

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
A61L 26/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200610004658.5

[43] 公开日 2006 年 8 月 2 日

[11] 公开号 CN 1810299A

[22] 申请日 2006.1.26

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司
代理人 沙永生

[21] 申请号 200610004658.5

[30] 优先权

[32] 2005. 1. 28 [33] US [31] 60/648,234

[71] 申请人 罗门哈斯公司

地址 美国宾夕法尼亚州

[72] 发明人 R·卡尔波维茨 A·I·纳卡塔尼
K·S·赖斯

权利要求书 2 页 说明书 19 页

[54] 发明名称

用乳液聚合物制备的医用膜和制品

[57] 摘要

可用作医用膜以及包括液体绷带在内的其它相关伤口护理和治疗制品的保护性成膜组合物，由乳液聚合物制成，所述乳液聚合物包括含有至少一种硬乳液聚合物组分和至少一种软乳液聚合物组分的聚合物混合物，该组合物具有所需的动态储能模量以及硬聚合物混合物组分和软聚合物混合物组分的平均 Tg。

1. 一种能够粘着在哺乳动物皮肤和相关底物上的水性成膜组合物，该组合物包含：两种或两种以上聚合物的混合物，该聚合物混合物包含a)10-30重量5%的一种或多种硬聚合物，其Tg大于37℃，平均粒度大于30纳米；b)70-90重量%的一种或多种软聚合物，其Tg小于37℃，平均粒度小于800纳米；在37℃下，聚合物混合物的动态储能模量的范围是， 10^{-1} rad/sec频率下的 5×10^4 - 1×10^8 达因/平方厘米至 10^2 rad/sec频率下的 1×10^6 - 1×10^8 达因/平方厘米。

2. 如权利要求1所述的水性成膜组合物，还包含一种或多种活性剂，该活性剂选自药剂、抗菌剂、化妆剂、皮肤护理剂和它们的组合。
10

3. 如权利要求1所述的水性成膜组合物，还包含一种或多种选自二氧化硅、胶态二氧化硅和类似金属氧化物的无机固体。

4. 一种能够粘着在哺乳动物皮肤上和相关底物上的膜，包括：在哺乳动物皮肤和相关的底物上的两种或两种以上的乳液聚合物的混合物的水性分散体，所述聚合物混合物包含：a) 10-30重量%的一种或多种硬聚合物，其Tg大于37℃，包括但不限于Tg在40-75℃之间，平均粒度大于30纳米；b) 70-90重量%的一种或多种软聚合物，其Tg小于37℃，包括但不限于Tg在0-15℃之间，平均粒度小于800纳米；在37℃下，聚合物混合物的动态储能模量的范围是， 10^{-1} rad/sec频率下的 5×10^4 - 1×10^8 达因/平方厘米至 10^2 rad/sec频率下的 1×10^6 - 1×10^8 达因/平方厘米；(b) 对水性分散体进行干燥，形成能够粘着在哺乳动物皮肤和相关底物区域上的连续膜。
15
20

5. 一种粘着在哺乳动物皮肤和相关底物上的成膜医用制品，该制品包含：a) 10-30重量%的一种或多种硬聚合物，其Tg大于37℃，包括但不限于Tg在40-75℃之间，平均粒度大于30纳米；b) 70-90重量%的一种或多种软聚合物，其Tg小于37℃，包括但不限于Tg在0-15℃之间，平均粒度小于800纳米；在37℃下，聚合物混合物的动态储能模量的范围是， 10^{-1} rad/sec频率下的 5×10^4 - 1×10^8 达因/平方厘米至 10^2 rad/sec频率下的 1×10^6 - 1×10^8 达因/平方厘米；这种成膜医用制品能够透气、透水，具有耐久性和耐洗性。
25

6. 如权利要求5所述的成膜医用制品，还包括液体乳液绷带。

7. 一种医用胶粘剂，包含如权利要求1所述的乳液聚合物混合物。
8. 如权利要求1所述的水性成膜组合物，还包含一种或多种表面活性单体。
9. 如权利要求5所述的成膜医用制品，其特征在于，所述制品还包括绷带。
10. 如权利要求9所述的成膜医用制品，其特征在于，所述绷带还包含一
5 种或多种活性剂。

用乳液聚合物制备的医用膜和制品

5 技术领域

本发明涉及可用作医用膜和用来制造其它医用制品的成膜聚合物。具体来说，本发明涉及由硬乳液聚合物和软乳液聚合物的混合物制备的水性膜，该水性膜可用于制备医用成膜制品，所述医用成膜制品包括但不限于用于覆盖和/或治疗哺乳动物皮肤上的伤口的膜。

