm 的聚酯薄膜)和外科用胶带(如 3M 公司的“Transpore”非凹凸带)。

- 5 最好的材料是用熔喷法聚氨酯纤维制成的无纺衬垫,这种衬垫具有优良的柔性、拉伸回复性和透气性。可用于本发明电极中绝缘体结构 41 的熔喷法聚氨酯材料在欧洲专利公开说明书 0341875(Meyer)和相应的美国专利 5,230,701(Meyer 等)有概述,这些文献在此引用作为参考。

任选地,绝缘体结构在其与电极 40 的其余部分接触的表面具有皮肤粘合剂。

- 10 用于绝缘体结构 41 的优选织物(web)材料(熔喷法聚氨酯),其织物基重约为 60-140 g/m²(最好约为 120 g/m²),这些材料具有适宜的拉伸强度和湿气透过率。当在 21 °C 和 50%相对湿度的条件下按 ASTM E96-80 进行测试时,优选的湿气透过率约为 500-3000 克水/米²/24 小时(最好为 500-1500 克水/米²/24 小时)。这些材料的一个优点是,由它们制成的卷材具有良好的弹性和拉伸回复性,这就是说,
15 当身体运动时该电极可在各个方法上很好地伸缩,而不会损坏电极的整体性和/或使皮肤粘合剂产生的密封失效。拉伸 50 % 后所有方向上回伸恢复至少约为 85% 的材料是优选的。

- 可以理解,可以使用各种尺寸的由本申请揭示的生物医学电极。一般来说,约为 3.5-4.5cm × 5.5-10cm 的绝缘体结构相当适用于通常可预见的用途。约
20 200-600 微米的厚度在常规的用途中提供了足够的强度和所需的低起伏或轮廓。

- 同样可以理解,如果不用聚合微乳液压敏粘合剂组合物或不省略区 71,许多材料可用作皮肤粘合剂。丙烯酸酯粘合剂一般是优选的。丙烯酸酯共聚物粘合剂是特别优选的。这种材料概述于美国专利 2,973,826; Re 24,906; Re 33,353; 3,389,827; 4,112,213; 4,310,509; 4,323,557; 4,732,808; 4,917,928; 4,917,929;和欧洲
25 专利公开说明书 0 051935。所有这些文献在此引用作为参考。

具体地说,约含 95-97 重量%丙烯酸异辛酯和约 3-5%丙烯酰胺且比浓对数粘度为 1.1-1.25 dl/g 的粘合剂共聚物是当前优选的。

- 用作粘合剂 69 的粘合剂可以是上述任何双面粘合带形式的丙烯酸酯粘合剂。除比浓对数粘度约为 1.3-1.45 dl/g 以外,现优选的粘合剂与目前优选的皮肤粘
30 合剂相同。

对于导电粘合剂区 70 而言,优选的是导电粘合剂如上述用于导电介质区 14 的粘合剂。

可以理解, 图 8 中有点夸张地表示了各层的尺寸及其组合过程中的构造, 以有助于理解该结构。尽管导体元件 42 是多层结构, 经过配置可提供在导体元件 42 中仅有很小“s”形弯曲的、总体上基本平坦的外观。

图 9 中表示了另一种生物学电极结构的横截面。电极 80 具有非导电性背衬 82, 该背衬开有孔 83, 孔 83 被掀钮 84 覆盖, 钮销(stud)或小柱(eyelet)85 通过孔 83 伸出。掀钮 84 被固定在小柱 85 上, 提供与电气设备的电连接点。覆盖小柱 84 和背衬 82 是本发明聚合微乳液压敏粘合剂组合物区 86。使用前剥离衬里 88 保护压敏粘合剂组合物区 86。背衬 82 可用与绝缘体结构 41 相同或类似的材料制造。小柱 85 可以是镀金属的塑料柱(如镀银并氯化的 ABS 塑料小柱, Micron Products of Fitchburg, MA 的产品)。掀钮 84 可以是金属掀钮(如购自 Eyelets for Industry of Thomason, CN 的不锈钢小柱)。电极 80 是特别优选的, 因为本发明的聚合微乳液压敏粘合剂组合物既可用作生物相容皮肤粘合剂, 也可用作电极 80 中的离子型导电介质。相比之下, 需要生物相容皮肤粘合剂包围非粘合性但离子型导电凝胶垫的监测电极(如 3M 公司出品的 Red Dot™ 牌电极)是更复杂的结构。

其它可将本发明用作导电粘合剂的生物学电极的例子包括美国专利 4,527,087; 4,539,996; 4,554,924; 4,848,353(都属于 Engel); 4,846,185(Carim); 4,771,713 (Roberts); 4,715,382(Strand); 5,133,356(Bryan 等)中揭示的电极。这些文献的公开内容在此引用作为参考。除用本发明的聚合微乳液压敏粘合剂组合物取代这些专利中揭示的导电粘合剂区和任选地也取代皮肤粘合剂区以外, 在这些专利中已揭示这些电极的制备方法。在各种电极结构中, 美国专利 4,848,353(Engel) 中图 4 和 5 所示的电极结构是特别优选的, 其中导电粘合剂 36 用本发明的聚合微乳液压敏粘合剂组合物取代, 生物相容的压敏粘合剂组合物 32 可以省去, 也可用本发明的聚合微乳液压敏粘合剂组合物替代。

当用于诊断 EKG 过程, 图 5 和 6 中所示的电极或美国专利 4,539,996 中所示的电极是优选的。当用于监测心电图(ECG)过程, 图 7 和 8 中所示的电极和美国专利 4,539,996; 4,848,353; 5,012,810 和 5,133,356 所揭示的电极是优选的。

在某些情况下, 生物学导电体可以是生物学电极边缘伸出的导电接片(如美国专利 4,848,353 中所示), 或可以是通过绝缘背衬元件中缝隙伸出的导电元件(如美国专利 5,012,810 所示)。否则, 电信装置可以是小柱形或掀钮型连接器(如美国专利 4,846,185 所示)。或者如美国专利 5,012,810 中揭示的导电突出物可以有固定在上面的小柱或其它掀钮型连接器。

医用皮肤覆盖物

使用本发明聚合微乳液压敏粘合剂组合物、任选地含有抗菌剂和其它生物活性剂的医用皮肤覆盖物可用于处理哺乳动物皮肤或哺乳动物皮肤创口，优选是处理可能感染、需从皮肤中透过湿气或渗出物的哺乳动物皮肤或哺乳动物皮肤创口。

图 10 表示了医用皮肤覆盖物 90 的截面图。它包括背衬材料 92、涂在背衬材料 92 上且用剥离衬底 96 保护到使用时的本发明聚合微乳液压敏粘合剂组合物层 94。最好通过在涂在背衬材料 92 前加入抗菌剂 98 使组合物层 94 中含有抗菌剂 98。或者按照美国专利 4,931,282(Asmus 等)(该文献的公开内容在此引用作为参考)所述的方法，组合物层 94 可用作可填缝的密封层。

使用时，除去剥离衬底 96 后，本发明聚合微乳液压敏粘合剂组合物层 94 可作为医用胶带、创伤敷料、常规医用绷带或其它吸水性医用装置的一部分贴在病人皮肤上。

粘合剂层 94 可涂在背衬材料层 92 上，所述的背衬材料层 92 可选自多种适用作医用胶带、敷料、绷带等的湿气透过率高的背衬材料。适用的背衬材料包括美国专利 3,645,835 和 4,595,001(这些文献的公开内容在此引用作为参考)中揭示的背衬材料。许多市售的可挤塑聚合物薄膜的其它例子包括 “Hytrel[®]4056”和 “Hytrel[®]3548”牌聚酯弹体(E.I. DuPont de Nemours 和 Company of Wilmington, Delaware 的产品)、“Estane”牌聚氨酯(B.F. Goodrich of Cleveland, Ohio 产品)或 “Q-thane”牌聚氨酯(K.J.Quinn & Co. of Malden, Massachusetts 产品)。

与合适背衬材料层 92 结合的聚合微乳液压敏粘合剂组合物层 94 可用作敷料。

本发明聚合微乳液压敏粘合剂组合物具有优良的透湿性。粘合剂层 94 的湿气透过率接近于(即在 80%范围内)，且有时超过背衬层 92 的湿气透过率，可使湿气和体内渗出物易于透过哺乳动物皮肤。

