



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106795409 A

(43)申请公布日 2017.05.31

(21)申请号 201580050764.4

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所
11256

(22)申请日 2015.09.16

代理人 陈文平 吕小羽

(30)优先权数据

62/052,673 2014.09.19 US

(51)Int.Cl.

G09J 153/00(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.03.20

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2015/050356 2015.09.16

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/044378 EN 2016.03.24

(71)申请人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72)发明人 M·D·德特曼 谢乔远

J·查特杰

权利要求书2页 说明书23页

(54)发明名称

丙烯酸系嵌段共聚物粘合剂

(57)摘要

本发明提供了粘合剂组合物和包含该粘合剂组合物的制品。在一些实施方案中,粘合剂组合物可定位成与生物表面诸如皮肤相邻。例如,提供了可用于伤口敷料或可用于将医疗装置或医疗器械稳定和/或附连到患者的制品。

1. 一种粘合剂组合物,所述粘合剂组合物包含:

丙烯酸系三嵌段共聚物A-B-A,所述丙烯酸系三嵌段共聚物A-B-A包含20重量%至55重量%的A嵌段和45重量%至80重量%的B嵌段;以及

丙烯酸系两嵌段共聚物A-B,所述丙烯酸系两嵌段共聚物A-B包含5重量%至30重量%的A嵌段和70重量%至95重量%的B嵌段,其中

每个A独立地为具有至少50℃的玻璃化转变温度的聚合物嵌段;并且

每个A独立地包含至少一种聚(甲基)丙烯酸酯;并且

每个B独立地为具有不大于20℃的玻璃化转变温度的聚合物嵌段;并且

每个B独立地包含至少一种聚(甲基)丙烯酸酯;并且

所述丙烯酸系两嵌段共聚物对所述丙烯酸系三嵌段共聚物的重量比为65:35至90:10。

2. 根据权利要求1所述的粘合剂组合物,其中所述丙烯酸系两嵌段共聚物A嵌段包含聚((甲基)丙烯酸烷基酯)。

3. 根据权利要求2所述的粘合剂组合物,其中所述聚((甲基)丙烯酸烷基酯)为聚(甲基丙烯酸甲酯)。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的粘合剂组合物,其中所述丙烯酸系两嵌段共聚物B嵌段包含聚((甲基)丙烯酸烷基酯)。

5. 根据权利要求4所述的粘合剂组合物,其中所述(甲基)丙烯酸烷基酯具有C₄烷基至C₉烷基或C₄烷基至C₈烷基。

6. 根据权利要求5所述的粘合剂组合物,其中所述聚((甲基)丙烯酸烷基酯)为聚(丙烯酸正丁酯)、聚(丙烯酸异辛酯)、聚(丙烯酸2-辛酯)、聚(丙烯酸异壬基酯)或聚(丙烯酸2-乙基己基酯)。

7. 根据前述权利要求中任一项所述的粘合剂组合物,所述丙烯酸系三嵌段共聚物A嵌段中的至少一种包含聚((甲基)丙烯酸烷基酯)。

8. 根据前述权利要求中任一项所述的粘合剂组合物,其中所述丙烯酸系三嵌段共聚物A嵌段中的两者包含聚((甲基)丙烯酸烷基酯)。

9. 根据权利要求7或8中任一项所述的粘合剂组合物,其中所述聚((甲基)丙烯酸烷基酯)为聚(甲基丙烯酸甲酯)。

10. 根据前述权利要求中任一项所述的粘合剂组合物,其中所述丙烯酸系三嵌段共聚物B嵌段包含聚((甲基)丙烯酸烷基酯)。

11. 根据权利要求10所述的粘合剂组合物,其中所述聚((甲基)丙烯酸烷基酯)具有C₄烷基至C₉烷基或C₄烷基至C₈烷基。

12. 根据权利要求11所述的粘合剂组合物,其中所述聚((甲基)丙烯酸烷基酯)为聚(丙烯酸正丁酯)、聚(丙烯酸异辛酯)、聚(丙烯酸2-辛酯)、聚(丙烯酸异壬基酯)或聚(丙烯酸2-乙基己基酯)。

13. 根据前述权利要求中任一项所述的粘合剂组合物,所述粘合剂组合物还包含增粘剂。

14. 一种制品,所述制品包括:

基材;和

邻近所述基材设置的粘合剂层,其中所述粘合剂层包含根据前述权利要求中任一项所

述的粘合剂组合物。

15. 根据权利要求14所述的制品, 其中所述粘合剂层具有附接到所述基材的第一表面和附接到生物表面的第二相背对表面。

丙烯酸系嵌段共聚物粘合剂

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2014年9月19日提交的美国临时专利申请62/052673的权益,该专利的公开内容以引用方式全文并入本文。

技术领域

[0003] 本公开涉及包含丙烯酸系嵌段共聚物组合物的粘合剂以及包括该粘合剂的制品。

背景技术

[0004] 粘合剂有许多商业应用。嵌段共聚物已经用于粘合剂,例如如美国专利6,723,407 (Dollase等人)、5,711,940 (Kuentz)、6734256 (Everaerts等人)和7,255,920 (Everaerts等人)中所述的那些。

[0005] 美国专利申请公布2013/0079468 (Kanemura等人)描述了适于光学膜的压敏粘合剂组合物。该粘合剂包含“特定比例的特定丙烯酸系两嵌段共聚物(I)和特定丙烯酸系三嵌段共聚物(II)”。丙烯酸系两嵌段共聚物(I)与丙烯酸系三嵌段共聚物(II)的质量比在70/30至30/70的范围内。粘合剂“由于光学膜在施涂后长时间保持施涂状态时粘合强度增大而表现出耐久性”。

[0006] 尽管已知多种粘合剂,但并非所有粘合剂都适于需要粘附到生物表面诸如皮肤的应用。

发明内容

[0007] 本发明提供了粘合剂组合物和包含粘合剂组合物的制品。在一些实施方案中,粘合剂组合物可定位成与生物表面诸如皮肤相邻。例如,提供了可用于伤口敷料或可用于将医疗装置或医疗器械稳定和/或附连到患者的制品。

[0008] 在第一方面,提供一种粘合剂,该粘合剂可包含:

[0009] (a) 含有20重量%至55重量%的A嵌段和45重量%至80重量%的B

[0010] 嵌段的丙烯酸系三嵌段共聚物A-B-A;以及

[0011] (b) 含有5重量%至30重量%的A嵌段和70重量%至95重量%的B

[0012] 嵌段的丙烯酸系两嵌段共聚物A-B,其中

[0013] 每个A嵌段独立地为具有至少50℃的玻璃化转变温度的聚合物嵌段;

[0014] 每个A嵌段独立地包含至少一种聚(甲基)丙烯酸酯;

[0015] 每个B嵌段独立地为具有不大于20℃的玻璃化转变温度的聚合物嵌段;

[0016] 每个B嵌段独立地包含至少一种聚(甲基)丙烯酸酯;并且

[0017] 丙烯酸系两嵌段共聚物对丙烯酸系三嵌段共聚物的重量比为65:35至90:10。

[0018] 在第二方面,提供一种制品,该制品包括基材和定位成与基材相邻的粘合剂层。粘合剂层包含上述粘合剂。

[0019] 在第三方面,提供包含如上所述粘合剂的伤口敷料。

[0020] 在第四方面,提供使用粘合剂的方法,包括使用如上所述的粘合剂将医疗装置附连或稳定到患者。

具体实施方式

[0021] 本发明提供了粘合剂组合物和包含粘合剂组合物的制品。在一些实施方案中,粘合剂组合物可定位成与生物表面诸如皮肤相邻。例如,提供了可用于伤口敷料或可用于将医疗装置或医疗器械稳定和/或附连到患者的制品。

[0022] 在本公开中,为方便起见通常使用单数形式例如“一种”、“一个”和“所述”。然而,应当理解,此类单数形式包括复数,除非上下文单独指明或明确称为单数。

[0023] “共聚物”及其词形变化(变化形式)各自是指具有多于一种类型的重复单元的聚合物。

[0024] “嵌段共聚物”及其词形变化各自是指具有多个被称为聚合物“嵌段”的片段的线性共聚物。每个嵌段包括多个单体单元,不同的嵌段包含不同类型的单体单元。相邻嵌段之间的边界可为尖锐的,其中单体单元的组合物突然变化,或渐缩,其中在包含来自两个相邻嵌段的单体单元的嵌段之间存在混合区域。包括复数形式和共轭形式的术语“嵌段共聚物”可用标准数字前缀来写出,以指示嵌段的数量。因此,“两嵌段共聚物”和“三嵌段共聚物”分别是具有两个和三个嵌段的嵌段共聚物。星型共聚物、接枝共聚物、梳型共聚物、树枝状大分子以及其它具有大致非线性结构的大分子都不是如本文所用术语的嵌段共聚物。

[0025] “Da”为公认的分子量单位“道尔顿”或其复数的缩写。缩写Da可由指示数量级的典型前缀修饰,例如,kDa是千道尔顿的缩写。

[0026] “均聚物”及其词形变化各自是指基本上由单个聚合单体组成的嵌段共聚物的嵌段或聚合物。如本上下文中所用,基本上由单个聚合单体组成意味着可存在不超过偶然量或痕量的其它单体,诸如杂质。

[0027] “(甲基)丙烯酸酯”及其词形变化各自是指(甲基)丙烯酸的酯。(甲基)丙烯酸酯通常为(甲基)丙烯酸烷基酯、(甲基)丙烯酸芳基酯或(甲基)丙烯酸芳烷基酯。

[0028] “(甲基)丙烯酸”及其词形变化各自是指一种或多种甲基丙烯酸和丙烯酸。

[0029] “烷基”是指饱和的一价烃基。烷基基团可为直链的、支链的、环状的或它们的组合(例如,烷基基团可具有环状部分和直链或支链部分)。烷基基团可具有任何合适数量的碳原子。例如,烷基基团可为C₁至C₂₂。一些烷基基团为C₁或更大,C₂或更大,C₃或更大,C₄或更大,C₆或更大,或C₈或更大。一些烷基基团为C₂₂或更小,C₂₀或更小,C₁₈或更小,C₁₆或更小,C₁₂或更小,C₁₀或更小,C₉或更小,C₈或更小,C₆或更小,或C₄或更小。

[0030] “芳基”是指环状芳族单价烃基。芳基基团可具有任何合适数量的碳原子。一些芳基基团为C₆或更大,C₁₀或更大,C₁₄或更大。一些芳基基团为C₁₆或更小,C₁₄或更小,C₁₀或更小。苯基是常见的芳基基团。

[0031] “芳烷基”是指具有共价键合到烷基组分上的芳基组分的单价基团。芳烷基基团键合到分子、单体或聚合物;键可为芳基碳或烷基碳的形式。芳烷基的芳基部分可具有任何合适数量的碳原子,诸如上文关于芳基的定义提及的那些。同样,芳烷基的烷基部分可具有任何合适数量的碳原子,诸如上文关于烷基的定义提及的那些。