10

背景技术

液体绷带是一种医用制品，它通过将液体施涂在受伤的区域、然后使液体干燥形成柔韧的膜，来保护伤口并促使其愈合。目前较新领域的技术人员所用或所知的液体绷带由各种不同的化学体系设计，这些化学体系包括：a)包括一份式体系和两份式体系的氰基丙烯酸酯基聚合物，遗憾的是，该聚合物的应用有限；b)加入了一种或多种溶剂的有机硅聚合物和有机聚合物，所述溶剂会使使用者有刺痛感；c)加入了非刺激性有机硅溶剂或助溶剂的复合聚合物和混合聚合物，然而，所述溶剂或助溶剂使该体系基本没有粘性；d)制成微粒乳状液的聚合物，遗憾的是，其应用有限。常规水基压敏胶粘剂（PSA）用基于丙烯酸的乳液聚合物制备，它具有独特的软链区（soft domain），在粘着性、粘结强度、膜挠性和粘合性方面难以达成适当平衡，通常无法满足皮肤表面和相关基底的需要。另一方面，丙烯酸基乳液聚合物因单体组合物或混合聚合物方面的原因而具有独特的硬区，在粘着性、切变性和粘合性方面难以达成适当平衡，通常无法满足皮肤表面和相关基底的需要。

25 美国专利申请公开第2003/0180341A1介绍了一种聚合物微粒乳状液，这种微粒乳状液用来制备可以局部施涂在哺乳动物皮肤或软组织上的生物相容性亲水性膜，该亲水性膜包含平均粒度为50-750纳米的生物相容性聚合物颗粒（由包括乙酸乙烯酯和衣康酸的烯键式不饱和单体制备）的分散相、其中分散有聚合物的水性连续相、以及由丙烯酸-2-乙基己酯（EHA）和马来酸二辛酯（DOM）
30 组成的能够有效稳定微粒乳化液的共稳定剂。只有一种已揭示的微粒乳状液的例子在低聚合物固体含量下（<25重量%）制备，而且需要具有小于2000厘泊

的溶液粘度。然而，该微粒乳化液需要增加表面活性剂/乳化剂（例如烷基芳基聚醚醇和壬基苯氧基聚（乙烯氧基）醇）、湿润剂和其它添加剂的量，以便稳定该微粒乳状液。另外，一些添加剂是哺乳动物皮肤的敏化剂，其它一些添加剂（疏水物（hrdropobe）和增塑剂）会刺激伤口或对伤口有毒性。另外，已揭示的这个微粒乳状液的例子在制备时需要一些常规乳液聚合物所不需要的专业技术和特定的稳定剂，因此可能并不适于商业应用。另外，所揭示的微粒乳状液的例子可能不是不粘的，而液体绷带之类的医用膜或制品要求是不粘的。因此，需要提供用替代的水性乳液聚合物制备的能够简便地直接施涂在哺乳动物皮肤和相关基底上的医用膜和制品。该聚合物要能够很容易在皮肤或伤口区域上形成保护膜；具有所需的较小粘度、膜挠性以及平衡的粘合性质，使得膜能够粘合在皮肤上和相关的基底上，直至伤口愈合；能够提供有效隔离微生物的屏障；具有耐水性，经久耐洗；能够使空气和水分接触伤口。

发明内容

本发明人发现了一种简单而效果出人意料的胶粘剂组合物（adhesive composition），该组合物包含由至少两种水性乳液聚合物组成的混合物，一种是平均粒度大于30纳米、包括但不限于40-160纳米的硬聚合物，一种是平均粒度小于800纳米、包括但不限于360-480纳米的软聚合物。该胶粘剂组合物直接在哺乳动物皮肤和相关的基底上形成挠性保护膜。以固体为基准计，硬组分和软组分的混和比为5份硬比95份软至60份硬比40份软。对于不符合该原理的丙烯酸类乳液聚合物，包括微粒乳状液，通过改变硬聚合物组分与软聚合物组分之比，可以控制粘着性，使其变得最小。所述液体乳液聚合物的混合物可用作医用膜和制品，包括但不限于用作覆盖皮肤和伤口的保护膜，皮肤和伤口护理用品，液体绷带，以及它们的组合。