本发明聚合微乳液压敏粘合剂组合物可用作分散在连续压敏粘合剂基质中的分离凝胶颗粒，形成如美国专利 5,270,358(该文献的公开内容在此引用作为参考)中所述的医学用途中的两相复合材料。

粘合剂层 94 可用各种方法涂在背衬层 92 上，所述的方法包括直接涂布法、层压法和热层压法。然后可用直接涂布法、层压法和热层压法贴上剥离衬底 96。

层压法和热层压法包括分别对涂在背衬材料层 92 上的粘合剂层 94 上施加压力、或热和压力。热层压法的温度范围约为 50-250 °C，层压法和热层压法施加的

压力范围为 0.1 Kg/cm^2 - 50 Kg/cm^2 。

药物释放装置

使用本发明亲水压敏粘合剂组合物、任选地含有局部(topical)治疗剂、经皮
5 (transdermal)治疗剂、离子透入治疗剂和赋形剂、溶剂或增透剂的药物释放装置
可用于将药物或其它活性剂释放给或透过皮肤。

图 11 表示经皮或局部药物释放装置 100 的剖面图, 它包括背衬层 102、涂在
背衬层上的本发明聚合微乳液压敏粘合剂组合物层 104 和起保护作用的剥离衬底
106。在层 102 和层 104 之间可存在其它层, 以容纳药物或其它治疗剂。或者如
10 图 11 所示, 药物或其它治疗剂分散在粘合剂层 104 中。

背衬材料 102 可以是本技术领域熟练技术人员已知且用于药物释放装置的任何背衬材料。这种背衬材料的非限定性例子是聚乙烯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚乙烯-铝-聚乙烯复合材料以及“ScotchPak™”牌背衬(3M 公司的产品)。

剥离衬底 106 可以是本技术领域熟练技术人员已知的任何剥离衬底材料。
15 这些市售的剥离衬底材料的非限定性例子包括硅氧烷化聚对苯二甲酸乙二醇酯
薄膜(H.P.Smith 公司的产品)和涂有含氟聚合物的聚酯薄膜(3M 公司的产品,
“ScotchPak™”牌剥离衬底)。

治疗剂 108 可以是本技术领域熟练技术人员已知的且批准用于局部、经皮
或离子透入病人皮肤的任何治疗活性物质。用于经皮释放药物装置的治疗剂的非
20 限定性例子是用于局部或经皮用途的任何活性药物或其盐、或用于加快伤口治愈
的生长因子。其它确定为药物或药理活性剂的治疗剂揭示于美国专利 4,849,224
和 4,855,294 及 PCT 专利公开说明书 WO89/07951。

赋形剂或增透剂对本技术领域熟练技术人员来说也是已知的。增透剂的非
限定性例子包括乙醇、月桂酸甲酯、油酸、肉豆蔻酸异丙酯和甘油单月桂酸酯。
25 本技术领域熟练技术人员已知的其它增透剂揭示于美国专利 4,849,224 和
4,855,294 及 PCT 专利公开说明书 WO89/07951。

经皮释放药物装置的制备方法取决于它的结构。

图 11 所示的药物释放装置 100 可用如下通用方法制备。将治疗剂 108 和所需
的任选赋形剂溶解于合适的溶剂, 制成溶液。在形成组合物之前、在形成组合物
30 过程中将其与微乳液混合或直接加入已制成的组合物。将所得的已加入药物的粘
合剂组合物涂在背衬层 102 上。贴上剥离衬底 106, 以覆盖已加入药物的粘合剂
层 104。

工业用途

本发明的聚合微乳液压敏粘合剂组合物可用于需要连续压敏粘合性和离子型导电性的工业环境中。

- 5 工业用途的非限制性例子包括抗静电粘合剂、导电带等。

在这些用途中，一种所需的用途是镀锌活泼金属的阴极保护，如埋在混凝土中易于腐蚀的金属加强筋的阴极保护。

- 10 本发明的聚合微乳液压敏粘合剂组合物可用作层压到锌板上的压敏粘合剂，当压敏粘合剂与混凝土接触时或当锌板与棒电连接时，所述的锌板与埋在混凝土中的钢筋形成直流电路(galvanic circuit)。从损耗阳极锌板上溶解锌产生并通过粘合剂进入混凝土的离子流可最大限度地降低埋在混凝土中钢筋的腐蚀。

- 在未审定的、一起转让的美国专利申请 No. 08/189,443(Huang 等人)(该文献在此引用作为参考)中，描述了一种用于电化学反应的电化学上活泼(galvanically active)金属的离子型导电界面，该界面包括：离子型导电介质和与该介质相联、降低金属发生阳极溶解而钝化的装置。本发明聚合微乳液压敏粘合剂组合物适用
15 作离子型导电介质。

在 Huang 等人公开的一个优选例子中，聚合的微乳液 PSA 包括在用于减少金属发生阳极溶解而钝化的装置中。

- 20 在本实施方案的一个方面，控制离子经离子型导电介质转移的手段是使用阻止 OH^- 或 H^+ 离子转移的离子选择性膜，否则会改变离子型导电介质的 pH 值。

在本实施方案的另一个方面，控制离子经离子型导电介质转移的手段是使用有利于金属连续溶解的配位剂，以避免金属氢氧化物的沉淀。否则会在或接近于与离子型导电介质接触的金属处形成钝化层。在这二个方面中，配位剂是优选的。

- 25 图 12 表示用于钢筋混凝土阴极保护的系统 110。系统 110 包括厚度约为 0.1-0.5 mm 和间距(gage)为 18 的锌层 120。损耗层 120 与分散或溶解有配位剂 140 的聚合微乳液压敏粘合剂组合物区 130 接触。压敏粘合剂组合物区 130 与埋有一排钢筋 160 的混凝土接触。从端 170 露出的与钢筋 160 机械连接的电接线 180 使钢筋 160 与损耗层 120 发生电连接，从钢筋 160 经电接线 180 至损耗层 120 构成直
30 流电路。该电路由锌离子从损耗层 120 向钢筋 160 迁移而完成。如果没有配位剂 140，会在或接近于与压敏粘合剂组合物 130 接触的损耗层 120 的表面 125 产生氢氧化锌。在或接近于表面 125 处连续产生氢氧化锌后，直流电路会在用于防止

钢筋 160 腐蚀而设计的损耗层 120 耗尽前失效。

任选地为增强低导电性的混凝土中钢筋的保护，可将电源 190 引入钢筋 160 和损耗层 120 间的电接线 180，以提供直流电路中混凝土的更好导电性。在寒冷干燥气候下导电性较低。不过在寒冷干燥气候下的混凝土结构需要防止由向公路或停车坪等洒盐所引起的腐蚀。在温暖潮湿气候下的阴极保护无需任选的电源 190，但它对暴露在潮湿温暖环境，特别是接近于海水的环境中的桥梁、阳台或其它混凝土结构同样有用。

用于本发明离子型导电界面的配位剂是那些能完全分散或溶解于离子型导电介质的配位剂，以减少金属发生阳极溶解而钝化的情况。一些配位剂具有合适的大小，可以让配位剂的多个部分与相同的金属离子进行多重配位。其它的配位剂为电化学上活泼金属离子提供单个配位位置。

当电化学上活泼金属是锌时，配位剂可以选自可自由扩散的分子配位剂和留在离子型导电介质的聚合物配位剂。

小分子配位剂的非限定性例子是乙二胺四乙酸及其盐(总称 EDTA)、氰化物如 NaCN 和 KCN、硫氰酸盐化合物如 NaSCN 和 KSCN。

聚合物配位剂的非限定性例子是聚乙烯基胺、聚烯丙基胺、聚亚烷基胺、聚乙烯亚胺(PEI)、聚乙烯基吡啶、聚乙烯基吡咯、聚 N-乙烯基内酰胺和聚环氧烷。

在这些迁移配位剂中，PEI 是目前优选的，这是由于它的可得性、低成本、在与钢筋混凝土结构的 pH 相容的 pH 范围内配位、在水溶液中的配位能力、与用在离子型导电介质中的优选亲水压敏粘合剂的非反应活性、和在整个直流电路寿命期间的电化学稳定性。