[0032] “化学交联剂”及其词形变化各自是指具有多个用于与一个或多个现有或增长的

聚合物链形成共价键的反应位点的化合物。化学交联剂通常具有两个、三个或更多个烯属不饱和基团。单体诸如仅有一个烯属不饱和基团的(甲基)丙烯酸酯不是化学交联剂,即使此类单体可通过例如链转移反应的方式形成交联聚合物。

[0033] “丙烯酸系聚合物”包括其词形变化各自是指由一种或多种具有(甲基)丙烯酰基团的单体的聚合产物组成的聚合物或嵌段,所述基团为式 $\text{H}_2\text{C}=\text{CR}-(\text{CO})-$ 的基团,其中R为氢或甲基,并且是指甲基丙烯酰基、丙烯酰基或两者。合适的单体包括例如(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酰胺、N-烷基(甲基)丙烯酰胺、N-二烷基(甲基)丙烯酰胺、N-三烷基(甲基)丙烯酰胺和羟基取代的(甲基)丙烯酸烷基酯。丙烯酸系聚合物还可包含一种或多种化学交联剂的聚合或部分聚合形式。在丙烯酸系聚合物的化学结构中仅存在偶然量或痕量的其它材料,诸如杂质。

[0034] “丙烯酸系嵌段共聚物”包括其词形变化各自是指其中每个聚合物嵌段为丙烯酸系聚合物的嵌段共聚物。可使用数字前缀来标识嵌段的数量,因此“丙烯酸系两嵌段共聚物”和“丙烯酸系三嵌段共聚物”分别具有两个和三个嵌段。丙烯酸系嵌段共聚物中不存在其它类型的聚合物嵌段,诸如苯乙烯嵌段、烯烃嵌段或乙烯基酯嵌段。

[0035] 单体名称之前的前缀“聚”是指主要由指定单体的聚合型式组成的聚合物或聚合物嵌段。在本上下文中,“主要由...组成”是指聚合物或聚合物嵌段中至少80%、至少85%、至少90%、至少95%或至少99%的重复单元为指定单体的聚合型式。聚合物或聚合物嵌段的其余部分可包括除指定单体之外的单体的聚合型式。

[0036] 术语“粘合剂”和“粘合剂组合物”可互换使用。

[0037] “独立地”在用来指存在于多个实例中的元素时,是指元素的每个实例可以相同或不同。例如,如果元素E存在于两个实例中并且可独立地为X或Y,则元素E的第一实例和第二实例可分别为X和X、X和Y、Y和X或Y和Y。

[0038] “掀边”是指制品诸如粘合剂制品从粘附物分离。

[0039] 在需要粘附到生物表面诸如皮肤的应用中使用的粘合剂可具有对于其它应用而言不可接受的特性组合。在皮肤上使用的粘合剂可具有低剪切,以便轻松地去除粘附的制品。然而,为了用于许多应用,粘合剂还应当具有足够的粘性以将制品粘附到皮肤上,且在足够长的时间段(例如1天至2周或更长)内不具有显著的掀边。此外,用于皮肤或其它生物表面上的粘合剂在被去除后不应在皮肤或生物表面上留下不可接受的含量的残留。因此,待解决的一个技术问题是配制在这些方面具有改善性能的皮肤用粘合剂。然而,应当理解,粘合剂组合物、包含粘合剂组合物的制品以及使用粘合剂组合物的方法也可以应对或解决其它技术问题。因此,要求保护的范围不受该技术问题的限制。

[0040] 上述问题可通过使用具有特定比例的特定丙烯酸系三嵌段共聚物和特定丙烯酸系两嵌段共聚物的粘合剂来解决。具体地讲,此类粘合剂可包含:

[0041] (a) 含有20重量%至55重量%的A嵌段和45重量%至80重量%的B嵌段的丙烯酸系三嵌段共聚物A-B-A;以及

[0042] (b) 含有5重量%至30重量%的A嵌段和70重量%至95重量%的B嵌段的丙烯酸系两嵌段共聚物A-B,其中

[0043] 每个A嵌段独立地为具有至少50℃的玻璃化转变温度的聚合物嵌段;

[0044] 每个A嵌段独立地包含至少一种聚(甲基)丙烯酸酯;

- [0045] 每个B嵌段独立地为具有不大于20℃的玻璃化转变温度的聚合物嵌段；
- [0046] 每个B嵌段独立地包含至少一种聚(甲基)丙烯酸酯；并且
- [0047] 丙烯酸系两嵌段共聚物对丙烯酸系三嵌段共聚物的重量比为65:35至90:10。
- [0048] 另外,包含此类组合物的粘合剂制品和使用此类组合物的方法也是该问题的解决方案。

[0049] 可通过这些解决方案获得各种出乎意料的效果和优点。一种此类效果是所得粘合剂组合物可在足够长的时间段内对皮肤具有优异的粘附性,同时可被去除且不在皮肤上留下不可接受量的残留。另外,在不锈钢上进行测量时,所得粘合剂组合物可具有低剪切保持时间。粘合剂组合物可具有这种特性组合是令人惊讶的,因为低剪切保持时间通常与具有低内聚强度的粘合剂相关联,而少量的残留通常与具有高内聚强度的粘合剂相关联。

[0050] 粘合剂组合物可粘附到皮肤上且不具有显著的掀边,持续1天至2周或更长时间。取决于应用,该时间段可为一天或更长、两天或更长、三天或更长、四天或更长、五天或更长、六天或更长,或七天或更长。对于一些应用,该时间段为两周或更短、十三天或更短、十二天或更短、十一天或更短、十天或更短、九天或更短,或七天或更短。对于某些应用,该时间段为一周。

[0051] 粘合剂组合物可用于将制品诸如绷带、伤口敷料、医疗装置或器械等粘附到生物表面如皮肤以及其它表面。换句话说,提供各种包含粘合剂的制品,其包含粘合剂组合物,诸如绷带、伤口敷料、粘合带等等。此类粘附的制品可轻松去除,例如,由于粘合剂的剪切较低。

[0052] 粘合剂组合物可包含丙烯酸系三嵌段共聚物A-B-A和丙烯酸系两嵌段共聚物A-B。每个A可独立地为具有至少50℃的玻璃化转变温度的聚合物嵌段,并且可独立地包含至少一种聚(甲基)丙烯酸酯。每个B可独立地为具有不大于20℃的玻璃化转变温度的聚合物嵌段,并且可独立地包含至少一种聚(甲基)丙烯酸酯。

[0053] 玻璃化转变温度可通过动态力学测量测得。这些测量可利用剪切几何结构的流变仪进行。例如,聚合物样本可在平行板流变仪中通过以2℃/分钟的速率和1弧度/秒的频率从-50℃加热至200℃进行测试。绘制储能模量(G')、损耗模量(G'')和正切 δ (G''/G')与温度的曲线图。在极低温度($<-50^\circ\text{C}$)下,整个聚合物材料处于玻璃态并且主要为弹性的。在约-50℃至约0℃或约-50℃至约20℃的温度范围内,观察到储能模量(G')急剧下降。观察到与B嵌段的 T_g 相关联的正切 δ 峰。即,峰值出现在B嵌段的玻璃化转变温度处。在高于约50℃时,由于聚合物开始流动和超过A嵌段的玻璃化转变温度,储能模量下降。观察到与A嵌段的 T_g 相关联的正切 δ 急剧增加。即,正切 δ 急剧增加出现在A嵌段的玻璃化转变温度处。

[0054] 丙烯酸系三嵌段共聚物可包含B嵌段和特定量的A嵌段。例如,丙烯酸系三嵌段共聚物(A-B-A)可具有A嵌段含量,即两个A嵌段的总含量合在一起为20重量%至55重量%。在一些情况下,丙烯酸系三嵌段共聚物的A嵌段含量为至少20重量%、至少25重量%、至少30重量%、至少35重量%、至少40重量%,或至少50重量%。在一些情况下,丙烯酸系三嵌段共聚物的A嵌段含量为不超过55重量%、不超过50重量%、不超过45重量%、不超过40重量%、不超过35重量%、不超过30重量%,或不超过25重量%。

[0055] 丙烯酸系三嵌段共聚物的两个A嵌段各自可具有大致相同的重量。即,丙烯酸系三嵌段共聚物的两个A嵌段的重量比通常为1:1。然而,也可使用其它重量比。在许多情况下,

丙烯酸系三嵌段共聚物的两个A嵌段的重量比不小于0.65:1、0.7:1、0.75:1、0.8:1、0.85:1、0.9:1或0.95:1。

[0056] 丙烯酸系三嵌段共聚物的B嵌段含量可为45重量%至80重量%。丙烯酸系三嵌段共聚物的B嵌段含量可为至少45重量%、至少50重量%、至少55重量%、至少60重量%、至少65重量%、至少70重量%、或至少75重量%。丙烯酸系三嵌段共聚物的B嵌段含量可为不超过80重量%、不超过75重量%、不超过70重量%、不超过65重量%、不超过60重量%、不超过55重量%、或不超过50重量%。

[0057] 丙烯酸系三嵌段共聚物可具有不小于25kDa,例如不小于30kDa、不小于35kDa、不小于40kDa、不小于45kDa或不小于50kDa的数均分子量 M_n 。丙烯酸系三嵌段共聚物可具有不大于150kDa,例如不大于140kDa、不大于130kDa、不大于120kDa、不大于110kDa或不大于100kDa的 M_n 。因此,在一些情况下,丙烯酸系三嵌段共聚物的 M_n 可为25kDa至150kDa,例如30kDa至140kDa、35kDa至140kDa、35kDa至130kDa、40kDa至130kDa、40kDa至120kDa,或45kDa至120kDa。丙烯酸系三嵌段共聚物的多分散指数PDI通常为1.5或更小,例如1.3或更小、1.2或更小,或1.1或更小,然而除非另外指明,否则并非必须如此。因此,丙烯酸系三嵌段共聚物的重均分子量 M_w 可为不小于25kDa,例如不小于30kDa、不小于35kDa、不小于40kDa、不小于50kDa,或不小于55kDa。丙烯酸系三嵌段共聚物可具有不大于160kDa,例如不大于150kDa、不大于140kDa、不大于130kDa、不大于120kDa或不大于110kDa的 M_w 。丙烯酸系三嵌段共聚物的 M_w 的示例性范围可为25kDa至160kDa,例如30kDa至150kDa、35kDa至150kDa、40kDa至140kDa、40kDa至130kDa、40kDa至120kDa、50kDa至140kDa、50kDa至130kDa、50kDa至120kDa、55kDa至120kDa,或50kDa至110kDa。

[0058] 丙烯酸系两嵌段共聚物可包含特定量的A嵌段和B嵌段。例如,丙烯酸系两嵌段共聚物可具有5重量%至30重量%的A嵌段含量。在一些情况下,丙烯酸系两嵌段共聚物的A嵌段含量可为不小于5重量%、不小于10重量%、不小于15重量%、不小于20重量%,或不小于25重量%。在一些情况下,丙烯酸系两嵌段共聚物的A嵌段含量可为不大于30重量%、不大于25重量%、不大于20重量%、不大于15重量%,或不大于超过10重量%。