由于所述聚合物混合物综合了以下聚合物性质，包括但不限于（例如）膜挠性——即在长期反复变形过程中的抗裂性（例如用巴利TM挠曲测试方法测试），以及能够使制得的聚合物膜具有耐久性和挠性的有效流变性（例如动态存储模量），所以可用该聚合物混合物制备保护膜和其它医用制品。另外，所述聚合物膜的粘着性与现有的商业医用成膜产品相当或更佳，而且本发明的聚合物膜具有足够的透湿率（MVTR），从而在人体使用这些膜时，包括哺乳动物皮肤、粘膜和半粘膜在内的基底不会被浸软。本发明的一个优点是不需要使用有机硅溶剂、有机硅助溶剂或有机硅基聚合物来减小粘着性。不受特定理论

或机理的约束，人们相信在膜形成时，高Tg的硬聚合物颗粒有效地包在Tg较低且体积较大的软聚合物颗粒的间隙中，使其表面的粘着性小于单聚合物乳液丙烯酸体系或没有像本发明那样使颗粒分不同粒度的丙烯酸类混合物，这包括许多目前可在市场上购得的液体绷带，以及结合了复杂聚合物、从而使制备的膜5 具有所需机械性质的液体绷带产品。另外，本发明的聚合物混合物能够提供一种膜，这种膜在长期形变下能够保持挠性，而且还具有耐水性。

因此，本发明提供了一种或多种能够粘着在哺乳动物皮肤和相关底物上的水性成膜组合物，该组合物包含：两种或两种以上聚合物的混合物，该聚合物混合物包含a)10-30重量%的一种或多种硬聚合物，其Tg大于37°C，平均粒度大于30纳米；b)70-90重量%的一种或多种软聚合物，其Tg小于37°C，平均粒度小于800纳米；在37°C下，聚合物混合物的动态储能模量（DSM）的范围是，10⁻¹rad/sec频率下的 5×10^4 - 1×10^8 达因/平方厘米至10²rad/sec频率下的 1×10^6 - 1×10^8 达因/平方厘米。
10

本发明还提供了一种用来形成能够粘着在哺乳动物皮肤上和相关底物上的膜的方法，该方法包括以下步骤：(a) 将两种或两种以上乳液聚合物的混合物的水性分散体施涂在哺乳动物皮肤和相关的底物上，所述聚合物混合物包含：
15 i) 10-30重量%的一种或多种硬聚合物，其Tg大于37°C，包括但不限于Tg在40-75°C之间，平均粒度大于30纳米；ii) 70-90重量%的一种或多种软聚合物，其Tg小于37°C，包括但不限于Tg在0-15°C之间，平均粒度小于800纳米；在37°C下，聚合物混合物的动态储能模量（DSM）的范围是，10⁻¹rad/sec频率下的 5×10^4 - 1×10^8 达因/平方厘米至10²rad/sec频率下的 1×10^6 - 1×10^8 达因/平方厘米；
20 (b) 对水性分散体进行干燥，形成能够粘着在哺乳动物皮肤和相关底物区域上的连续膜。

本发明还提供一种能够粘着在哺乳动物皮肤和相关底物上的液体乳液绷带，该液体乳液绷带包含：a) 10-30重量%的一种或多种硬聚合物，其Tg大于37°C，包括但不限于Tg在40-75°C之间，平均粒度大于30纳米；b) 70-90重量%的一种或多种软聚合物，其Tg小于37°C，包括但不限于Tg在0-15°C之间，平均粒度小于800纳米；在37°C下，聚合物混合物的动态储能模量（DSM）的范围是，10⁻¹rad/sec频率下的 5×10^4 - 1×10^8 达因/平方厘米至10²rad/sec频率下的 1×10^6 - 1×10^8 达因/平方厘米；这种绷带能够透气透水，具有耐久性和耐洗性。
25
30