加入离子型导电介质的配位剂的重量百分数能有效地与溶解的金属配位。重量百分数宜约在离子型导电介质的 1-15 重量%。重量百分数最好约在 3-6 重量%之间。

如上所述，配位剂通过在金属溶解时稳定金属离子而减少损耗金属造成的钝化。这种稳定作用包括金属离子的增溶和阻止在损耗金属表面附近形成钝化层。

优选的基本上无孔的双连续结构

本发明的聚合微乳液压敏粘合剂组合物最好具有基本上无空的双连续结构。

30

测试方法

皮肤粘附试验

将聚合微乳液压敏粘合剂组合物层压在聚酯薄膜上形成的条带(strip), 再被切成 $2.54\text{cm} \times 7.6\text{cm}$ 大小。将这些条带沿垂直于脊柱的方向贴在受实验者的背部, 并用 2 公斤重的辊滚压, 以确保粘贴均匀。粘贴后立即用机械牵引装置(称为粘附力测试器)将该条带从背部迅速剥离。该装置包括一个马达驱动的螺杆传动装置, 该传动装置牵引 11.4 公斤的测试线(test line), 与之相连接的是一个 2.54cm 宽的金
5 属夹。在牵引测试过程中该金属夹与 2.54cm 宽条带(strip)相连接。以 13-14 cm/min 的速度沿与背部平行(180°)且与条带长轴平行的平面将该条带剥离。粘合力(adhesion)记录为 g/2.54 cm, 且按电极开始剥离到完全剥离过程中的平均值计。

10

皮肤和背靠背交流电阻抗试验

用 4800A 矢量阻抗计(Hewlett Packard of Palo Alto CA 的产品)在人体手臂上测量皮肤阻抗。将生物医学电极放在受实验者手臂上, 并在 10Hz 频率下测量交流电阻抗(以千欧姆表示)。将生物医学电极(3M 公司的 Red Dot™ 牌 2259 型生物医
15 学电极)用作参比电极。

用 Xtratek ET-65A ECG 电极测试仪(Xtratek Company of Lenexa, Kansas 的产品)测量交流电阻抗。用适于在 ECG 电极上测量的低功率信号, 在“背对背”(“粘合剂对粘合剂”)连接的电极对上按常规方法进行测量。记录 10Hz 时的阻抗。

医学仪器发展联合会(AAMI)已采用如下标准和测试方法, 测试用作 ECG 一次性电极的生物医学电极的适宜性能。参见《预胶凝 ECG 一次性电极的美国国家标准》(医学仪器发展联合会, 1984)(该文献的公开内容在此引用作为参考)关于直流补偿(offset)(100mV)、交流阻抗(2 千欧姆)和去纤颤过载恢复(4 次电容放电后
20 小于 100 毫安 5 秒, 残余极化电势的变化速率不大于 1 毫安/秒)的最低标准的测试方法和条件。已发现对于人体皮肤阻抗可采用小于约 500 千欧姆。

25

PSTC-1 测试

用 PSTC-1(11/75)测试法测试聚合物组合物的压敏粘性, 并在美国专利 No. 4,952,650(Young 等人)或 4,833,179(Young 等人)中有进一步的描述。这两篇文献在此引用作为参考。在 15.24 厘米(6 英寸)宽, 1.5mil(0.038 毫米)厚的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜上, 涂覆一层 10mil(0.254 毫米)厚的一块聚合物组合物。用该涂覆
30 的膜, 为每个实施例制备两条测试条带(每条都为 12.5 毫米(1/2 英寸)宽和约 30 厘米长)用于湿粘合, 还为每个实施例制备两条测试条带(每条都为 12.5 毫米(1/2 英

寸)宽和约 30 厘米长)用于干粘合。

每条涂覆的测试条带粘于干净的玻璃测试板的水平表面上，其中至少有 12.7 线性厘米是紧密接触的。用硬橡胶辊来压该条带。每条涂覆条带的自由端被双折叠至几乎碰到其自己，所以剥离角度为 180 度。将自由端连在粘附力测试仪的刻度尺(scale)上。

用拉力测试仪(IMASS Inc.制造的用于 PSTC-1 测试剥离粘合测试仪 SP-102C 型)的夹子夹住玻璃测试板，该测试仪可使板以 2.3 米/分钟的恒定速度离开刻度尺。当条带被从玻璃表面上剥离下来时，记录以盎司为单位的刻度尺读数。记录的数据为在剥离测试中测得的数值范围的平均值。将以盎司/(1/2 英寸)为单位的数值化为以牛顿/100 毫米为单位的数值。

缩写和商品名

本申请使用如下的缩写和商品名：

Comp.	对比
DI 水	去离子水
IBOA	丙烯酸异冰片酯
IOA	丙烯酸异辛酯
BA	丙烯酸丁酯
AMPS	2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸(购自 Lubrizol, Inc. of Wickliffe, OH 的溶液 2405(50%水溶液，钠盐))
AA	丙烯酸
MAA	甲基丙烯酸
NVP	N-乙烯基吡咯烷酮
AcM	丙烯酰胺
NAcM	N,N-二甲基丙烯酰胺
SAM211	亚烷基聚烷氧基硫酸盐表面活性剂(PPG 工业公司的 Mazon TM 牌产品)
PI	2,2-二甲基-2-苯基-乙炔苯光引发剂(Sartomer Chemicals 或 Ciba Giegy 的产品)
KCl	氯化钾
LiCl	氯化锂
CA750	聚环氧乙烷丙烯酸酯(也称为聚氧乙烯丙烯酸酯)(分子量

	为 750)
AM90G 酯	由多官能单体制成的聚环氧乙烷丙烯酸酯(Shin-Nakamura Chemical Co. Ltd. of Wakayama, Japan 的产品)
PEG400	聚乙二醇二丙烯酸酯(分子量为 400)(Sartomer Chemical Co 的产品)
M.W.	分子量
Tergitol 15-S-12	乙氧基化脂肪醇表面活性剂(Sigma Chemical 的产品)
SDS	十二烷基硫酸钠表面活性剂(Sigma Chemical 的产品)
DS	琥珀酸二辛酯磺酸盐, 钠盐(Sigma Chemical 的产品)
Brij™ 76	聚氧乙烯 10 十八烷基醚(Sigma Chemical 的产品)
Brij™ 96	聚氧乙烯 10 油基醚(Sigma Chemical 的产品)

实施例

如下实施例对本发明作进一步的说明, 但并不对其进行限制。如果没有另加说明, 所有的值以克为单位。使用的化合物没有作进一步的纯化。

5

实施例 1-7

实施例 1-7 用 Brij™ 76 表面活性剂和不同量的 AA、AM90G 酯和 IOA 制备。这些试样描述于图 2 所示的相图中, 其配方列于表 1。将 AA 和 AM90G 酯(上述第一混合物中 AA/AM90G 酯的重量比为 70/30)加入 IOA(以第二混合物中的各种重量比)中制备溶液。然后将光引发剂 PI(以第三混合物中的各种重量比)溶解于所得的溶液, 再加入 Brij™ 76 表面活性剂(第四混合物中表面活性剂/所有单体和引发剂的重量比为 15/85), 随后加入约 4%KCl 水溶液(以微乳液中的各种重量比)。实施例 1-7 都位于图 2 相图中微乳液阴影区域内, 如图 2 中各点所示。然后在硅氧烷处理过的纸质底材(涂有聚乙烯, 防潮的牛皮纸(Kraft paper) #56)上将所得的微乳液溶液浇注成 0.38 mm 厚, 并用硅氧烷处理过的透明聚酯薄膜(约 0.05mm 厚)覆盖。浇注微乳液在空气中(环境温度、环境压力和环境湿度)用黑光灯(black light)(Sylvania 的产品 F15TB/350BL 型, 功率为 15 瓦)进行光聚合, 所述的黑光灯持续发出波长约为 351nm 的光, 足以产生约 680 毫焦耳/平方厘米 (浇注微乳液的面积)的能量, 以确保光聚合完全。在各种情况下光聚合完全约需 10 分钟。