[0059] 丙烯酸系两嵌段共聚物的B嵌段含量可为70重量%至95重量%。在一些情况下,丙烯酸系两嵌段共聚物的B嵌段含量可为不小于70重量%、不小于75重量%、不小于80重量%、不小于85重量%,或不小于90重量%。在一些情况下,丙烯酸系两嵌段共聚物的B嵌段含量可为不大于95重量%、不大于90重量%、不大于85重量%、不大于80重量%、不大于75重量%,或不大于70重量%。

[0060] 丙烯酸系两嵌段共聚物可具有特定的数均分子量 M_n ,即不小于25kDa、不小于35kDa、不小于40kDa、不小于45kDa或不小于50kDa。丙烯酸系两嵌段共聚物的 M_n 可为不大于100kDa、不大于85kDa、不大于80kDa、不大于75kDa、不大于70kDa、不大于65kDa或不大于60kDa。丙烯酸系两嵌段共聚物的 M_n 的示例性范围包括但不限于25kDa至100kDa,诸如25kDa至90kDa、25kDa至80kDa、25kDa至70kDa、25kDa至60kDa、35kDa至90kDa、35kDa至80kDa、30kDa至70kDa、35kDa至60kDa、40kDa至90kDa、40kDa至80kDa、40kDa至70kDa,或40kDa至60kDa。丙烯酸系两嵌段共聚物的多分散指数通常为1.5或更小,诸如1.3或更小、1.2或更小,或1.1或更小,然而除非另外指明,否则并非必须如此。因此,丙烯酸系两嵌段的数均分子量 M_w 可为不小于30kDa、不小于35kDa,或不小于40kDa。类似地,丙烯酸系两嵌段的 M_w 可为

不大于125kDa、不大于100kDa、不大于90kDa,或不大于80kDa。丙烯酸系两嵌段的 M_w 的示例性范围可为30kDa至125kDa、30kDa至100kDa、30kDa至90kDa、30kDa至80kDa、40kDa至125kDa、40kDa至100kDa,或40kDa至90kDa。

[0061] 丙烯酸系两嵌段共聚物、丙烯酸系三嵌段共聚物或丙烯酸系两嵌段共聚物和丙烯酸系三嵌段共聚物两者的A嵌段可为硬嵌段,因为它们可具有比B嵌段更大的刚度。因此,A嵌段可具有比B嵌段高的玻璃化转变温度。A嵌段可为热塑性的,并且可向粘合剂提供结构强度、内聚强度或两者。

[0062] 丙烯酸系两嵌段共聚物、丙烯酸系三嵌段共聚物或丙烯酸系两嵌段共聚物和丙烯酸系三嵌段共聚物两者的B嵌段可为软嵌段,因为它们可具有比A嵌段更大的弹性。因此,B嵌段可具有比A嵌段低的玻璃化转变温度。B嵌段可为弹性体。

[0063] 虽然各种聚合物类型可用作A嵌段和B嵌段,但在许多情况下,A嵌段为聚(甲基丙烯酸酯)诸如聚(甲基丙烯酸烷基酯),B嵌段为聚(丙烯酸酯)诸如聚(丙烯酸烷基酯)。

[0064] 各种嵌段中的一者或多者可均聚物。例如,丙烯酸系两嵌段共聚物的A嵌段可为均聚物。另外,丙烯酸系三嵌段共聚物的其中一个A嵌段可为均聚物,或者丙烯酸系三嵌段共聚物的全部两个A嵌段可为均聚的。另外,丙烯酸系两嵌段共聚物、丙烯酸系三嵌段共聚物或丙烯酸系两嵌段共聚物和丙烯酸系三嵌段共聚物两者的B嵌段可为均聚物。

[0065] 各种聚合物嵌段可独立地用作丙烯酸系两嵌段共聚物、丙烯酸系三嵌段共聚物或丙烯酸系两嵌段共聚物和丙烯酸系三嵌段共聚物两者中的A嵌段,以提供具有至少50℃的玻璃化转变温度的刚性A嵌段。在许多情况下,此类A嵌段包含一种或多种聚((甲基)丙烯酸烷基酯)、聚((甲基)丙烯酸芳基酯)和聚((甲基)丙烯酸芳烷基酯)。最常见的情况是,使用一种或多种聚((甲基)丙烯酸烷基酯)。聚((甲基)丙烯酸烷基酯)中的烷基基团可为产生具有必需的玻璃化转变温度的A嵌段的任何合适的烷基基团,诸如甲基、乙基、异丙基、叔丁基、仲丁基、异丁基、环己基、异冰片基和3,3,5-三甲基环己基。在一些情况下,可使用 C_1 至 C_3 烷基。在一些情况下,(甲基)丙烯酸酯为甲基丙烯酸酯。典型的甲基丙烯酸酯包括聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚(乙基丙烯酸甲酯)、聚(甲基丙烯酸正丙酯)、聚(甲基丙烯酸异丙酯)、聚(甲基丙烯酸正丁酯)、聚(甲基丙烯酸仲丁酯)、聚(甲基丙烯酸异丁酯)、聚(甲基丙烯酸叔丁酯)、聚(甲基丙烯酸异冰片酯)、聚(甲基丙烯酸正己酯)、聚(甲基丙烯酸环己酯)、聚(甲基丙烯酸2-乙基己酯)、聚(甲基丙烯酸正辛酯)、聚((甲基)丙烯酸异冰片酯)和聚(甲基丙烯酸3,3,5-三甲基环己酯)。聚(甲基丙烯酸甲酯)是最常见的,但不需要特定的聚合物,只要A嵌段具有必需的玻璃化转变温度即可。

[0066] 换句话讲,每个A嵌段可由任何合适的单体或单体混合物制备,前提条件是所得嵌段具有至少50℃的玻璃化转变温度。用于形成每个A嵌段的单体通常选自甲基丙烯酸烷基酯(例如,具有含1至10个碳原子或1至6个碳原子的烷基基团的那些)、甲基丙烯酸芳基酯(例如,具有5或6个碳原子的芳基)或甲基丙烯酸芳烷基酯(例如,具有含7至12个碳原子或7至10个碳原子的芳烷基基团的那些)。示例单体包括但不限于甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸仲丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸环己基酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸正辛酯和甲基丙烯酸3,3,5-三甲基环己酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸苯酯和甲基丙烯酸苄酯。在许多实施方案中,用于形成每个A嵌段的单体为甲基丙烯酸甲酯。

[0067] 在一些实施方案中,A嵌段可由单体混合物形成,该单体混合物包含甲基丙烯酸烷基酯和至多20重量%的一种或多种另外的丙烯酸系单体,诸如(甲基)丙烯酸酰胺、(甲基)丙烯酸或羟基取代的(甲基)丙烯酸烷基酯。在此类情况下,A嵌段通常为无规共聚物,该无规共聚物包含随机分布在整个A嵌段中的至多20重量%、至多10重量%、至多5重量%或至多1重量%的一种或多种另外的丙烯酸系单体。例如,A嵌段可包含80重量%至99重量%的甲基丙烯酸烷基酯和1重量%至20重量%的另外的丙烯酸系单体,或90重量%至99重量%的甲基丙烯酸烷基酯和1重量%至10重量%的另外的丙烯酸系单体。这些一种或多种另外的单体通常具有极性,并且可被添加到一个或多个A嵌段中以调整A嵌段的玻璃化转变温度和内聚强度。

[0068] 各种A嵌段可以相同或不同。因此,丙烯酸系三嵌段共聚物中的两个A嵌段可以彼此相同或不同。另外,丙烯酸系三嵌段共聚物中的两个A嵌段中的每个可以与丙烯酸系两嵌段共聚物中的A嵌段彼此相同或不同。丙烯酸系三嵌段共聚物中的两个A嵌段通常是相同的。另外,丙烯酸系两嵌段共聚物中的A嵌段通常与丙烯酸系三嵌段共聚物中的A嵌段是相同的,然而除非另外指明,否则并非必须如此。当丙烯酸系三嵌段共聚物中的两个A嵌段彼此相同或与丙烯酸系两嵌段共聚物中的A嵌段相同时,各种A嵌段之间的相容性可以最大化。

[0069] 任一个A嵌段的玻璃化转变温度为至少50℃,然而,也可为至少60℃、至少80℃、至少100℃、至少120℃或更高。此外,A嵌段的玻璃化转变温度通常为不大于200℃、不大于190℃,或不大于180℃。A嵌段的玻璃化转变温度的示例性范围包括50℃至200℃、60℃至200℃、80℃至200℃、80℃至180℃,或100℃至180℃。

[0070] 各种聚合物可独立地用作B嵌段,以提供具有不大于20℃的玻璃化转变温度的柔性嵌段。通常,此类聚合物包含一种或多种聚((甲基)丙烯酸烷基酯)、聚((甲基)丙烯酸芳基酯)、聚((甲基)丙烯酸芳烷基酯)或聚((甲基)丙烯酸)。在许多实施方案中,B嵌段为聚((甲基)丙烯酸烷基酯)。具体地讲,B嵌段通常为聚(丙烯酸烷基酯)。(甲基)丙烯酸烷基酯的烷基基团可为产生具有必需的玻璃化转变温度的B嵌段的任何合适的烷基基团。在一些情况下,烷基可为一种或多种C₂至C₂₀烷基,例如一种或多种C₂至C₁₆烷基、一种或多种C₄至C₁₂烷基、一种或多种C₄至C₉烷基,或一种或多种C₄至C₈烷基。典型的示例包括正丁基、丙基(包括其任何异构体)、己基(包括其任何异构体)、辛基(即C₈烷基,包括其任何异构体)或壬基(即C₉烷基,包括其任何异构体)中的一种或多种。尽管可使用任何辛基异构体,但异辛基(即,1-甲基庚基)、2-辛基和2-乙基己基是常见的。也可使用双环[2.2.2]辛基。尽管可使用任何壬基异构体,但异壬基是常见的。因此,B嵌段通常为聚(丙烯酸正丁酯)、聚(丙烯酸仲丁酯)、聚(丙烯酸异丁酯)、聚(丙烯酸正丙酯)、聚(丙烯酸异丙酯)、聚(丙烯酸1-甲基庚酯)、聚(丙烯酸2-乙基己酯)、聚(丙烯酸异辛酯)、聚(丙烯酸2-辛酯)、聚(丙烯酸异壬酯)或聚(丙烯酸双环[2.2.2]辛酯)。聚(丙烯酸正丁酯)是常见的。

[0071] 换句话讲,B嵌段可由任何合适的单体或单体混合物制备,前提条件是所得嵌段具有不超过20℃的玻璃化转变温度。示例丙烯酸烷基酯包括但不限于丙烯酸正丁酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸2-乙氧基乙酯、甲基丙烯酸2-乙氧基乙酯、丙烯酸异戊酯、丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸正己酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸异癸酯、甲基丙烯酸异癸酯、丙烯酸异壬基酯、丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸异十三烷基酯、丙烯酸月桂酯、

丙烯酸2-甲基丁酯、丙烯酸4-甲基-2-戊酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸2-辛酯、丙烯酸异壬酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸4-甲基庚酯和双环[2.2.2]辛基丙烯酸酯。可使用一些甲基丙烯酸酯,诸如甲基丙烯酸异辛酯、甲基丙烯酸正辛酯和甲基丙烯酸月桂酯。在许多实施方案中,用于形成B嵌段的单体为丙烯酸正丁酯。