本发明还提供了一种成膜组合物，用该组合物制备的相应的膜和制品还包含一种或多种活性剂。

本发明还提供了一种水性成膜胶粘剂组合物，该组合物还包含一种或多种烯键式不饱和表面活性剂单体。

具体实施方式

5 在本文中，术语“成膜”表示一种组合物，当该组合物在环境条件（例如20-25°C，相对湿度20-80%）下在完好的皮肤上干燥时，形成连续层，该连续层不会由于组织的简单弯曲而剥落。在本文中，术语“相关底物”表示任何底物，包括但不限于在化学组成上与哺乳动物皮肤相关的敏感组织，包括但不限于粘膜、半粘膜等敏感组织，以及包括用于模拟哺乳动物皮肤的组合物在内的10任何底物。术语“伤口”表示对哺乳动物组织的任何伤害，包括皮肤或粘膜表面之类的膜的断裂，通常还涉及对下面的组织的损伤，造成损伤的原因包括、但不限于外科切割、刺穿、撕裂或烧伤。在本文中，术语“烯键式不饱和表面活性剂单体”表示当加入水中时能够将水的表面张力降至低于72达因/厘米的单体。本发明所用的烯键式不饱和单体的烯键式不饱和基团在本文所述的乳液聚15合条件下发生聚合，结合在形成的水性乳液聚合物（包括聚合物混合物）中，然后用来制备本发明的膜和相关制品。所述水性成膜组合物用一种或多种烯键式不饱和表面活性剂单体制备，由该组合物制造的膜可提供能够粘着在哺乳动物皮肤和相关底物上的替代性保护膜和相关的医用制品。

本发明的水性胶粘剂组合物包含一种或多种硬水性乳液聚合物和软水性20乳液聚合物的混合物。所述一种或多种硬聚合物的Tg大于37°C，包括但不限于Tg在40-75°C之间，平均粒度大于30纳米，包括但不限于粒度为40-160纳米。所述一种或多种软聚合物的Tg小于37°C，包括但不限于Tg在0-15°C之间，平均粒度小于800纳米，包括但不限于平均粒度为360-480纳米。所述一种或多种硬聚合物和软聚合物用至少一种多烯键式或烯键式不饱和单体和至少一种烯键式25不饱和水溶性单体作为聚合单元制得。任选地，该聚合物还包含至少一种烯键式不饱和表面活性剂单体。

在本文中，术语“分散体”表示一种物质的物理状态，该状态包含至少两个分离的相，其中第一相分散在第二相中，第二相为连续介质。在本文中，术语“水性”表示以水性介质的重量计，连续介质中含有50-100重量%的水。

30 根据本发明的一种实施方式，水性胶粘剂组合物包含两种或两种以上聚合

物的混合物，该混合物包含：a) 10-30重量%的一种或多种硬聚合物，其Tg在40-75°C之间，平均粒度大于30纳米；b) 70-90重量%的一种或多种软聚合物，其Tg在0-15°C之间，平均粒度小于800纳米；在37°C下，聚合物混合物的动态储能模量（DSM）的范围是， 10^{-1} rad/sec频率下的 5×10^4 - 1×10^8 达因/平方厘米至5 10^2 rad/sec频率下的 1×10^6 - 1×10^8 达因/平方厘米。该水性丙烯酸类乳液聚合物混合物的组分包括硬乳液聚合物和软乳液聚合物。各组分乳液聚合物包含作为共聚单元的以下物质：一种或多种单烯键式不饱和非离子型（甲基）丙烯酸类单体，该单体包括（甲基）丙烯酸的酯、酰胺和腈，例如（甲基）丙烯酸酯单体，包括丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸-2-乙基己酯（EHA）、丙10 烯酸异辛酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸十八烷酯、丙烯酸羟乙酯（HEA）、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯；脲基甲基丙烯酸酯（urieido (meth) acrylate）；（甲基）丙烯腈和（甲基）丙烯酰胺。在本说明书中，在丙烯酸酯、丙烯腈或丙烯酰胺之类的术语前使用术语“（甲基）”分别表示丙烯酸酯、丙烯腈或丙烯酰胺以及甲基丙烯酸酯、甲基丙烯腈和甲基丙烯酰胺。在本文中，“非离子型单体”说明共聚单体残基在pH=1-14的范围内不显示离子电荷。

可使用许多种单体或单体混合物制备用于本发明水性胶粘剂的混合物的硬乳液聚合物和软乳液聚合物。其它合适的丙烯酸酯单体包括但不限于（例如）丙烯酸丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸仲丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙20 烯酸戊酯、丙烯酸新戊酯、丙烯酸己酯、丙烯酸庚酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸异癸酯、丙烯酸冰片酯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸肉豆蔻酯、丙烯酸十五烷酯等；同样地，其它甲基丙烯酸酯单体包括但不限于甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸异辛酯、甲基丙烯酸癸酯、甲基丙烯酸异癸酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸冰片酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸肉豆蔻酯、甲基丙烯酸十五烷酯、甲基丙烯酸十八烷酯、甲基丙烯酸磷酸乙酯等；也可使用马来酸酯等。