表 1

#	AA	AM90G 酯	IOA	PI	Brij 76	水	KCl
1	0.87	2.03	1.25	0.02	0.73	0.83	0.04
2	1.01	2.36	0.84	0.02	0.73	0.84	0.04
3	2.23	5.2	7.25	0.08	2.54	2.70	0.11
4	2.19	5.12	1.89	0.08	1.63	8.82	0.37
5	1.22	2.86	2.72	0.04	1.20	1.69	0.07
6	1.19	2.77	2.13	0.04	1.08	1.72	0.07
7	1.20	2.80	1.71	0.04	1.01	2.15	0.09

将 2.54cm × 1.9cm 的聚合微乳液压敏粘合剂组合物片以图 5 和 6 所示电极的方式层压在 3.17cm × 1.9cm 涂有 Ag/AgCl 墨水(ink)(Ercon, Inc. of Waltham, Ma 的 Ercon R300 墨水)的聚酯薄膜上。金属薄膜在压敏粘合剂组合物区外伸出 0.63 cm，以提供一个用于与 Xtratek 电极测试仪电接触和机械接触的接头。测量用实施例 5-7 中粘合剂制备的电极的交流阻抗(按 AAMI 标准)。测得的交流阻抗分别为 235 欧姆、175 欧姆和 140 欧姆。本发明聚合微乳液压敏粘合剂组合物既提供了优良的粘合性，又提供了优良的离子导电性，这显示了疏水压敏粘合剂组合物的体相性质和亲水导电聚合物的体相性质。

实施例 8-13

制备另一组实施例，其中所述的第一混合物由 NVP 和 AM90G 组成，其重量比为 30/70。按实施例 1-7 中所述的方法制备试样，并使之光聚合。表面活性剂换成 SAM211。表 2 中列出了完整的配方。

表 2

#	NVP	AM90G 酯	IOA	PI	SAM211	水	KCl
8	0.84	1.97	2.81	0.03	0.99	0.56	0.02
9	0.53	1.24	2.65	0.02	0.73	0.54	0.02
10	0.80	1.87	1.78	0.02	0.79	0.55	0.02
11	0.80	1.87	1.78	0.02	0.79	0.98	0.04
12	1.29	3.0	1.84	0.03	1.10	0.76	0.03
13	1.29	3.0	1.84	0.03	1.10	1.33	0.05

按实施例 1-7 中所述的方法，用按实施例 1-7 制备的电极测量实施例 11 和 13 中粘合剂的交流阻抗。测得的阻抗分别为 290 欧姆和 238 欧姆。这一组实施例 8-13 表明，用不同的亲水组分和表面活性剂可以制备各种聚合微乳液压敏粘合剂组合物，而不减损优良的体相压敏粘合性或优良的体相离子导电性。

实施例 14-19

制备另一系列的实施例，其中 AA 与 CA750 之比在 15: 85-40: 60 之间变化，固定 IOA、SAM211 和水的用量，并用 LiCl 对 KCl 制备对比试样。按实施例 1-7 所述的方法制备微乳液并使之光聚合。精确的配方列于表 3 中。所有的配方含 0.8 克 PI。

表 3

#	AA	CA750	IOA	SAM 211	水	LiCl	KCl	皮肤 Z 千欧姆
14	4.56	24.62	46	16	8.36	0.46	0	150
15	6.84	22.34	46	16	8.36	0.46	0	240
16	9.12	20.06	46	16	8.36	0.46	0	190
17	11.4	17.78	46	16	8.36	0.46	0	160
18	6.84	22.34	46	16	8.36	0	0.46	140
19	9.12	20.06	46	16	8.36	0	0.46	180

如表 3 所示，用实施例 1-7 中制备的电极测量皮肤阻抗(皮肤 Z)。以与皮肤摩擦的 Red Dot™ 牌 2259 型生物医学电极(3M 公司的产品)为参比电极测量皮肤阻抗。所有电极的皮肤阻抗都在可接受的范围内，实施例 14-19 显示了优良的体相压敏粘合性和优良的皮肤阻抗性。与实施例 1-7 相比，其微乳液配方将电解质由 KCl 改成 LiCl，将两亲低聚物由 AM90G 改成 CA750。

实施例 20

将 12.31 克 AA 与 25.20 克 CA750 混合制备第一种混合物。向第一种混合物中加入 71.25 克 IOA 形成第二种混合物，再加入 0.8 克 PI 形成第三种混合物，然后加入 24.99 克 SAM211 形成第四种混合物。将第四种混合物在涡流搅拌器中混合 5 分钟溶解 PI。然后向第四种混合物中加入 16.6 克 4%KCl 水溶液。再进行混合

时, 就得到透明的微乳液。按实施例 1-7 所述的方法将试样浇注成 0.38 mm 的厚度并进行光聚合。以中心式掀钮型(center style stud design)制备生物医学电极, 该电极包括如图 9 所示的钮钮、背衬和聚合微乳液压敏粘合剂组合物。聚合微乳液压敏粘合剂组合物是在测试皮肤上模拟监测电极条件的测试电极唯一的粘合源。电极的尺寸为 2.54cm × 3.49cm。测量电极在 t=0 和 t=72 小时的皮肤阻抗和对 Red Dot™ 牌 2259 型生物医学电极(除导电凝胶垫外, 外缘是非导电生物相容压敏粘合剂)的长期耐磨性。在 t=0 小时时, 含实施例 20 中聚合微乳液压敏粘合剂组合物的电极的平均皮肤阻抗为 167 千欧姆。在 t=72 小时时, 皮肤阻抗为 48 千欧姆。与之相比, 2271 电极在 0 和 72 小时时的平均皮肤阻抗分别为 130 千欧姆和 30 千欧姆。72 小时连续皮肤接触后, 用测试电极的皮肤粘合性至少和 2271 电极一样好。这种对比表明, 聚合微乳液压敏粘合剂组合物具有可与用在市售生物医学电极中的凝胶垫相比拟的离子导电性。

也对用在图 5 和 6 中所示形状的生物医学电极中按 PCT 公开说明书 WO93/07913 所述方法制成的两相复合压敏粘合剂测量皮肤粘合性。一天不到, 对比电极就失去所有皮肤粘合性并从皮肤上掉下。这种双重对比表明, 本发明的聚合微乳液压敏粘合剂组合物具有可与用在市售电极中生物相容皮肤粘合剂相比拟的皮肤粘合性, 且皮肤粘合性优于分散有疏水压敏粘合剂的两相复合材料。

实施例 21

按实施例 1-7 所述方法, 光聚合含 10.19 克 AA、23.78 克 AM90G 酯、14.89 克 IOA、0.31 克 PI、11.16 克 SAM211 和 20.0 克 4%KCl 水溶液的微乳液时, 制得另一种聚合的微乳液压敏粘合剂组合物。该实施例落在图 3 中相图的阴影区域。按类似于实施例 20 中所述的方法制备电极。测得的背靠背阻抗为 65 欧姆。由对涂在聚酯背衬上的 2.54cm × 7.62cm 压敏粘合剂组合物的 180° 剥离试验测量皮肤粘合性。所得的粘合性为 460g/2.54cm, 该值表明粘合性优良。

实施例 22

按实施例 1-7 所述方法, 光聚合含 8.66 克 AA、8.66 克 AM90G 酯、40.39 克 IOA、0.35 克 PI、12.67 克 SAM211 和 16.08 克 4%KCl 水溶液的微乳液时, 制得另一种聚合的微乳液压敏粘合剂组合物。按类似于实施例 20 中所述的方法制备电极。测得的背靠背阻抗为 62 欧姆, 由对涂在聚酯背衬上的 2.54 厘米 × 7.62 厘米压敏粘合剂组合物的 180° 剥离试验测量皮肤粘合性。所得的粘合性为 462

克/2.54 厘米, 该值表明粘合性优良, 且可与用不同微乳液配方的实施例 21 的皮肤粘合性相比拟。

实施例 23-27

5 制备一系列实施例，其中光引发剂的用量为 0.05%-0.5%。按实施例 1-7 所述的方法制备试样，且使之光聚合。按 AAMI 标准测量背靠背交流阻抗(ACZ)，按上述实施例 22 所用的测试方法测量这些配方的皮肤粘合性。所得结果列于表 5，这些结果表明，用不同量光引发剂得到的聚合微乳液压敏粘合剂组合物具有优良的体相皮肤粘合压敏粘合性和优良的离子导电性。