[0072] 与A嵌段类似,B嵌段可由另外的单体诸如上述极性单体制备。例如,B嵌段可由包含80重量%至99重量%的丙烯酸烷基酯和1重量%至20重量%的另外的丙烯酸系单体,或90重量%至99重量%的丙烯酸烷基酯和1重量%至10重量%的另外的丙烯酸系单体的单体混合物制备。

[0073] 虽然丙烯酸系三嵌段共聚物和丙烯酸系两嵌段共聚物中的B嵌段可选自相同组的聚合单体,但各种B嵌段可以相同或不同。因此,丙烯酸系两嵌段共聚物的B嵌段可以与丙烯酸系三嵌段共聚物的B嵌段相同或不同。在许多情况下,丙烯酸系两嵌段共聚物的B嵌段与丙烯酸系三嵌段共聚物的B嵌段相同。使用与丙烯酸系三嵌段共聚物的B嵌段相同的丙烯酸系两嵌段共聚物的B嵌段可最大化各种B嵌段的相容性。

[0074] B嵌段的玻璃化转变温度为不超过20℃,然而,其也可为不超过10℃、不超过5℃、不超过0℃、不超过-10℃、不超过-20℃、不超过-30℃、不超过-40℃、不超过-50℃,或不超过-75℃。B嵌段的玻璃化转变温度的示例性范围包括-20℃至20℃、-20℃至10℃、-50℃至0℃和-50℃至10℃。

[0075] 丙烯酸系三嵌段共聚物和丙烯酸系两嵌段共聚物可通过任何合适的技术合成。合适的技术可包括阴离子聚合、自由基聚合、基团转移聚合和开环聚合。聚合可为“活性”或“受控/活性”聚合,这种聚合具有产生有严格规定的嵌段共聚物结构的优点。具体示例包括原子转移自由基聚合(ATRP)和可逆加成断裂链转移聚合(RAFT)。

[0076] 活性聚合技术可导致比使用非活性或伪活性聚合技术(诸如,使用引发转移终止剂的聚合反应)制备的嵌段更立构规整的嵌段结构。立构规整度可通过高度间同立构或全同立构的结构来证实,并且可得到良好受控的嵌段结构。此类结构可影响嵌段的玻璃化转变温度。例如,使用活性聚合技术合成的间同立构聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)可具有比使用非活性聚合技术合成的相似无规PMMA高出20℃至25℃的玻璃化转变温度。因此,嵌段共聚物的各种嵌段的玻璃化转变温度可取决于嵌段共聚物的立构规整度以及嵌段共聚物的单体含量。立构规整度可例如使用核磁共振波谱法来检测。具有大于约75%的立构规整度的结构可通常使用诸如上文所述的活性或受控/活性聚合技术获得。对于丙烯酸系三嵌段共聚物或丙烯酸系两嵌段共聚物中的任意A嵌段或B嵌段,只要各种A嵌段和B嵌段具有必需的玻璃化转变温度,就不需要特定程度的立构规整度或立构规整性。

[0077] 活性聚合也可在嵌段之间提供具有急剧过渡的嵌段共聚物。具有A嵌段和B嵌段的嵌段共聚物可在包含A单体和B单体的混合物的A嵌段和B嵌段的边界上具有区域。当使用活性聚合技术时,此类区域的尺寸可最小化或甚至消除,导致从A嵌段到B嵌段或从B嵌段到A嵌段具有更急剧的过渡。这在希望A嵌段和B嵌段相分离时可能是有利的,因为混合A单体单元和B单体单元的区域可与A嵌段和B嵌段相容,从而减少相分离。另一方面,具有混合A单体单元和B单体单元的最小区域的急剧过渡可促进相分离。

[0078] 当使用活性聚合技术形成嵌段时,可使单体在惰性稀释剂存在下与引发剂接触。惰性稀释剂可有利于热传递以及引发剂与单体的混合。通常,惰性稀释剂是在聚合条件下

不发生化学反应的一种或多种分子。尽管可使用任何合适的惰性稀释剂,但通常选择饱和烃、芳香烃、醚、酯、酮,以及它们的组合。示例性惰性稀释剂包括但不限于:饱和脂族和脂环族烃,诸如己烷、辛烷、环己烷等;芳香烃,诸如苯、甲苯和二甲苯;脂族和环醚,诸如二甲醚、二乙醚、四氢呋喃等;酯,诸如乙酸乙酯、乙酸丁酯等;以及酮,诸如丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮等。

[0079] 使用活性阴离子聚合技术制备嵌段共聚物时,简化的结构A-M可表示活性A嵌段,其中M为通常选自I族金属诸如Li、Na或K的引发剂片段。A嵌段可为包含(甲基)丙烯酸酯单体诸如甲基丙烯酸烷基酯(例如,(甲基)丙烯酸甲酯)的第一单体组合物的聚合产物。可将包括用于形成B嵌段的单体的第二单体组合物添加到A-M中,导致形成活性两嵌段结构A-B-M。例如通过骤冷添加第一单体组合物的另一个电荷以及随后消除活性阴离子位点可导致形成三嵌段结构A-B-A。另选地,活性两嵌段A-B-M结构可使用双官能或多官能偶联剂进行偶联以形成三嵌段结构A-B-A共聚物。

[0080] 可使用任何本领域已知的用于活性阴离子聚合反应的引发剂。典型的引发剂包括碱金属烃,诸如有机单锂化合物,例如包括乙基锂、正丙基锂、异丙基锂、正丁基锂、仲丁基锂、叔辛基锂、正癸基锂、苯基锂、2-萘基锂、4-丁基苯基锂、4-苯基丁基锂、环己基锂等等。此类引发剂可称为单官能引发剂,因为引发剂的每个分子产生一个阴离子。单官能引发剂在制备活性A嵌段或活性B嵌段中可能有用。对于(甲基)丙烯酸酯的活性阴离子聚合,可通过加入一种或多种络合配体诸如氯化锂、冠醚或乙氧基锂中的一者或多者来缓和阴离子的反应性。

[0081] 活性阴离子聚合中的引发剂通常逐滴加入单体中,直至通常与引发剂的阴离子相关的特征性颜色存留。初步的逐滴添加可能破坏与引发剂反应的污染物,从而对聚合反应提供更好的控制。然后,可加入计算量的引发剂以产生所需分子量的聚合物。任何特定分子量的聚合物所需的引发剂量的计算方式可为:使用已知量的单体,并假设引发剂的每个分子将产生单个聚合物链,所有链将具有相等的长度。这种假设对于许多活性阴离子聚合而言相当准确。

[0082] 使用活性自由基聚合技术制备嵌段共聚物时,可使用一种或多种自由基引发剂。可用于活性自由基聚合的自由基引发剂以及此类聚合的过程是已知的;具体实施方式可见于国际专利申请公布W0 97/18247 (Matyjaszewski等人)和W0 98/01478 (Le等人)以及Handbook of Radical Polymerization(《自由基聚合手册》,Matyjaszewski等人)。

[0083] 所用的聚合温度取决于所聚合的单体和所用的聚合技术类型。在许多情况下,聚合的适当反应温度范围为-100℃至200℃。对于活性阴离子聚合反应,适当的温度通常为-80℃至20℃。对于活性自由基聚合反应,适当的反应温度为20℃至150℃。

[0084] 聚合反应可在受控的条件下进行,以便排除可能破坏引发剂、活性自由基或活性阴离子的物质。通常,聚合反应在惰性气氛(诸如氮气、氩气、氦气或它们的组合)中进行,但并不是在所有情况下要求如此。当反应为活性阴离子聚合时,可使用无水条件。

[0085] 粘合剂组合物可包含两嵌段共聚物对三嵌段共聚物的特定重量比。例如,取决于具体应用,丙烯酸系两嵌段共聚物对丙烯酸系三嵌段共聚物的比率可为65:35至80:20、70:30至90:10、70:30至80:20、75:25至90:10,或75:25至80:20。

[0086] 相对于丙烯酸系两嵌段共聚物和丙烯酸系三嵌段共聚物的总重量,丙烯酸系两嵌

段共聚物和丙烯酸系三嵌段共聚物的相对量还可表示为丙烯酸系两嵌段共聚物、丙烯酸系三嵌段共聚物或两者的重量百分比。以这种方式表示,相对于丙烯酸系两嵌段共聚物的总重量,丙烯酸系两嵌段共聚物的量可为65重量%或更大、70重量%或更大、80重量%或更大,或85重量%或更大。在一些情况下,相对于丙烯酸系两嵌段共聚物和丙烯酸系三嵌段共聚物的总重量,丙烯酸系两嵌段共聚物的量可为不超过90重量%、不超过85重量%、不超过80重量%、不超过75重量%,或不超过70重量%。同样地,相对于丙烯酸系两嵌段共聚物和丙烯酸系三嵌段共聚物的总重量,丙烯酸系三嵌段共聚物的量可为10重量%或更大、15重量%或更大、20重量%或更大、25重量%或更大,或30重量%或更大。相对于丙烯酸系两嵌段共聚物和丙烯酸系三嵌段共聚物的总重量,丙烯酸系三嵌段共聚物的量也可可为不超过35重量%、不超过30重量%、不超过25重量%、不超过20重量%,或不超过15重量%。

[0087] 粘合剂组合物通常不含化学交联剂。尽管如此,仍可能发生一些共价或化学交联,在用辐射尤其是电离辐射、 γ 辐射或电子束辐射来处理粘合剂组合物的情况下尤其如此。取决于粘合剂组合物的预期用途,此类处理可能是期望的或甚至是必需的,例如作为杀菌过程的一部分。

[0088] 各种A嵌段和B嵌段的化学特性与那些嵌段的玻璃化转变温度关联。部分地因为A嵌段和B嵌段具有不同的玻璃化转变温度,A嵌段可具有与B嵌段的溶解度参数大不相同的溶解度参数,由此使得A嵌段相从B嵌段相分离。这种相分离可致使粘合剂组合物在适用温度下特别是在从环境温度至约150°C的温度下具有多相形态。因此,粘合剂组合物可在较软的B嵌段域的基质中具有不同区域的较硬的A嵌段域,A嵌段域可为纳米级或几十纳米级尺寸的纳米域。具有最大连续性的较软的B嵌段域的基质可通过选择与丙烯酸系两嵌段共聚物的B嵌段高度相容的丙烯酸系三嵌段共聚物的B嵌段来实现。因此,丙烯酸系三嵌段共聚物的B嵌段通常被选择为具有与丙烯酸系三嵌段共聚物的B嵌段相同的化学特性。