根据本发明的另一种实施方式，可将含胺基（即含胺）的单体——包括含有侧链和具有疏水性的单体在内——有效地用作本发明聚合物混合物的硬组

分、软组分以及硬组分和软组分的组合。胺基可以是季胺（即季铵）基、氧化胺基和/或质子化的叔胺基。

美国专利第5731377号描述了可用于制备本发明所要求的聚合物混合物的示例性硬/软乳液聚合物组分，以及该聚合物的制备方法。根据本发明的一种实施方式，聚合物混合物的硬/软聚合物组分具有制备本发明保护膜和相关制品所需的流变性，使这些膜和制品具有相应的所需机械性质、粘合性、挠性和动态储能模量。根据另一实施方式，乳液聚合物包含具有类似的粒度（约为90纳米）的硬/软乳液聚合物的混合体系。根据独立的实施方式，通过在软组分聚合物中加入更多的硬单体对聚合物混合物进行改性，同时仍然保持有利的挠性膜性质（膜形成后用动态力学分析进行测量）。研究发现，利用粒度上的差别来降低粘着性，可以得到优化的医用膜和相关制品，而没有像本发明那样使用不同粒度的常规乳液聚合物或丙烯酸类乳液聚合物的混合物，由于其内在的低粘着性，在成膜时仍然会吸引颗粒（例如污物、细菌）。

根据本发明的一种实施方式，采用丙烯酸类乳液聚合物技术制备了水性医用成膜组合物，该组合物是至少两种聚合物的混合物，第一种聚合物是硬聚合物，根据差式扫描量热法DSC测得，其Tg为+63℃，该聚合物的组成为27BA/70.5Sty/2MAA/0.5脲基（甲基）丙烯酸酯，其平均粒度为40-160纳米；第二种聚合物组分是软组分，根据DSC测得的Tg为9℃，其组成为60BA/36.5Sty/2.5MAA/1脲基（甲基）丙烯酸酯，其平均粒度为360-480纳米。以固体为基准计，将硬组分和软组分以10份硬比90份软至30份硬比70份软的比例混合，对于不符合该原理的丙烯酸类乳液聚合物，通过改变该比例可控制其粘着性或使其具有最小的粘着性。不需要或不使用有机硅溶剂、有机硅助溶剂或有机硅基聚合物来降低粘着性。相反，不希望被特定理论或机理限制，相信在成膜时高Tg的硬颗粒能够有效地包在较大的软颗粒的间隙中，使其表面的粘着性小于单聚合物乳液丙烯酸类体系或没有像本发明那样采用不同粒度的丙烯酸类混合物，或许多目前可在市场上购得的商业产品（例如粘着性小于CuradTM，与使用非常复杂而精密的方法使粘着性降低的胶粘剂相当）。本发明制得的膜一旦干燥，便具有良好的机械性质，使膜能够保持挠性和耐水性。

一个优点是本发明使用包含单一聚合物体系的水基乳液聚合物的混合物，

这与包含两份式聚合物体系（例如现有技术中所述的氰基丙烯酸酯聚合物）的医用胶粘剂不同。本发明还使用更安全、无刺痛感、用水作介质的成膜聚合物。本发明提供了用于形成具有良好完整性、挠性的膜的成膜聚合物，并利用硬/软粒度差别使其粘着性降至零。本发明聚合物混合物的另一个优点是使用EHA 5 之类的单体调节混合物的流变性，这与现有技术不同，现有技术的聚合物需要共聚单体对其进行稳定。

本发明描述了一种用来制备医用膜的新方法，这种新方法与现有技术有两个不同之处。首先，本发明通过将小而硬的丙烯酸类聚合物与大而软的聚合物混合来控制粘着性。其次，本发明是水包油乳液，该乳液不需要使用有机硅聚合物来覆盖粘性组分以使表面为非粘性。 10

由于使用该液体乳液聚合物（包括聚合物混合物）制备的膜结合了以下因素，所以可将其用作保护膜和相关的伤口护理制品。这些因素包括但不限于（例如）聚合物混合物可配制成用来制备具有以下聚合物性质的膜，这些性质包括但不限于（例如）膜挠性——即在长期反复的变形过程中的抗裂性（例如用巴 15 利TM挠曲测试方法测试），以及能够使制得的聚合物膜具有耐久性和挠性的有效流变性（例如动态储能模量）。另外，膜的粘着性与现有的商业医用产品相等或更佳，而且还具有足够的透湿率（MVTR），因此在人体使用这些膜时，包括哺乳动物皮肤在内的基底不会被浸软。