10

表 4

#	AA	CA750	IOA	PI	SAM211	水	KCl
23	0.47	2.44	4.65	0.005	1.56	0.83	0.05
24	0.47	2.44	4.65	0.010	1.56	0.83	0.05
25	0.47	2.44	4.65	0.020	1.56	0.83	0.05
26	0.47	2.44	4.65	0.040	1.56	0.83	0.05
27	0.47	2.44	4.65	0.050	1.56	0.83	0.05

表 5

#	AC 阻抗(欧姆)	皮肤粘合性(克/2.54 厘米)
23	400	55
24	450	64
25	505	77
26	505	83
27	385	105

实施例 28

15 按实施例 1-7 所述聚合方法, 用含 0.178 克 AA、0.267 克 AM90G 酯、0.658 克 IOA、0.003 克 PI、0.194 克 SAM211 和 0.096 克 4%KCl 水溶液的微乳液, 制备聚合微乳液压敏粘合剂组合物。微乳液显示由配方在图 4 中相图的阴影区域内

的微乳液聚合得到的压敏粘合剂组合物。

实施例 29

按实施例 1-7 所述聚合方法, 用含 3.05 克 AA、12.42 克 NVP、12.42 克 CA750、57.95 克 IOA、0.8 克 PI、9.0 克 SAM211 和 5.16 克 7%KCl 水溶液的微乳液, 制备聚合微乳液压敏粘合剂组合物, 按实施例 1-7 所述方法光聚合该微乳液, 并测量其背靠背阻抗, 结果为 440 欧姆。

实施例 30

按实施例 1-7 所述聚合方法, 用含 6.2 克 AA、24.75 克 IOA、0.4 克 PI、12.85 克 SAM211 和 6.30 克 4%KCl 水溶液的微乳液, 制备另一种聚合微乳液压敏粘合剂组合物。按实施例 1 - 7 中所述的方法制备电极, 并按实施例 1 - 7 的方法测得的背靠背阻抗为 55 欧姆。本实施例表明, 在第一种混合物中不用两亲低聚物也可制备优良的聚合微乳液压敏粘合剂组合物。

15

实施例 31

按实施例 1-7 所述聚合方法, 用含 0.69 克 AA、5.06 克 CA750、9.84 克 IOA、0.1 克 PI、2.52 克 SAM211、1.76 克 4%KCl 水溶液和 0.13 克 KOH 的微乳液制备, 另一种聚合微乳液压敏粘合剂组合物。本实施例表明, 可以制备含部分中和 AA 亲水相的优良的聚合微乳液压敏粘合剂组合物。

20

实施例 32

按实施例 1-7 所述聚合方法, 用含 0.86 克 AA、5.0 克 CA750、0.04 克 PEG400、8.56 克 IOA、0.1 克 PI、2.94 克 SAM211 和 2.52 克 4%KCl 水溶液的微乳液, 制备聚合微乳液压敏粘合剂组合物。

25

实施例 33

按实施例 1-7 所述聚合方法, 用含 9.00 克 AA、20.00 克 CA750、23.0 克 IOA、23.0 克 IBOA、0.8 克 PI、16.0 克 SAM211 和 9.0 克 4%KCl 水溶液的微乳液, 制备聚合微乳液压敏粘合剂组合物。测量按实施例 1-7 所述方法用所得聚合微乳液压敏粘合剂组合物制得的电极的背靠背交流阻抗。结果为 900 欧姆。本实施例表明疏水单体的变化。

30

实施例 34

按实施例 1-7 所述聚合方法, 用含 12.0 克 MAA、27.75 克 CA750、39.0 克 IOA、0.8 克 PI、12.0 克 SAM211、9.25 克 4%KCl 水溶液的微乳液, 制备聚合微乳液压敏粘合剂组合物。本实施例表明亲水单体的变化。

实施例 35

按实施例 1-7 所述聚合方法, 用含 11.00 克 AcM、26.25 克 CA750、37.0 克 IOA、0.50 克 PI、17.0 克 SAM211 和 8.75 克 4%KCl 水溶液的微乳液, 制备聚合微乳液压敏粘合剂组合物。按实施例 1-7 所述方法制备电极, 并按实施例 14-19 所述的方法测量皮肤阻抗。结果为 85 千欧姆。本实施例表明含不同亲水单体的另一种聚合微乳液压敏粘合剂组合物。

实施例 36

按实施例 1-7 所述聚合方法, 用含 0.86 克 AA、5.04 克 AM90G、8.56 克 BA、0.10 克 PI、2.94 克 SAM211 和 2.52 克 4%KCl 水溶液的微乳液, 制备聚合微乳液压敏粘合剂组合物。本实施例表明含不同疏水单体的另一种聚合微乳液压敏粘合剂组合物。

20 实施例 37

按实施例 1-7 所述聚合方法, 用含 12.00 克 NAcM、27.75 克 CA750、39.0 克 IOA、0.50 克 PI、12.0 克 SAM211 和 9.25 克 4%KCl 水溶液的微乳液, 制备聚合微乳液压敏粘合剂组合物。按实施例 1-7 所述方法制备电极, 并按实施例 14-19 所述方法测量皮肤阻抗, 结果为 40 千欧姆。本实施例表明含不同亲水组分的另一种聚合微乳液压敏粘合剂组合物。

实施例 38

按实施例 1-7 所述聚合方法, 用含 1.26 克 AMPS、0.22 克 AM90G 酯、0.22 克 NVP、1.01 克 IOA、0.011 克 PI 和 0.26 克 SAM211 的微乳液, 制备聚合微乳液压敏粘合剂组合物。本实施例表明含丙烯酸酯的市售疏水单体可用于制备本发明的聚合微乳液压敏粘合剂组合物, 及 AMPS 中的水有助于形成微乳液。

实施例 39

按实施例 1-7 所述聚合方法, 用含 1.01 克 AA、2.35 克 AM90G 酯、0.84 克 IOA、0.02 克 PI、0.74 克 SDS 和 1.64 克 4%KCl 水溶液的微乳液, 制备聚合微乳液压敏粘合剂组合物。本实施例表明, 本发明可用一种不同的表面活性剂。

5

实施例 40

按实施例 1-7 所述聚合方法, 用含 0.686 克 AA、0.691 克 CA750、1.385 克 IOA、0.01 克 PI、0.096 克 Tergitol 和 0.140 克水的微乳液, 制备聚合微乳液压敏粘合剂组合物。本实施例表明, 本发明可用另一种不同的表面活性剂, 及不用 KCl 电解质也可制备微乳液。

10

实施例 41

按实施例 1-7 所述聚合方法, 用含 0.89 克 AA、2.07 克 AM90G 酯、1.27 克 IOA、0.02 克 PI、0.746 克 BrijTM 96 和 0.88 克 4%KCl 水溶液的微乳液, 制备聚合微乳液压敏粘合剂组合物。本实施例表明, 本发明还可用一种不同的表面活性剂。

15

实施例 42

按实施例 1-7 所述聚合方法, 用含 0.63 克 AA、1.46 克 AM90G 酯、0.89 克 IOA、0.02 克 PI、0.526 克 DS 和 0.62 克 4%KCl 水溶液的微乳液, 制备聚合微乳液压敏粘合剂组合物。本实施例表明, 本发明再可用一种不同的表面活性剂。

20

实施例 43

按实施例 1-7 所述聚合方法, 用含 1.71 克 AA、3.98 克 AM90G 酯、8.53 克 IOA、0.04 克 PI、2.51 克 SAM211 和 5.01 克 4%KCl 水溶液的微乳液, 制备聚合微乳液。对涂在纸质剥离衬底上 0.38 毫米厚的试样按实施例 1 所述的方法进行光聚合, 所述的纸质剥离衬底被聚酯衬底覆盖。聚合后, 聚合的微乳液没有压敏粘合性。然而, 除去纸质剥离衬底, 并将试样放在 65 °C 的对流炉中干燥 24 小时后, 试样就变成本发明的聚合微乳液压敏粘合剂组合物。本实施例表明, 可以从光聚合后最初没有压敏粘合性的聚合微乳液获得压敏粘合性。