[0089] 根据丙烯酸系两嵌段共聚物和丙烯酸系三嵌段共聚物中A嵌段和B嵌段的相对量以及丙烯酸系两嵌段共聚物对丙烯酸系三嵌段共聚物的比率,相分离域可具有不同的形态。多相形态可产生物理交联,由此丙烯酸系两嵌段共聚物的A嵌段与丙烯酸系三嵌段共聚物的A嵌段缔合,并且丙烯酸系两嵌段共聚物的B嵌段与丙烯酸系三嵌段共聚物的B嵌段缔合。这种物理交联与化学交联不同,物理交联通过非共价相互作用而不是通过形成共价化学键来形成交联。可通过选择丙烯酸系三嵌段共聚物的A嵌段(其彼此以及与丙烯酸系两嵌段共聚物的A嵌段均高度相容)来最大化物理交联的程度或强度。因此,丙烯酸系三嵌段共聚物的A嵌段通常被选择为彼此具有相同的化学特性,并且通常被选择为具有与丙烯酸系两嵌段共聚物的A嵌段相同的化学特性。

[0090] 除了与丙烯酸系三嵌段共聚物和丙烯酸系两嵌段共聚物的各种A嵌段和B嵌段的化学特性相关之外,粘合剂组合物的物理交联程度和最终特性还可取决于丙烯酸系三嵌段共聚物和丙烯酸系两嵌段共聚物的各种A嵌段和B嵌段的相对重量。较硬的A嵌段的纳米域可造成粘合剂组合物的物理交联。具体地讲,丙烯酸系三嵌段共聚物的两个A嵌段可充当丙烯酸系两嵌段共聚物的物理交联剂。大量的物理交联可与粘合剂组合物增大的内聚强度相关。因此,增加丙烯酸系三嵌段共聚物、丙烯酸系两嵌段共聚物或丙烯酸系三嵌段共聚物和丙烯酸系两嵌段共聚物两者的A嵌段含量往往会增大粘合剂组合物的内聚强度。增加丙烯酸系三嵌段共聚物的含量往往具有相同的效果。因此,具有低于本文所述的丙烯酸系三

嵌段共聚物或丙烯酸系两嵌段共聚物的A嵌段含量(或相反地,具有高于本文所述的丙烯酸系两嵌段共聚物或丙烯酸系三嵌段共聚物的B嵌段含量)的粘合剂组合物可能具有不足以可移除干净(低残留量)的内聚强度。

[0091] 由粘合剂组合物中的B嵌段形成的基质可造成粘合剂组合物具有粘性。因此,具有低于本文所述的丙烯酸系三嵌段共聚物、丙烯酸系两嵌段共聚物或两者的B嵌段含量(或相反地,具有高于本文所述的丙烯酸系三嵌段共聚物、丙烯酸系两嵌段共聚物或两者的A嵌段含量)的粘合剂组合物可能对于适当地粘附到基材具有不足的粘性。当丙烯酸系三嵌段共聚物的量高于本文所述的量时,可能出现相同的结果,因为增大物理交联的量往往也会降低粘性。

[0092] 当丙烯酸系两嵌段共聚物或丙烯酸系三嵌段共聚物中A嵌段和B嵌段的重量比不在指定范围内时,或当丙烯酸系两嵌段共聚物对丙烯酸系三嵌段共聚物的重量比不在指定范围内时,粘合剂组合物可能不具有期望特性。例如,如果丙烯酸系两嵌段共聚物对丙烯酸系三嵌段共聚物的重量比大于90:10,组合物往往不能从粘附物完全提起,并且可能在粘附物上留下不可接受量的残留。这对于某些应用可能是有问题的,例如当粘附物是皮肤或另一生物表面时。如果丙烯酸系两嵌段共聚物对丙烯酸系三嵌段共聚物的重量比小于65:35,则粘合剂组合物往往过于坚硬,并且往往对于许多应用具有不足的粘性。

[0093] 粘合剂组合物可具有低剪切。当通过粘合剂组合物的方式将0.5英寸×0.5英寸的条带粘附到不锈钢并且将250克砝码附接到该条带上时,低剪切可被定量地定义为例如在不锈钢上具有特定的保持时间。在此类情况下,可接受的定量剪切可通过保持时间进行测量,即粘合剂在失效之前支撑250克质量的时间。在此类测试下可接受的保持时间可为不超过3,000分钟、不超过2,500分钟、不超过2,000分钟、不超过1,500分钟、不超过1,000分钟、不超过750分钟、不超过600分钟、不超过500分钟、不超过400分钟、不超过300分钟、不超过250分钟、不超过200分钟、不超过150分钟,或不超过100分钟。可接受的保持时间也可至少1分钟、至少2分钟、至少5分钟、至少10分钟、至少15分钟、至少30分钟、至少45分钟、至少60分钟、至少90分钟、至少120分钟、至少180分钟、至少200分钟、至少240分钟、至少300分钟、或至少350分钟。低剪切也可定性定义。例如,当使用粘合剂将制品固定到粘附物时,可用手轻松地去除制品。

[0094] 粘合剂组合物还可包含至少一种增塑剂、至少一种增粘剂和至少一种填料中的一者或更多者。增塑剂可包括邻苯二甲酸酯、己二酸酯、磷酸酯、柠檬酸酯、糖衍生物、聚(乙二醇)和聚(乙二醇)官能化的有机分子。示例性增塑剂包括但不限于邻苯二甲酸酯、己二酸二(2-乙基己基)酯、己二酸二甲酯、己二酸单甲酯、己二酸二氧基酯、癸二酸二丁酯、马来酸二丁酯、马来酸二异丁酯、苯甲酸酯、对苯二甲酸酯、1,2-环己烷二羧酸二异壬酯、环氧化植物油、烷基磺酸苯基酯、N-乙基甲苯磺酰胺、N-(2-羟丙基)苯磺酰胺、N-正丁基苯磺酰胺、乙酸异丁酸蔗糖酯、磷酸三甲苯酯、磷酸三丁酯、三乙二醇二己酸酯、四乙二醇二庚酸酯、柠檬酸三乙酯、乙酰柠檬酸三乙酯、柠檬酸三丁酯、乙酰柠檬酸三丁酯、柠檬酸三辛酯、乙酰柠檬酸三辛酯、柠檬酸三己酯、乙酰柠檬酸三己酯、丁酰柠檬酸三己酯、柠檬酸三甲酯、蔗糖醋酸异丁酸酯和乙酰化单酸甘油酯。

[0095] 增粘剂可包括松香、烃树脂、萜烯和MQ硅酸盐树脂。示例性增粘剂可包括松香、松香衍生物、萜烯、改性萜烯、C5脂族树脂、C9芳族树脂、C5/C9脂族/芳族树脂、氢化烃树脂、萜

烯酚树脂、聚(α -甲基苯乙烯) (AMS) 树脂、聚(苯乙烯)树脂(也称为“纯单体树脂”)、(α -甲基苯乙烯)和苯乙烯树脂的共聚物,以及酚改性的AMS树脂和MQ硅酸盐树脂中的一者或多者。一些合适的增粘剂能够以商品名KRISTALEX 1120、3100、5140和PLASTOLYN 240、290从伊士曼化学公司(Eastman Chemical Company)获得,以商品名YS RESIN SX 100从日本广岛市的安原化工有限公司(Yasuhara Chemical Co.,Ltd.,Hiroshima,Japan)获得,以商品名NORSOLENE W-100从美国德克萨斯州休斯顿的道达尔石化和精炼公司的克雷威利分部(Cray Valley Division of Total Petrochemicals and Refining,Inc.,Houston,TX,USA)获得,以商品名SYLVARES 520、525、540、SA85、SA100、SA120、SA140、TP115P从美国佛罗里达州杰克逊维尔的亚利桑那化学公司(Arizona Chemical Inc.Jacksonville,FL,USA)获得,以及以商品名PICCOPLASTIC A5烃树脂从美国田纳西州金斯波特的伊士曼化工公司(Eastman Chemical Company,Kingsport,TN,USA)获得。

[0096] 填料可包括任何适当的惰性无机粒子。示例性填料包括氧化铝三水合物、滑石、陶瓷、岩石、煤、磨砂玻璃、玻璃珠、颗粒塑料、非催化金属、砂、二氧化硅、碳酸钙和碳酸镁中的一者或多者。

[0097] 增塑剂、增粘剂和填料(如果组合物中包含有的话)的总量可为粘合剂组合物的至多45重量%,例如粘合剂组合物的至多40重量%、粘合剂组合物的至多35重量%、粘合剂组合物的至多30重量%、粘合剂组合物的至多25重量%、粘合剂组合物的至多20重量%、粘合剂组合物的至多15重量%、粘合剂组合物的至多10重量%、粘合剂组合物的至多5重量%、粘合剂组合物的至多2重量%,或粘合剂组合物的至多1重量%。如果存在的话,增塑剂、增粘剂和填料的总量可为不小于0.001重量%、不小于0.005重量%、不小于0.01重量%、不小于0.05重量%、不小于0.1重量%、不小于0.5重量%、不小于1重量%、不小于1.5重量%或不小于2重量%的粘合剂组合物。

[0098] 因此,示例性粘合剂组合物的组分的量的范围可为从包含90%丙烯酸系两嵌段共聚物、10%丙烯酸系三嵌段共聚物和不含增粘剂、增塑剂或填料到包含42.25%丙烯酸系三嵌段共聚物,22.75%丙烯酸系两嵌段共聚物和45%的增粘剂、增塑剂和填料的组合。

[0099] 粘合剂制品可包括基材和粘合剂组合物,诸如本文公开的粘合剂组合物。粘合剂被设置为与基材相邻的粘合剂层。粘合剂层可与基材接触或通过另一层诸如底漆层或粘合增进层与基材分离。基材可为用于粘合剂制品的任何合适的基材,例如聚合物基材、织物基材诸如织造织物基材或非织造织物基材、纤维素型基材等。典型的基材可包括聚氨酯基材、聚乙烯基材、聚酯基材、纤维素基材、聚酰胺基材和聚(对苯二甲酸乙二醇酯)基材中的一种或多种。粘合剂制品还可包含一种或多种局部施用的药物活性剂。示例性局部施用的药物活性剂包括抗微生物剂、抗真菌剂、抗炎剂(包括但不限于甾族抗炎剂和非甾族抗炎药(NSAID))、维生素、有益油、保湿剂等。具体的局部施用药物活性剂包括碘、聚维酮碘、银、水杨酸或其盐、乙酰水杨酸或其盐、氯己定诸如葡糖酸氯己定、磺胺醋酰胺及其盐、红霉素、新霉素、多粘菌素、杆菌肽、瑞他莫林、莫匹罗星、庆大霉素、甲磺灭脓、利多卡因、四环素、苯甲酸、环吡酮胺、十一烯酸链烷醇酰胺、联苯苄唑、克霉唑、益康唑、酮康唑、咪康唑、噻康唑、特比萘芬、托西拉酯、托萘酯、百里酚、磺基乙酰胺、杏仁油、摩洛哥坚果油、鳄梨油、亚麻芥油、椰子油、荷荷巴油、玫瑰油、芝麻油、乳木果油、大麻籽油、澳洲坚果油、羊毛脂、维生素诸如维生素A、维生素A棕榈酸酯、维生素B3、维生素C和生育酚及其酯,如 α -生育酚和 α -生育酚乙

酸酯。基于两嵌段共聚物和三嵌段共聚物的总重量计,此类局部施用的药物活性剂可以任何合适的量使用,诸如至多20重量%、至多15重量%、至多10重量%、至多5重量%、至多2重量%、或至多1重量%。