本发明的医用成膜组合物以及由该组合物制备的膜和制品适用于对皮肤 20 和相关底物（包括粘膜和半粘膜之类的敏感组织）进行局部给药。

根据一种实施方式，所制备的医用组合物是抗菌组合物，具有以下性质：如果其中包含抗菌剂或组合物本身是抗菌的，它将具有较高的杀菌水平；较短的干燥时间；一般能够清楚地观察下面的组织；干燥时对皮肤具有良好的粘合性；干燥时粘着性很小或没有粘着性；能够在一段时间内释放一种或多种抗菌 25 剂之类的活性剂；涂布产物在受到应力时不易剥落，这种应力通常在外科手术中有牵拉作用（retraction）时出现；使涂布产物能够长时间粘合，例如数小时至数天；适用于粘膜组织之类的敏感性组织；可以较为容易地去除，优选不需使用基于有机溶剂的去除剂。另外，可将它们制成压敏胶粘剂（PSA）的形式，例如带、伤口敷料等。

包含至少一种选自活性组分的成膜组合物，以及用该组合物制备的相应的膜和制品具有上述所有特性。它们能够快速杀菌（如果本发明的组合物是抗菌组合物），它们能够干燥形成低粘着性或无粘着性的膜，而这种膜具有良好的粘合性。或者可将聚合物混合物制成PSA的形式。另外，它们对组织温和，能
5 够用水浸湿的织物（例如毛巾或普通纱布）将它们除去。

本发明的成膜组合物以及用该组合物制得的相应的膜和制品很稳定，能够长时间（例如超过7天）处于较高的温度下（例如高于37°C）。最稳定的膜完全没有可觉察的变化，例如膜的颜色变化、浊度变化或出现裂纹。同样地，本发明的成膜组合物以及用该组合物制备的相应的膜和制品在低温下（例如低于
10 37°C）也很稳定，即使是经过反复的冷冻/解冻循环也是如此。

根据一种实施方式，组合物包含活性剂。活性剂包括但不限于一种或多种抗菌剂、药剂、化妆剂、皮肤护理剂和它们的组合。抗菌剂的一个合适的例子是碘或聚烯吡酮-碘之类的碘递体、洗必太、洗必太盐、甘油和丙二醇的脂肪酸单酯、氯苯酚、三氯生、奥替尼啶(octenidine)或其混合物。

本发明的成膜组合物以及用该组合物制备的相应的膜和制品还通常是直接染色的。某些成膜组合物以及由该组合物制备的相应的膜和制品在敏感性组织之类的潮湿环境下是直接染色的，能够比BETADINE™ 10聚烯吡酮-碘溶液
15 (Purdue Frederick, Norwalk, Conn) 之类的杀菌剂保持更长的时间。通过对组合物染色（例如可加入足够浓度的染料或聚烯吡酮-碘之类的有色活性剂，在
20 皮肤上形成很容易看出来的较深的颜色），能够很方便地确定是否为直接染色的成膜组合物以及由该组合物制备的相应的膜和制品。

本发明用成膜组合物制备的干燥的和/或涂布的膜和制品，以及用该组合物制备的相应的膜和制品通常具有挠性和耐久性。也就是说，它们不会像现有技术那样发生断裂或上掀。很显然，该成膜聚合物混合物能够在低粘着性和挠性
25 之间达成微妙的平衡。

可将任意合适的药剂，包括药剂的组合，用于本发明的成膜组合物，以及用该组合物制备的相应的膜和制品中。合适的例子包括局部抗菌剂。

任何合适的化妆剂，包括化妆剂的组合，均可用于本发明的成膜组合物，以及用该组合物制备的相应的膜和制品。合适的例子包括香料、香水、维生素、

UV活性物质、增白剂、视黄醇、 α -羟基酸、抗皱剂、酶、色料、染料、润肤剂、保湿剂、油、香料、天然提取物、有机硅酯以及任何其它合适的化妆剂。

任何合适的皮肤护理剂，包括皮肤护理剂的组合，均可用于本发明的成膜组合物，以及用该组合物制备的相应的膜和制品。合适的例子包括清洁剂、洗

5 涤剂、泡沫、除臭剂、氧化剂、遮光剂和增湿剂（moisurizer）。

本发明包括以下优于现有技术的机械性质：

由本发明的聚合物混合物制备的膜的机械性质中，挠性得到提高，这可通过储能模量的流变性“窗口”和tan Δ 对频率的函数来解释。在实施例中针对这一特征提供了大量的数据。