25

30

然后将聚合微乳液压敏粘合剂组合物涂在聚氨酯背衬上, 如用在 TegadermTM 牌敷料(3M 公司的产品)上一样, 形成层压品。用美国专利 5,270,358(Asmus)(该文

献的公开内容在此引用作为参考)实施例 2-7 中所述的 ASTM 方法 E96-80 的修改形式测量背衬和粘合剂层压品的湿气透过率(MVTR)。为按如下 Asmus 所述的公式计算粘合剂的 MVTR, 需单独测量层压品和背衬的 MVTR。

$$1/\text{MVTR}(\text{背衬})+1/\text{MVTR}(\text{粘合剂})=1/\text{MVTR}(\text{层压品})$$

- 5 测得的层压品的 MVTR 为 1350, 测得背衬的 MVTR 为 2534, 计算得到的本发明聚合微乳液压敏粘合剂组合物的 MVTR 为 2889。本发明聚合微乳液压敏粘合剂组合物的 MVTR 超过背衬的 MVTR, 且显示本发明聚合微乳液压敏粘合剂组合物中连续亲水性的优点。

10 实施例 1-43 的压敏粘性

- 再次制备实施例 1-43, 并用上述的 PSTC-1 测试法进行测试。对每个实施例测试 2 个试样以确定“湿”粘合状态。此外, 将 2 个试样置于真空烘箱中于 65 °C 在表面敞开的条件下加热 60 分钟(其中, 在将试样置烘箱中之前, 将保护衬里中的一片取下), 从而使实施例 1-43 的组合物脱水, 以表现“干”粘合。在将试样从真空烘箱中取出之后, 立刻将上方的衬里置于试样上以便将干粘合测试前的水化程度降至最低。在干粘合试样平衡到 PSTC-1 测试所要求的温度之后, 进行测试。对于实施例 1-43 的湿粘合和干粘合的 PSTC-1 测试结果, 列于下表 6。

- 为了比较, 按照美国专利 No. 5,238,992(Outubuddin)实施例 10 中的所述内容, 制备一比较用微乳液聚合物共混物, 并将其以相同的 10mil(0.254 毫米)厚度涂覆在本发明实施例 1-43 中所用的相同类型和相同尺寸的衬里上。与实施例 1-43 相似, 制备 4 个试样条带。从 Outubuddin 中选择实施例 10 是因为, 该聚合物共混物所具有的 Tg 落在通常预期可提供压敏粘性的范围内。

- 制备该实施例 10 所必需的重要信息在实施例 10 中没有, 必须从其前面的实施例中得到。AIBN 和过硫酸钾的加入量未表示。因此, 为了制备实施例 10, 使用其前面实施例 1 和 2 中有关 AIBN 加入量和过硫酸钾加入量的公开内容。此外, 该实施例 1 和 2 中的所述内容被用于了解完成实施例 10 干粘合样品所需的反应条件: 在实施例 1 和 2 中, 聚合试样都是在真空下干燥。实施例 10 中没有规定干燥情况。因此, 实施例 10 的 2 个试样条带是未干燥的。然而因为在实施例 1 和 2 中没有具体的时间和温度条件, 不能提供其他重要信息, 因此实施例 10 的两个试样用实施例 1-43 中 2 套试样所用的相同条件进行干燥: 在表面敞开的条件下于真空烘箱中 65 °C 干燥 1 小时。如上所述, 在取出之后对于干粘合试样进行测试

试。

因此，为了比较，对 Outubuddin 的实施例 10 的干粘合试样和本发明实施例 1-43 的干粘合，采用“干”粘合测试法，尽管本发明的实施例 1-43 并不需要脱水就可作为聚合微乳液 PSA。为了避免因不清楚实施例 10 的确切制备方法而带来的疑问，进行了干粘合(明显有利于 Outubuddin 的干组合物条件)比较和湿粘合(本发明中所用的条件)比较。

表 6 表明，与 Outubuddin 的实施例 10 相比，实施例 1-43 的 2 条条带的干粘合和湿粘合的平均值。

表 6 PSTC-1 180⁰剥离粘合力(牛顿/100 毫米)

实施例	湿粘合力	湿粘合力	干粘合力	干粘合力
1	40.1	41.9	29.0	39.0
2	43.3	36.8	25.4	31.4
3	44.6	52.0	39.7	54.4
4	52.0	58.2	58.2	59.3
5	45.5	64.9	81.2	57.3
6	58.2	55.1	46.4	64.9
7	67.6	N.A.	85.6	71.4
8	67.6	N.A.	83.8	79.8
9	57.5	N.A.	68.9	58.6
10	29.9	30.6	36.6	34.1
11	26.3	27.2	39.9	34.8
12	23.0	20.3	31.9	25.2
13	27.4	25.4	22.7	32.6
14	20.3	19.6	29.0	23.2
15	30.1	35.5	50.0	31.2
16	54.4	46.2	65.8	67.1
17	57.1	61.3	83.4	85.0
18	35.0	38.1	51.3	47.1
19	45.9	47.7	67.8	69.1
20	32.6	33.9	78.1	80.1
21	33.7	41.5	124.2	125.5

22	128.9	132.5	165.9	200.5
23	7.8	N.A.	19.8	18.1
24	14.9	12.0	21.2	20.3
25	12.9	12.0	19.6	19.2
26	15.4	22.5	24.3	25.4
27	14.9	21.6	32.1	29.9
28	88.8	91.7	111.3	114.8*
29	31.2	50.0	68.9	52.6
30	55.8	138.3	178.2	170.4
31	23.9	N.A.	27.9	22.1
32	10.3	10.0	16.9	20.5
33	65.6	73.8	88.1	92.1
34	41.0	36.3	58.4	71.4
35	8.7	8.3	56.2	32.8
36	4.0	4.9	16.5	19.4
37	12.7	12.9	17.6	19.0
38	2.7	3.3	2.2	2.0
39	2.2	2.9	1.1	1.3
40	48.6	52.4	87.9	83.0
41	72.7	68.2	101.5	98.1
42	70.5	64.0	129.8	134.7
43	17.8	26.5	75.8	79.4
实施例 10 Qutubuddin	2.0	2.2	2.5	2.5

N.A.表示没有足够的材料进行 2 次测试

表 6 显示, 根据本发明上面所定义的、用于确定本发明聚合微乳液 PSA 性能的 PSTC-1 测试法, 所有的实施例 1-43 的湿粘合和干粘合具有至少 3 牛顿/100 毫米的平均值, 除了实施例 38 和 39(在这 2 个实施例中, 在刚制备好之后定性地观察是压敏粘合剂, 但是不能保留压敏粘性)。这些配方可被优化, 从而制造本发明

的聚合微乳液 PSA。

表 6 还显示，某些配方的湿粘合性较好，而某些则干粘合性较好。

此外，除了少数实施例(实施例 23、35、36 以及 38 和 39)之外的所有实施例，其湿粘合力超过 10 牛顿/100 毫米。根据本发明的 PSTC-1 测试法，湿粘合力数值为 4-132 牛顿/100 毫米。

对于干粘合力，除实施例 38 和 39 之外的所有实施例，其干粘合力超过 10 牛顿/100 毫米。干粘合力数值为 16-200 牛顿/100 毫米。

根据 PSTC-1 测试法，除了实施例 38 和 39 之外，实施例 1-43 的湿粘合力和干粘合力都表现出较大范围的可接受的 180 度剥离粘合力，其中较高的粘合性是优选的。在试样中可找到超过 15、20、25、30、40、50、60、70、80、90、和最高 200 牛顿/100 毫米的数值，这表明本领域的技术人员可根据需要确定本发明聚合微乳液 PSA 的粘性程度，同时又获得这些新组合物的所有其他的好处。在实施例 1-43 的最初制备过程中用于它们的其他测试方法显示，有各种其他有利性能，可用于各种卫生保健和工业应用。