[0100] 包含本文所述粘合剂组合物的粘合剂制品可用于例如医疗、兽医、药物或外科手术中。例如,可将粘合剂制品放置在伤口上以治疗伤口。粘合剂制品还可放置在至少部分地插入受检者体内例如进入受检者内腔的导管、静脉内针或动脉内针的上方,以便稳定导管、静脉内针或动脉内针。粘合剂组合物还可用于将医疗装置固定在受检者身上或体内。

[0101] 包含本文所述粘合剂组合物的粘合剂制品可在适当的时间段内提供较小或最小的掀边。适用的时间段可为例如不超过两周、不超过十二天、不超过十天、不超过一周、不超过五天、不超过三天,或不超过两天。适用的时间段也可为一天或更长、两天或更长、三天或更长、五天或更长,或一周或更长。示例性适用的时间段包括两周、十二天、十天、一周、五天、三天、两天或一天。当粘合剂制品用作伤口敷料,用于稳定导管、静脉内针或动脉内针,或用于附连医疗装置时,较小或最小的掀边尤其有用。

[0102] 示例性实施方案

[0103] 在不脱离本公开实质和范围的前提下,可对本公开的示例性实施方案进行各种修改和更改。因此,应当理解,下文所述的具体实施方案并非旨在限制。

[0104] 实施方案1:一种粘合剂组合物,所述粘合剂组合物包含:

[0105] (a) 丙烯酸系三嵌段共聚物A-B-A,所述丙烯酸系三嵌段共聚物A-B-A包含20重量%至55重量%的A嵌段和45重量%至80重量%的B嵌段;以及

[0106] (b) 丙烯酸系两嵌段共聚物A-B,所述丙烯酸系两嵌段共聚物A-B包含5重量%至30重量%的A嵌段和70重量%至95重量%的B嵌段,其中

[0107] 每个A嵌段独立地为具有至少50℃的玻璃化转变温度的聚合物嵌段;

[0108] 每个A嵌段独立地包含至少一种聚(甲基)丙烯酸酯;

[0109] 每个B嵌段独立地为具有不大于20℃的玻璃化转变温度的聚合物嵌段;

[0110] 每个B嵌段独立地包含至少一种聚(甲基)丙烯酸酯;并且

[0111] 丙烯酸系两嵌段共聚物对丙烯酸系三嵌段共聚物的重量比为65:35至90:10。

[0112] 实施方案2:根据实施方案1所述的粘合剂组合物,其中丙烯酸系两嵌段共聚物A嵌段为均聚物。

[0113] 实施方案3:根据前述实施方案中任一项所述的粘合剂组合物,其中丙烯酸系两嵌段共聚物A嵌段包含聚((甲基)丙烯酸烷基酯)。

[0114] 实施方案4:根据实施方案3所述的粘合剂组合物,其中(甲基)丙烯酸烷基酯具有C₁至C₃烷基。

[0115] 实施方案5:根据实施方案4所述的粘合剂组合物,其中烷基为甲基。

[0116] 实施方案6:根据前述实施方案中任一项所述的粘合剂组合物,其中丙烯酸系两嵌段共聚物A嵌段包含聚(甲基丙烯酸烷基酯)。

[0117] 实施方案7:根据实施方案6所述的粘合剂组合物,其中聚(甲基丙烯酸烷基酯)为聚(甲基丙烯酸甲酯)。

[0118] 实施方案8:根据前述实施方案中任一项所述的粘合剂组合物,其中丙烯酸系两嵌段共聚物B嵌段为均聚物。

[0119] 实施方案9:根据前述实施方案中任一项所述的粘合剂组合物,其中丙烯酸系两嵌段共聚物B嵌段包含聚((甲基)丙烯酸烷基酯)。

[0120] 实施方案10:根据实施方案9所述的粘合剂组合物,其中(甲基)丙烯酸烷基酯具有C₂至C₁₆烷基。

[0121] 实施方案11:根据实施方案10所述的粘合剂组合物,其中C₂至C₁₆烷基为C₄至C₁₂烷基。

[0122] 实施方案12:根据实施方案11所述的粘合剂组合物,其中C₄至C₁₂烷基为C₄至C₈烷基。

[0123] 实施方案13:根据实施方案12所述的粘合剂组合物,其中C₄至C₈烷基为正丁基。

[0124] 实施方案14:根据实施方案12所述的粘合剂组合物,其中C₄至C₈烷基为2-乙基己基。

[0125] 实施方案15:根据实施方案12所述的粘合剂组合物,其中C₄至C₈烷基为异辛基。

[0126] 实施方案16:根据前述实施方案中任一项所述的粘合剂组合物,其中丙烯酸系两嵌段共聚物B嵌段包含聚(丙烯酸烷基酯)。

[0127] 实施方案17:根据实施方案16所述的粘合剂组合物,其中聚(丙烯酸烷基酯)为聚(丙烯酸正丁酯)。

[0128] 实施方案18:根据实施方案16所述的粘合剂组合物,其中聚(丙烯酸烷基酯)为聚(丙烯酸异辛酯)、聚(丙烯酸2-辛酯)或聚(丙烯酸异壬基酯)。

[0129] 实施方案19:根据实施方案16所述的粘合剂组合物,其中聚(丙烯酸烷基酯)为聚(丙烯酸-2-乙基己酯)。

[0130] 实施方案20:根据前述实施方案中任一项所述的粘合剂组合物,其中丙烯酸系三嵌段共聚物A嵌段中的至少一种为均聚物。

[0131] 实施方案21:根据前述实施方案中任一项所述的粘合剂组合物,其中丙烯酸系三嵌段共聚物A嵌段中的两者为均聚物。

[0132] 实施方案22:根据前述实施方案中任一项所述的粘合剂组合物,其中至少一种丙烯酸系三嵌段共聚物A嵌段包含聚((甲基)丙烯酸烷基酯)。

[0133] 实施方案23:根据实施方案22所述的粘合剂组合物,其中丙烯酸系三嵌段共聚物A嵌段两者均包含聚((甲基)丙烯酸烷基酯)。

[0134] 实施方案24:根据实施方案22-23中任一项所述的粘合剂组合物,其中(甲基)丙烯酸烷基酯具有C₁至C₃烷基。

[0135] 实施方案25:根据实施方案24所述的粘合剂组合物,其中烷基为甲基。

[0136] 实施方案26:根据前述实施方案中任一项所述的粘合剂组合物,其中丙烯酸系三嵌段共聚物A嵌段中的两者包含聚(甲基丙烯酸烷基酯)。

[0137] 实施方案27:根据实施方案26所述的粘合剂组合物,其中聚(甲基丙烯酸烷基酯)为聚(甲基丙烯酸甲酯)。

[0138] 实施方案28:根据前述实施方案中任一项所述的粘合剂组合物,其中丙烯酸系三嵌段共聚物B嵌段包含聚((甲基)丙烯酸烷基酯)。

[0139] 实施方案29:根据实施方案28所述的粘合剂组合物,其中(甲基)丙烯酸烷基酯具有C₂至C₁₆烷基。

[0140] 实施方案30:根据实施方案29所述的粘合剂组合物,其中C₂至C₁₆烷基为C₄至C₁₂烷基。

[0141] 实施方案31:根据实施方案30所述的粘合剂组合物,其中C₄至C₁₂烷基为C₄至C₉烷基或C₄至C₈烷基。

[0142] 实施方案32:根据实施方案31所述的粘合剂组合物,其中C₄至C₈烷基为正丁基。

[0143] 实施方案33:根据实施方案31所述的粘合剂组合物,其中C₄至C₈烷基为丙烯酸-2-乙基己酯。

[0144] 实施方案34:根据实施方案31所述的粘合剂组合物,其中C₄至C₉烷基为丙烯酸异辛酯、或丙烯酸异壬基酯、或丙烯酸2-辛酯。

[0145] 实施方案35:根据前述实施方案中任一项所述的粘合剂组合物,其中丙烯酸系三嵌段共聚物B嵌段包含聚((甲基)丙烯酸烷基酯)。

[0146] 实施方案36:根据实施方案35所述的粘合剂组合物,其中聚((甲基)丙烯酸烷基酯)为聚(丙烯酸正丁酯)。

[0147] 实施方案37:根据实施方案35所述的粘合剂组合物,其中聚(丙烯酸烷基酯)为聚(丙烯酸异辛酯)、聚(丙烯酸2-辛酯)或聚(丙烯酸异壬基酯)。

[0148] 实施方案38:根据实施方案35所述的粘合剂组合物,其中聚(丙烯酸烷基酯)为聚(丙烯酸-2-乙基己酯)。

[0149] 实施方案39:根据前述实施方案中任一项所述的粘合剂组合物,其中粘合剂组合物不包含化学交联剂。

[0150] 实施方案40:根据前述实施方案中任一项所述的粘合剂组合物,其中丙烯酸系两嵌段对丙烯酸系三嵌段的重量比为65:35至80:20。

[0151] 实施方案41:根据实施方案1-39中任一项所述的粘合剂组合物,其中丙烯酸系两嵌段对丙烯酸系三嵌段的重量比为70:30至90:10。

[0152] 实施方案42:根据实施方案1-39中任一项所述的粘合剂组合物,其中丙烯酸系两嵌段对丙烯酸系三嵌段的重量比为70:30至80:20。

[0153] 实施方案43:根据实施方案1-39中任一项所述的粘合剂组合物,其中丙烯酸系两嵌段对丙烯酸系三嵌段的重量比为75:25至90:10。

[0154] 实施方案44:根据实施方案1-39中任一项所述的粘合剂组合物,其中丙烯酸系两嵌段对丙烯酸系三嵌段的重量比为75:25至80:20。

[0155] 实施方案45:根据实施方案1-39中任一项所述的粘合剂组合物,其中相对于丙烯酸系两嵌段和丙烯酸系三嵌段的总重量,丙烯酸系两嵌段共聚物的量为65重量%或更大。

[0156] 实施方案46:根据实施方案1-39中任一项所述的粘合剂组合物,其中相对于丙烯酸系两嵌段和丙烯酸系三嵌段的总重量,丙烯酸系两嵌段共聚物的量为70重量%或更大。

[0157] 实施方案47:根据实施方案1-39中任一项所述的粘合剂组合物,其中相对于丙烯酸系两嵌段和丙烯酸系三嵌段的总重量,丙烯酸系两嵌段共聚物的量为80重量%或更大。

[0158] 实施方案48:根据实施方案1-39中任一项所述的粘合剂组合物,其中相对于丙烯酸系两嵌段和丙烯酸系三嵌段的总重量,丙烯酸系两嵌段共聚物的量为85重量%或更大。

[0159] 实施方案49:根据实施方案1-39或45-48中任一项所述的粘合剂组合物,其中相对于丙烯酸系两嵌段和丙烯酸系三嵌段的总重量,丙烯酸系两嵌段的量不大于90重量%。