10 通过耐磨测试试验，用户反馈，包括临床试验和毒性试验在内的所需试验，以及磨耗试验之类的其它机械性质评价，证明本发明的膜的机械性质使其具有耐久性。

与单一聚合物法或具有相近粒度的混合物相比，使用结合了不同粒度的乳液聚合物混合物能够有益地制备具有较低粘着性的膜。可通过两种方法使聚合
15 物的粘着性降低，例如增加聚合物混合物中硬单体与软单体用量之比，或者混入具有小粒度的硬聚合物，优选后一种方法，这是由于后一种方法相对于前一种方法更能有利地保持挠性。流变数据给出了辅助性的证明。当胶粘剂制品被用于使用者时，使用MVTR可以使皮肤不被浸软。根据一种示例性的实施方式，对于0.5-1密耳厚的膜，测得的MVTR的数值约为600克/平方米/24小时。

20 预期官能团对皮肤粘合性有贡献，可以用皮革Satra测试法测定耐水性。

根据本发明独立的实施方式，以聚合物重量为基准计，所述硬水性乳液聚合物组分和软水性乳液聚合物组分还可包含0.25-30重量%作为共聚单元的一种或多种烯键式不饱和表面活性剂单体。该烯键式不饱和表面活性剂单体是表面活性剂，特别适用于乳液聚合反应，通常能够与乳液聚合反应常用的其它烯键式不饱和单体发生共聚，该表面活性剂单体能够自身聚合或与部分聚合的聚合物共聚。

合适的烯键式不饱和表面活性剂单体包括，但不限于（例如）包含至少一种酸和至少一种含氮碱的盐或季氮化合物，其中所述的酸是磺酸、羧酸或磷酸或它们的混合物，所述含氮碱包含至少一个氮原子和至少一个烯键式不饱和部

分。美国专利公开第2003/0149119号描述了其它合适的例子。

其它合适的可聚合表面活性剂单体包括壬基苯氧基丙烯基聚乙氧基化硫酸盐（例如Daiichi有限公司生产的HitenolTM）；烷基烯丙基磺基琥珀酸钠（例如Henkel有限公司生产的TremTM）；二（三环（5.2.1.0 2,6）癸-3-烯-（8或9）5 氧代乙基）磺基琥珀酸铵；和二（三环（5.2.1.0 2,6）癸-3-烯-（8或9）磺基琥珀酸铵。另外，也可将C₆-C₃₀不饱和有机酸的铵盐和金属盐单独使用或与上述表面活性剂结合使用。这些酸的例子为： α -甲基肉桂酸、 α -苯基肉桂酸、油酸、亚麻酸（linoleic acid）（如美国专利第5362832所述）、蓖麻酸(ricinoleic acid)、浮油松香和脂肪酸的不饱和部分、歧化松香酸、大豆油脂肪酸、橄榄油10 脂肪酸、葵花子油脂肪酸、亚麻子油脂肪酸、红花油脂肪酸、山梨聚糖单油酸盐、松香酸、聚氧乙烯山梨醇倍半油酸盐和Empol 1010二聚物酸。其它合适的可聚合表面活性剂单体还包括（例如）马来酸盐衍生物（如美国专利第4246387号所述）和烷基苯酚乙氧基化物的烯丙基衍生物（如日本专利第62-227435号所述）。以单体总量为基准计，表面活性剂的用量通常为0.1-20重量%，包括0.25-6 15 重量%。

以干聚合物重量为基准计，该混合物的硬水性乳液聚合物组分和软水性乳液聚合物组分还包含0.25-10重量%的作为共聚单元的单烯键式不饱和酸单体，例如丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、衣康酸、甲基丙烯酸磺基乙酯、甲基丙烯酸磷酸乙酯（PEM）、富马酸、马来酸、衣康酸一甲酯、富马酸一甲酯、富马酸一丁酯和马来酸酐。优选的是以干聚合物重量为基准计，乳液聚合物包含20 0.3-2.5重量%作为共聚单元的（甲基）丙烯酸。

以干聚合物重量为基准计，聚合物混合物的硬水性乳液聚合物组分和软水性乳液聚合物组分还包含0-49.75重量%作为共聚单元的既不是非离子型单烯键式不饱和（甲基）丙烯酸单体也不是单烯键式不饱和酸单体的任选的单体。25 任选的单体包括（例如）苯乙烯或烷基取代苯乙烯；丁二烯；（甲基）丙烯酸氨基烷基酯、（甲基）丙烯酸N-烷基氨基烷基酯、（甲基）丙烯酸N,N-二烷基氨基烷基酯；乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯或其它乙烯酯；乙烯基单体，例如氯乙烯、偏氯乙烯和N-乙烯基吡咯烷酮；甲基丙烯酸烯丙酯、乙烯基甲酮、乙烯基苯甲酮、邻苯二甲酸二烯丙酯、二甲基丙烯酸-1,3-丁二酯、二丙烯酸-1,6-己二