虽然结合具体实施方案已描述了本发明，但应当理解本发明可以作进一步的修改。本申请的权利要求书用于覆盖本行业中熟练技术人员认为是本申请所述内容的化学等同形式的变化形式。

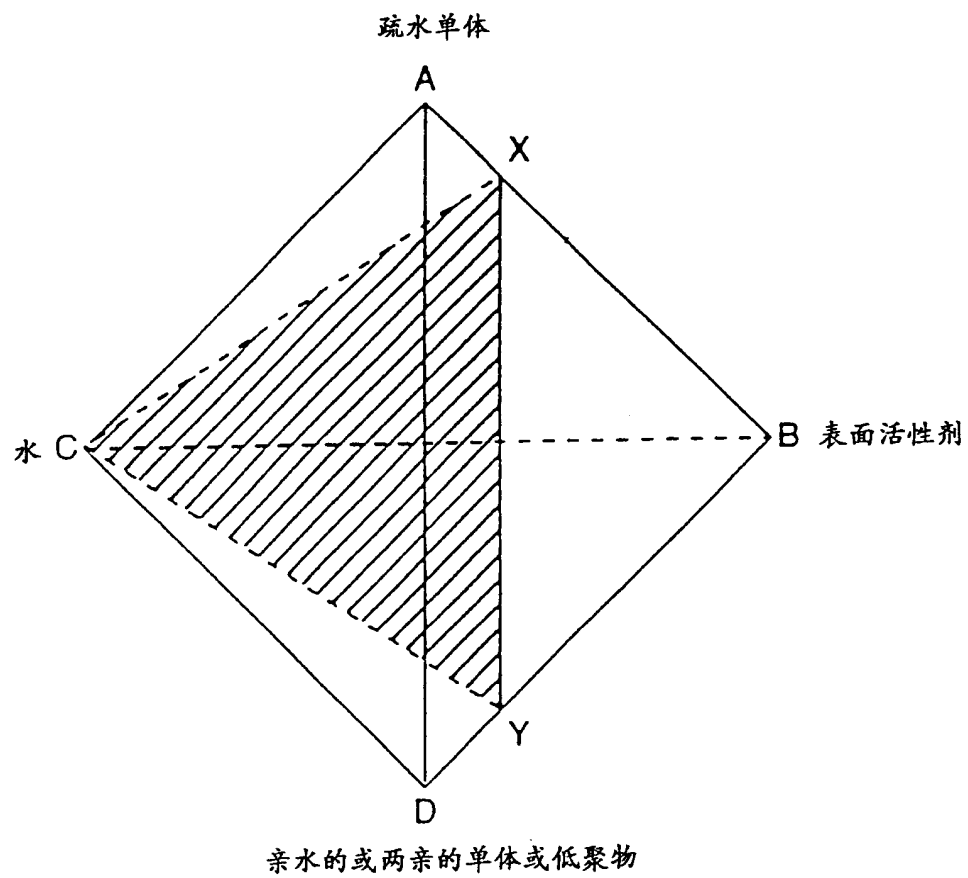


图 1

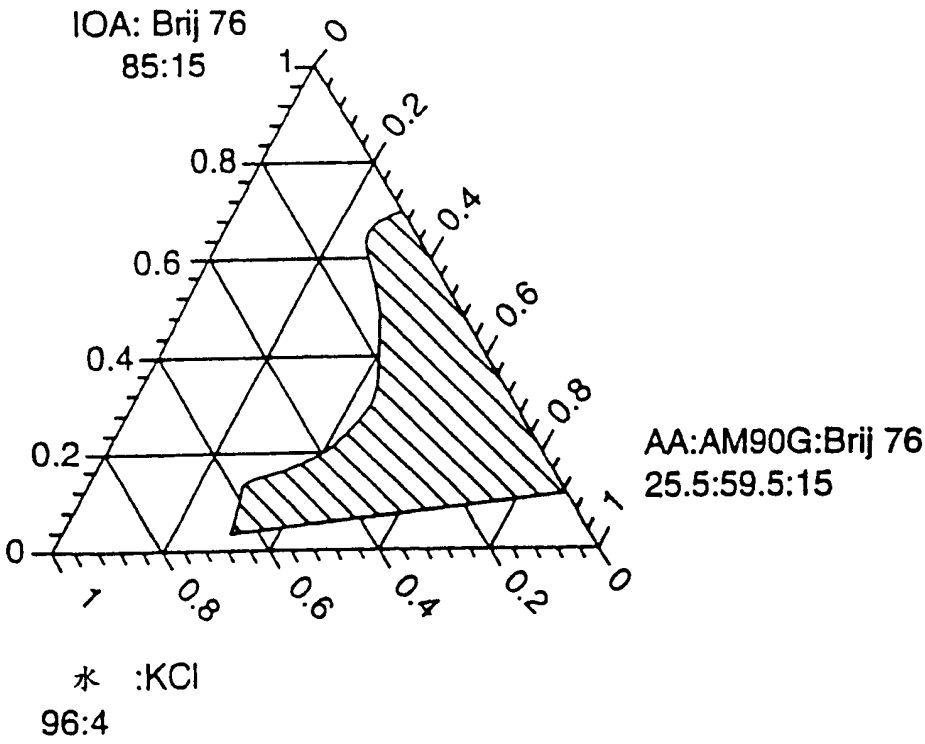


图 2

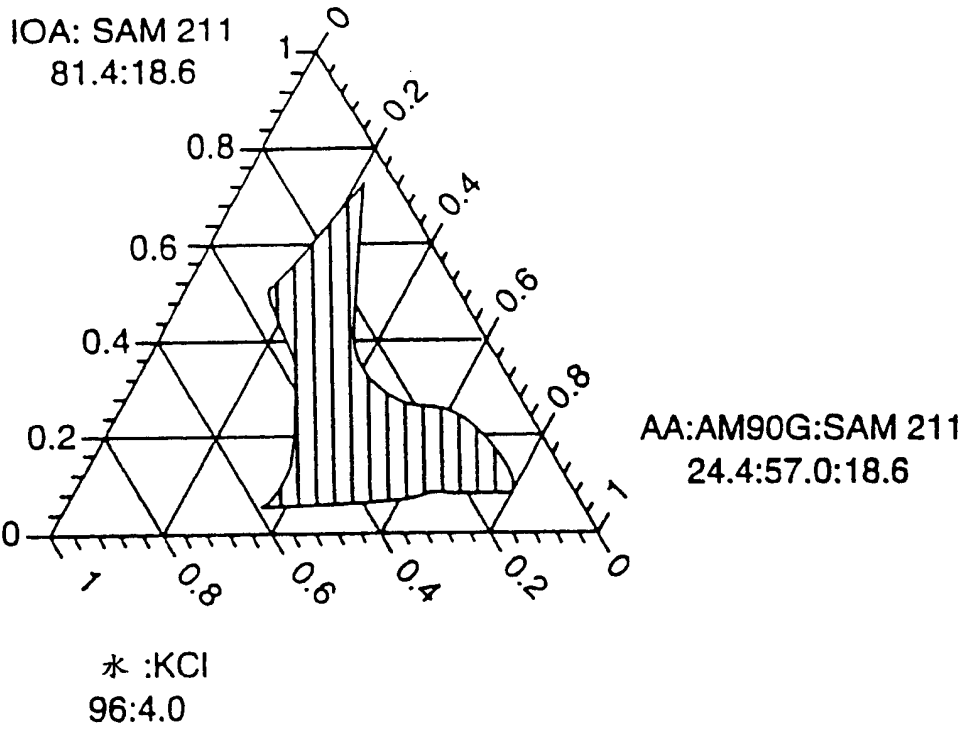


图 3

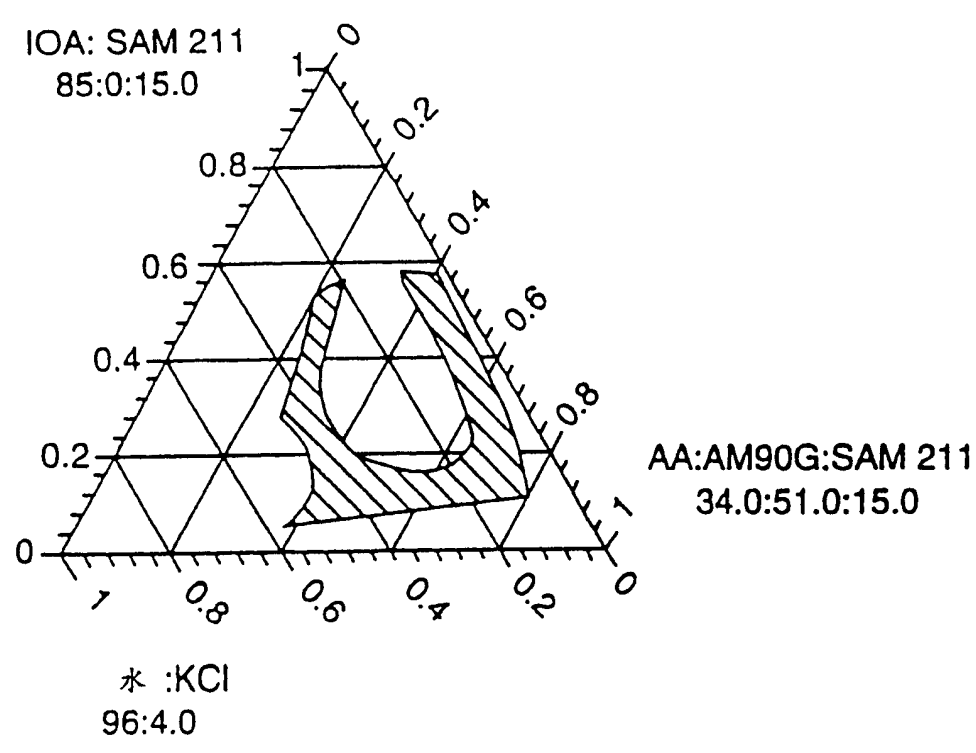


图 4

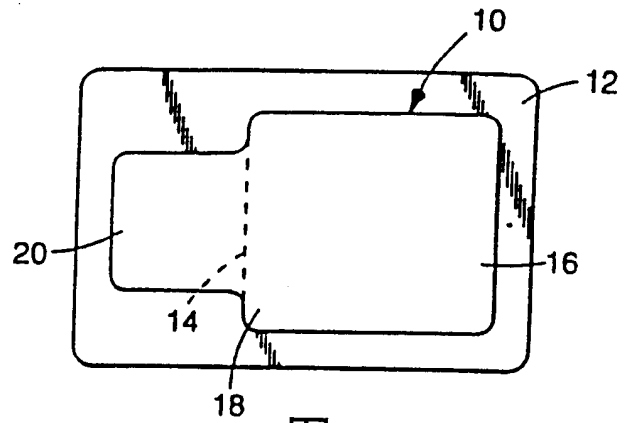


图 5