[0160] 实施方案50:根据实施方案49所述的粘合剂组合物,其中相对于丙烯酸系两嵌段和丙烯酸系三嵌段的总重量,丙烯酸系两嵌段的量不大于85重量%。

[0161] 实施方案51:根据实施方案50所述的粘合剂组合物,其中相对于丙烯酸系两嵌段和丙烯酸系三嵌段的总重量,丙烯酸系两嵌段的量不大于80重量%。

[0162] 实施方案52:根据实施方案51所述的粘合剂组合物,其中相对于丙烯酸系两嵌段和丙烯酸系三嵌段的总重量,丙烯酸系两嵌段的量不大于75重量%。

[0163] 实施方案53:根据实施方案52所述的粘合剂组合物,其中相对于丙烯酸系两嵌段和丙烯酸系三嵌段的总重量,丙烯酸系两嵌段的量不大于70重量%。

[0164] 实施方案54:根据实施方案1-39或45-52中任一项所述的粘合剂组合物,其中相对于丙烯酸系两嵌段和丙烯酸系三嵌段的总重量,丙烯酸系三嵌段的量为15重量%、20重量%或更大。

[0165] 实施方案55:根据实施方案53所述的粘合剂组合物,其中相对于丙烯酸系两嵌段和丙烯酸系三嵌段的总重量,丙烯酸系三嵌段的量为25重量%或更大。

[0166] 实施方案56:根据前述实施方案中任一项所述的粘合剂组合物,其中相对于丙烯酸系两嵌段和丙烯酸系三嵌段的总重量,丙烯酸系三嵌段的量不大于30重量%。

[0167] 实施方案57:根据实施方案56所述的粘合剂组合物,其中相对于丙烯酸系两嵌段和丙烯酸系三嵌段的总重量,丙烯酸系三嵌段的量不大于25重量%。

[0168] 实施方案58:根据实施方案57所述的粘合剂组合物,其中相对于丙烯酸系两嵌段和丙烯酸系三嵌段的总重量,丙烯酸系三嵌段的量不大于20重量%。

[0169] 实施方案59:根据实施方案58所述的粘合剂组合物,其中相对于丙烯酸系两嵌段和丙烯酸系三嵌段的总重量,丙烯酸系三嵌段的量不大于15重量%。

[0170] 实施方案60:根据前述实施方案中任一项所述的粘合剂组合物,还包含一种或多种添加剂。

[0171] 实施方案61:根据实施方案60所述的粘合剂组合物,其中一种或多种添加剂中的至少一者与至少一种A聚合物嵌段、至少一种B聚合物嵌段或至少一种A聚合物嵌段和至少一种B聚合物嵌段相容。

[0172] 实施方案62:根据前述实施方案中任一项所述的粘合剂组合物,还包含至少一种增塑剂、至少一种增粘剂和至少一种填料中的一者或多者。

[0173] 实施方案63:根据前述实施方案中任一项所述的粘合剂组合物,还包含至少一种增塑剂。

[0174] 实施方案64:根据实施方案63所述的粘合剂组合物,其中至少一种增塑剂包括邻苯二甲酸酯、己二酸酯、磷酸酯、柠檬酸酯、糖衍生物、聚(乙二醇)和聚(乙二醇)官能化的有机分子中的一种或多种。

[0175] 实施方案65:根据实施方案63-64中任一项所述的粘合剂组合物,其中至少一种增塑剂包括邻苯二甲酸酯、己二酸二(2-乙基己基)酯、己二酸二甲酯、己二酸单甲酯、己二酸二氧基酯、癸二酸二丁酯、马来酸二丁酯、马来酸二异丁酯、苯甲酸酯、对苯二甲酸酯、1,2-环己烷二羧酸二异壬酯、环氧化植物油、烷基磺酸苯基酯、N-乙基甲苯磺酰胺、N-(2-羟丙基)苯磺酰胺、N-正丁基苯磺酰胺、乙酸异丁酸蔗糖酯、磷酸三甲苯酯、磷酸三丁酯、三乙二醇二己酸酯、四乙二醇二庚酸酯、柠檬酸三乙酯、乙酰柠檬酸三乙酯、柠檬酸三丁酯、乙酰柠

柠檬酸三丁酯、柠檬酸三辛酯、乙酰柠檬酸三辛酯、柠檬酸三己酯、乙酰柠檬酸三己酯、丁酰柠檬酸三己酯、柠檬酸三甲酯和乙酰化单酸甘油酯中的一者或多者。

[0176] 实施方案66:根据前述实施方案中任一项所述的粘合剂组合物,还包含至少一种增粘剂。

[0177] 实施方案67:根据实施方案66所述的粘合剂组合物,其中至少一种增粘剂包含松香、松香衍生物、松香酯、萜烯、改性萜烯、C5脂族树脂、C9芳族树脂、C5/C9脂族/芳族树脂、氢化烃树脂、萜烯酚树脂、聚(α -甲基苯乙烯)(AMS)树脂、聚(苯乙烯)树脂(也称为“纯单体树脂”)、(α -甲基苯乙烯)和苯乙烯树脂的共聚物,以及酚改性的AMS树脂和MQ硅酸盐树脂中的一者或多者。

[0178] 实施方案68:根据前述实施方案中任一项所述的粘合剂组合物,还包含至少一种填料。

[0179] 实施方案69:根据实施方案68所述的粘合剂组合物,其中至少一种填料包含至少一种惰性无机粒子和一种或多种惰性聚合物粒子。

[0180] 实施方案70:根据实施方案68-69中任一项所述的粘合剂组合物,其中至少一种填料包含氧化铝三水合物、滑石、陶瓷、岩石、煤、磨玻璃、玻璃珠、颗粒塑料、非催化金属、砂、二氧化硅、碳酸钙和碳酸镁中的一者或多者。

[0181] 实施方案71:根据实施方案62-70中任一项所述的粘合剂组合物,其中至少一种增塑剂、至少一种增粘剂和至少一种填料中的一者或多者以大于0.001重量%但不大于30重量%的粘合剂组合物的量存在。

[0182] 实施方案72:一种制品,所述制品包括:

[0183] 基材;和

[0184] 根据前述实施方案中任一项所述的邻近基材设置的粘合剂组合物。

[0185] 实施方案73:根据实施方案72所述的制品,其中基材包含聚氨酯。

[0186] 实施方案74:根据实施方案73所述的制品,其中基材包含聚(对苯二甲酸乙二酯)。

[0187] 实施方案75:一种伤口敷料,所述伤口敷料包含根据实施方案1-71中任一项所述的粘合剂,或根据实施方案72-74中任一项所述的制品,其适于附着到皮肤上。

[0188] 实施方案76:根据实施方案1-71中任一项所述的粘合剂或根据实施方案72-74中任一项所述的制品或根据实施方案75所述的伤口敷料,其还包含一种或多种局部施用的药物活性剂。

[0189] 实施方案77:一种治疗伤口的的方法,所述方法包括将根据实施方案1-71中任一项所述的粘合剂或根据实施方案72-74中任一项所述的制品或根据实施方案75所述的伤口敷料施用于伤口。

[0190] 实施方案78:一种稳定导管的方法,所述方法包括:

[0191] 将根据实施方案1-71中任一项所述的粘合剂或根据实施方案72-74中任一项所述的制品或根据实施方案75所述的伤口敷料施用到导管上方,其中导管被至少部分地插入患者体内。

[0192] 实施方案79:一种稳定静脉内针或动脉内针的方法,所述方法包括:

[0193] 将根据实施方案1-71中任一项所述的粘合剂或根据实施方案72-74中任一项所述的制品或根据实施方案75所述的伤口敷料施用到静脉内针或动脉内针上方,其中静脉内针

或动脉内针被至少部分地插入患者体内。

[0194] 实施方案80:一种附连医疗装置的方法,所述方法包括:

[0195] 将医疗装置与根据实施方案1-71中任一项所述的粘合剂或根据实施方案72-74中任一项所述的制品或根据实施方案75所述的伤口敷料接触;以及

[0196] 将医疗装置附连到受检者。

[0197] 实施例

[0198] 除非另外指明,否则实施例中使用的所有份数、百分数、比率等均按重量计。

[0199] 材料

[0200]

缩写	说明和来源
LA2330	丙烯酸系三嵌段共聚物 A-B-A, 其中 A 为聚(甲基丙烯酸甲酯) (“PMMA”), B 为聚(丙烯酸正丁酯) (“PBA”), 具有 24 重量%的 PMMA, 数均分子量为 97.5kDa, 重均分子量为 105.3kDa, 通过凝胶渗透色谱法进行测定。可以商品名 “KURARITY LA2330” 购自德克萨斯州休斯顿的可乐丽美国公司(Kuraray America Inc., Houston, TX)
LA4285	丙烯酸系三嵌段共聚物 A-B-A (其中 A 为 PMMA, B 为 PBA), 具有 51 重量%的 PMMA, 数均分子量为 48kDa, 重均分子量为 57kDa, 通过凝胶渗透色谱法进行测定。可以商品名 “KURARITY LA4285” 购自德克萨斯州休斯顿的可乐丽美国公司(Kuraray America Inc., Houston, TX)
LA2140	丙烯酸系三嵌段共聚物 A-B-A (其中 A 为 PMMA, B 为 PBA), 具有 24 重量%的 PMMA, 数均分子量为 60kDa, 重均分子量为 66kDa, 通过凝胶渗透色谱法进行测定。可以商品名 “KURARITY LA2140” 购自德克萨斯州休斯顿的可乐丽美国公司(Kuraray America Inc., Houston, TX)
LA1114	丙烯酸系三嵌段共聚物 A-B-A (其中 A 为 PMMA, B 为 PBA), 具有 7 重量%的 PMMA, 数均分子量为 50kDa, 重均分子量为 60kDa, 通过凝胶渗透色谱法进行测定。可以商品名 “KURARITY LA1114” 购自德克萨斯州休斯顿的可乐丽美国公司(Kuraray America Inc., Houston, TX)

[0201]

甲苯	甲苯, 可购自宾夕法尼亚州森特瓦利的艾万拓公司(Avantor Performance Materials, Inc., Center Valley, PA)
YS RESIN SX100	纯苯乙烯增粘树脂, 可以商品名“YS RESIN SX100”购自日本广岛的安原化工有限公司(Yasuhara Chemical, Hiroshima, JP)
SYLVALITE RE80HP	松香酯增粘剂, 可以商品名“SYLVALITE RE80HP”购自美国佛罗里达州杰克逊维尔的亚利桑那化学公司(Arizona Chemical, Jacksonville, FL)
SAIB	蔗糖乙酸异丁酸酯增塑剂, 可购自美国田纳西州金斯波特的伊士曼化工公司(Eastman Chemical Company, Kingsport, TN, USA)
ESTANE 58309	热塑性聚氨酯弹性体粒料, 可以商品名“ESTANE 58309”购自俄亥俄州克利夫兰的路博润先进材料公司(Lubrizol Advanced Materials, Inc., Cleveland, Ohio)
3SAB PRIMED PET FILM	50 微米厚的涂底漆的聚酯膜, 可以商品名“3SAB PRIMED PET FILM”购自南卡罗莱纳州格里尔的三菱聚酯膜公司(Mitsubishi Polyester Film, Greer, SC)

[0202] 样本制备方法:涂覆胶带(实施例和比较例)