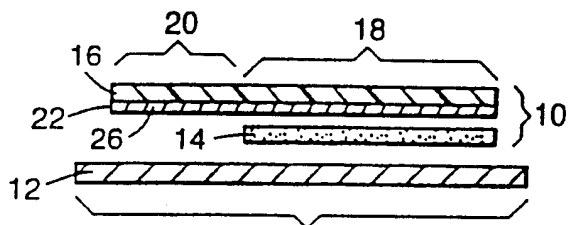


图 6

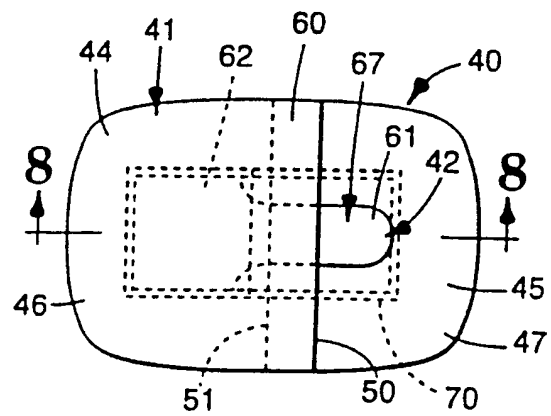


图 7

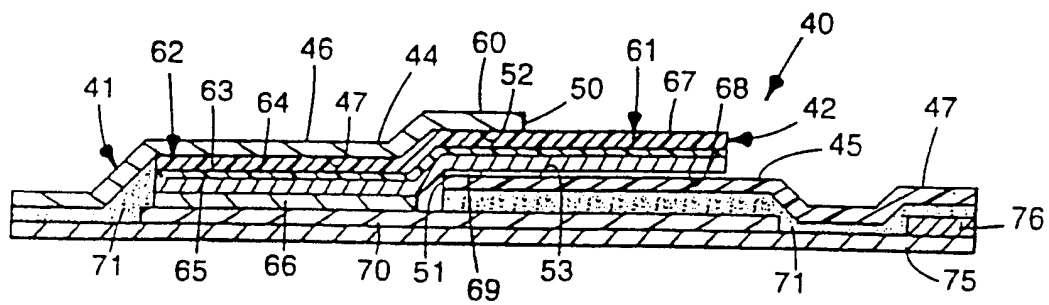


图 8

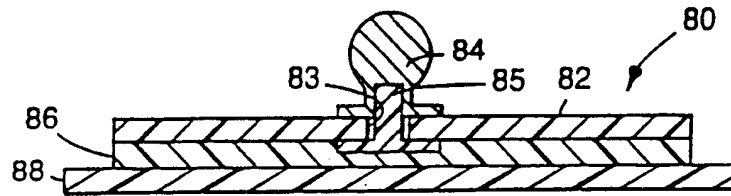


图 9

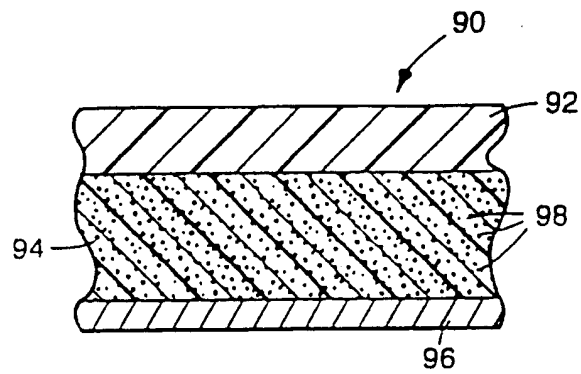


图 10

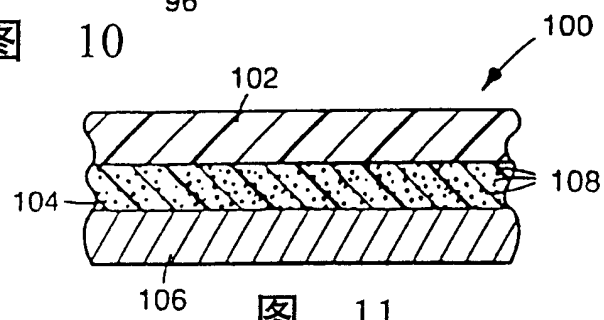


图 11

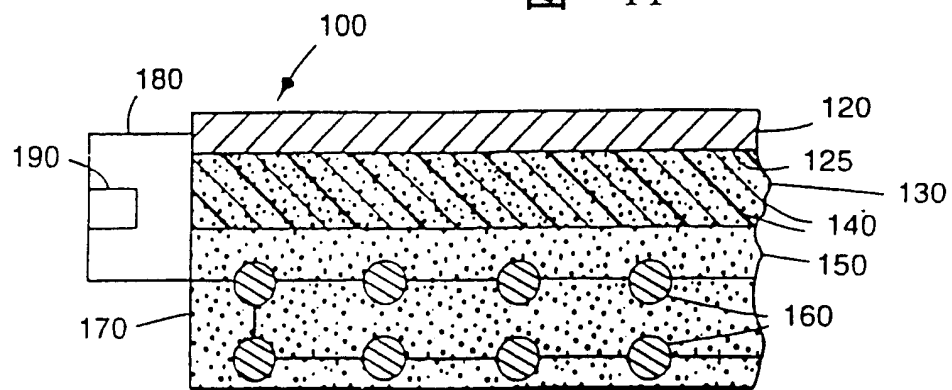


图 12