[0203] 将丙烯酸系嵌段共聚物共混物与用于特定实验的任何增粘剂和其它添加剂组合。将嵌段共聚物(和增粘剂或其它添加剂,如果包括的话)以下表1至表6中指定的量组合。将所得组合物溶解在甲苯中以形成50重量%的固体溶液,然后用刀片将这些溶液涂覆在硅化纸材剥离衬件上。将涂层在70℃的烘箱中干燥10分钟。经干燥的粘合剂层的最终厚度标称地为38微米。

[0204] 将50微米的聚对苯二甲酸乙二酯膜(即,3SAB PRIMED PET FILM)层合到经干燥的粘合剂层,以制备用于180°剥离粘附力测试(见下文)和剪切强度测试(见下文)的层合样本。

[0205] 将制备用于180°剥离粘附力测试的干燥粘合剂层合到20微米厚的聚氨酯膜上,以制备用于皮肤粘附力测试(见下文)的层合样本。将ESTANE58309(俄亥俄州威克里夫的路博润公司(Lubrizol, Wickliffe, OH))挤压涂布到用于支撑的聚合物涂覆的纸材载体上,以制备聚氨酯膜。

[0206] 在测试之前,将样本条带在恒定温度(25℃)和湿度室(50%相对湿度)中调理至少24小时。

[0207] 测试方法[0208] 180°剥离粘附力测试

[0209] 180°剥离粘附力测试类似于ASTM D3330方法E中所述的测试方法。将粘合剂涂层层合到3SAB PRIMED PET FILM,如上文样本制备方法中所述。从层合样本上切下1英寸(约2.5cm)宽的条带。依次使用试剂级正庚烷、甲基乙基酮和干净的无绒吸水薄纸清洁不锈钢测试基板。除去剥离衬件,然后使用4.5磅(约2kg)的辊将条带辊压到不锈钢钢板上。在使用IMASS 2000滑动/剥离测试仪(可得自俄亥俄州斯特朗威尔的仪器有限公司(Instrumentors Inc., Strongville, OH))以每分钟12英寸(约30cm)的速率进行剥离之前,使样本保压1分钟。对于每种粘合剂组合物,测试两个样本条带,所报告的剥离粘附力值为两个样本条带中每一个的剥离粘附力值的平均值。

[0210] 剪切强度测试

[0211] 剪切强度测试类似于ASTM D3654方法A中所述的测试方法。将粘合剂涂层层合到3SAB PRIMED PET FILM,如上文样本制备方法中所述。从层合样本上切下0.5英寸(约1.3cm)宽的条带。使用4.5磅(约2kg)辊将带样本辊压到清洁的不锈钢面板上。将钩附接到条带的无支撑端部,然后将附着到面板的样本修剪成0.5英寸(约1.3cm)×0.5英寸(约1.3cm)。在将测试面板放置在测试台上之前,使样本保压1分钟。将250克质量施加到钩上。测量样本失效时间三次,以分钟为单位报告为算术平均值。

[0212] 皮肤粘附力测试

[0213] 将粘合剂涂层层合到20微米厚的聚氨酯膜,该膜由ESTANE 58309制备,如上文制备方法中所述。从层合样本上切下2.5cm×7.5cm的条带。从样本条带去除剥离衬件,然后将露出的粘合剂紧贴健康人类志愿者的远端前臂放置。使用4.5磅(约2kg)的辊压条带。在磨损48小时后记录样本条带掀边的视觉评估。用于对条带掀边进行评分的视觉评估标准如下:

[0214] 条带掀边:

[0215] 0=无样本区域从皮肤掀起

[0216] 1=>1-25%的样本区域从皮肤掀起

[0217] 2=26-50%的样本区域从皮肤掀起

[0218] 3=51-75%的样本区域从皮肤掀起

[0219] 4=76-99%的样本区域从皮肤掀起

[0220] 5=100%样本从皮肤掀起(即,样本脱落)

[0221] 在48小时的保压时间之后,以每分钟约90英寸(约230cm)的剥离速率将样本以180°从皮肤上剥离。使用以下视觉评估标准记录残留的存在:

[0222] 残留:

[0223] 0=样本下方0%的区域残留在皮肤上

[0224] 1=样本下方1-25%的区域残留在皮肤上

[0225] 2=样本下方26-50%的区域残留在皮肤上

[0226] 3=样本下方51-75%的区域残留在皮肤上

[0227] 4=样本下方76-100%的区域残留在皮肤上

[0228] 实施例EX-1至EX-4和比较例CE-1至CE-3的组合物和测试结果汇总于表1中。

[0229] 表1

[0230]

样本	丙烯酸系共聚物，重量比		对钢的粘附力和剪切		皮肤粘附力测试	
	LA2330	LA1114	180°剥离粘附力(g/cm)	剪切强度(最小值)	条带掀边	残留
EX-1	0.3	0.7	127	2126	2	0
EX-2	0.2	0.8	202	463	2	0
EX-3	0.15	0.85	301	258	0	1
EX-4	0.1	0.9	208	15	0	2
CE-1	0.5	0.5	239	4814	5	0
CE-2	0.4	0.6	300	1816	5	0
CE-3	0.05	0.95	286	4	0	4

[0231] 实施例EX-5至EX-13和比较例CE-4至CE-7包括相对于100份丙烯酸系嵌段共聚物的松香酯增粘剂添加剂(以每百份的份数(“pph”)表示),组合物和测试数据汇总于表2中。

[0232] 表2

[0233]

样本	丙烯酸系共聚物，重量比		松香酯增粘剂，pph	对钢的粘附力和剪切		皮肤粘附力测试	
	LA2330	LA1114	SYLVILITE RE80HP	180°剥离粘附力	剪切强度(最小值)	条带掀边	残留

[0234]

				(g/cm)	小值)		
EX-5	0.3	0.7	11.1	246	1094	2	0
EX-6	0.2	0.8	11.1	318	276	0	0
EX-7	0.1	0.90	11.1	227	19	0	2
EX-8	0.3	0.7	25	329	1387	2	0
EX-9	0.2	0.8	25	524	609	1	0
EX-10	0.1	0.90	25	302	22	0	2
EX-11	0.35	0.65	42.9	560	1200	1	0
EX-12	0.21	0.79	42.9	495	500	0	0
EX-13	0.14	0.86	42.9	515	175	0	0
CE-4	0.5	0.5	11.1	185	1199	5	0
CE-5	0.4	0.6	11.1	269	2177	5	0
CE-6	0.5	0.5	25	262	10000	5	0
CE-7	0.4	0.6	25	334	3386	5	0

[0235] 实施例EX-14至EX-21和比较例CE-8至CE-14包括增塑剂添加剂,组合物和测试结果汇总于表3中。

[0236] 表3

[0237]

样本	丙烯酸系共聚物， 重量比		增塑 剂，pph	对钢的粘附力和剪切		皮肤粘附力测 试	
	LA2330	LA1114	SAIB	180°剥离粘 附力(g/cm)	剪切强度 (最小值)	条带掀 边	残留
EX-14	0.3	0.7	11.1	325	211	2	0
EX-15	0.2	0.8	11.1	555	245	0	0
EX-16	0.13	0.87	11.1	631	54	1	1
EX-17	0.1	0.90	11.1	504	7	0	2
EX-18	0.3	0.7	25	633	238	1	0
EX-19	0.2	0.8	25	1010	104	0	0
EX-20	0.1	0.90	25	580	1	0	2
EX-21	0.35	0.65	42.9	652	265	1	0
CE-8	0.4	0.6	11.1	695	2000	3	0
CE-9	0.05	0.95	11.1	256	2	0	4
CE-10	0.5	0.5	25	626	2306	5	0
CE-11	0.4	0.6	25	665	3035	3	0
CE-12	1	0	42.9	338	10000	5	0
CE-13	0.71	0.29	42.9	674	854	5	0
CE-14	0.5	0.5	42.9	681	527	2	0

[0238] 实施例EX-22至EX-26和比较例CE-15至CE-16包括增粘剂树脂添加剂，组合物和测试结果汇总于表4中。

[0239] 表4

[0240]

样本	丙烯酸系共聚物， 重量比		增粘剂树脂， pph	对钢的粘附力和剪切		皮肤粘附力测 试	
	LA2330	LA1114	YS RESIN SX100	180°剥离粘 附力(g/cm)	剪切强度 (最小 值)	条带掀 边	残留
EX-22	0.28	0.72	11.1	688	986	1	0
EX-23	0.22	0.78	11.1	858	416	0	0
EX-24	0.25	0.75	25.0	967	992	0	0
EX-25	0.15	0.85	17.0	911	758	0	0
EX-26	0.1	0.9	17.6	955	275	0	2
CE-15	0.36	0.64	17.6	951	4557	3	0
CE-16	0.47	0.53	17.6	807	6842	5	0

[0241] 实施例EX-27至EX-29的组合物和测试结果汇总于表5中。

[0242] 表5

[0243]

样本	丙烯酸系共聚物，重量比		对钢的粘附力和剪切		皮肤粘附力测试	
	LA4285	LA1114	180°剥离粘附力(g/cm)	剪切强度(最小值)	条带掀边	残留
EX-27	0.20	0.80	171	7	0	0
EX-28	0.15	0.85	144	1	0	1
EX-29	0.1	0.90	157	6	0	1

[0244] 实施例EX-30至EX-33的组合物和测试结果汇总于表6中。

[0245] 表6

[0246]

样本	丙烯酸系共聚物，重量比		对钢的粘附力和剪切		皮肤粘附力测试	
	LA2140	LA1114	180°剥离粘附力(g/cm)	剪切强度(最小值)	条带掀边	残留
EX-30	0.3	0.7	249	1846	1	0
EX-31	0.2	0.8	355	294	1	0
EX-32	0.15	0.85	573	248	0	0
EX-33	0.1	0.9	442	54	0	1

[0247] 如上述各表所示，包含丙烯酸系两嵌段和丙烯酸系三嵌段共聚物的样本具有相对量的本文所述的A嵌段和B嵌段，其中两嵌段共聚物和三嵌段共聚物以本文所述的比率存在，具有优异的剥离和剪切特性。当施用于人类皮肤时，此类聚合物在掀边和残留测试中也具有更好的结果。具体地将，此类样本对于所有这些参数具有可接受的值。通过比较，相对于这些参数中的至少一个，比较例给出不可接受的结果。例如，尽管具有比实施例1高的粘附性，但比较例1具有不可接受的掀边。而且，虽然实施例14具有可接受的低剪切和掀边，但比较例8与实施例14的不同之处仅在于其特征在于丙烯酸两嵌段对三嵌段共聚物的比率略微超出必需范围，具有几乎为实施例8的100倍的剪切以及不可接受的高掀边。因此，具有本文所述的丙烯酸系两嵌段共聚物和丙烯酸系三嵌段共聚物的组合的粘合剂出人意料地在所有这些参数之间实现可接受的平衡。

[0248] 虽然本说明书已经详细描述了具体实施方案以帮助技术人员理解，但本领域的技术人员将容易想到本说明书的各种替代方案、变型和等同形式。因此，应当理解，寻求的保护仅受所附权利要求书限制，而不受具体实施方案限制并且在本文中讨论。