酯和二乙烯基苯。

当在本发明的方法中将本发明所用的乳液聚合物施涂在底物上时，该聚合物是基本未交联的，但是可能有少量故意或偶然含有的交联。当需要低程度的交联或凝胶浓度时，可以使用低含量的，例如以干聚合物重量为基准计0-5重量5%，包括0.05-1重量%的任选非离子型多烯键式不饱和单体。术语“多烯键式不饱和”表示每分子具有两个或两个以上烯键式不饱和基。合适的多烯键式不饱和单体包括（例如）（甲基）丙烯酸烯丙酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、二（甲基）丙烯酸-1,4-丁二酯、三羟甲基丙烷三（甲基）丙烯酸酯、二乙烯基酮、N,N'-亚甲基二丙烯二酰亚胺、季戊四醇的聚烯丙基醚和聚乙烯基醚，以及它们的混合10合物。

包括乳液聚合物混合物的丙烯酸类乳液聚合物，可以用本领域已知的用于聚合烯键式不饱和单体的各种溶液、悬浮体、反转和乳液聚合技术，以及它们的组合制备。根据一种实施方式，乳液聚合物用自由基引发的水相乳液聚合法制备。这些技术是本领域众所周知的，在美国专利第5731377号中有所描述，
15本文参考引用。

通常以受控速率将需要在乳液聚合过程中聚合的引发剂和单体加入水性介质中，在稳定剂的存在下进行聚合。然而，由于使用了可聚合表面活性剂单体，所以不需要加入稳定剂。

在制备聚合物混合物的水性硬丙烯酸类乳液聚合物组分和水性软丙烯酸类乳液聚合物组分时，采用热引发法。热引发剂在反应温度下以有效的速率提供自由基。在反应过程中将反应温度保持在70-99°C。优选反应温度为75-95°C，更优选80-90°C。根据需要，在反应的一部分阶段或整个反应过程中将反应温度保持在恒定的温度或进行变化。反应通常在2-8的pH值进行。可将单体混合物以净相形式或作为乳液加入水中。在反应期间，可以将单体混合物一次加入或多次加入或连续加入，加入可以是线性的也可以不是，或者是它们的组合。可用的引发剂包括（例如）过硫酸钠、过硫酸钾、过硫酸铵、过硼酸钠以及铵或碱金属的过二硫酸盐。优选过硫酸盐。当热引发剂（在本领域也被称为氧化剂）与还原剂接触，产生少量氧化还原引发的反应，从而增加热引发。合适的还原剂包括（例如）甲醛次硫酸钠，含硫的酸的碱金属盐和铵盐，例如亚硫酸钠、
25

亚硫酸氢盐、硫代硫酸盐、亚硫酸氢盐、硫化物、硫氢化物或连二亚硫酸盐、formadinesulfinic acid、羟基甲磺酸、丙酮亚硫酸氢盐、乙醇胺之类的胺、乙醇酸（glycolic acid）、水合二羟乙酸、抗坏血酸、异抗坏血酸、乳酸、甘油酸、马来酸、2-羟基-2-亚磺乙酸、酒石酸以及上面的酸的盐。可任选地使用铁、铜、
5 锰、银、铂、钒、镍、铬、钯或钴的氧化还原催化金属盐。在任意情况下，在反应中每摩尔热引发剂包含少于0.5摩还原剂、优选少于0.2摩还原剂、更优选包含少于0.1摩还原剂、最优选不含还原剂。以干聚合物重量为基准计，热引发剂的用量为0.3-4.0重量%。根据一种实施方式，以干聚合物重量为基准计，热引发剂的用量为0.05-0.3重量%。

10 其他合适的自由基引发剂包括已知的过氧化物、氢过氧化物、过硫酸盐和偶氮引发剂，例如过氧化氢、过氧化苯甲酰、叔丁基氢过氧化物、叔戊基氢过氧化物、过氧化枯烯、过苯甲酸叔丁酯、二过苯甲酸叔丁酯和甲基乙基酮过氧化物、过硫酸铵、过硫酸钠、过硫酸钾、偶氮二乙丁腈和它们的混合物。引发剂可单独使用——即用于热引发体系，或任选地与还原剂结合使用——即用于
15 氧化还原体系。引发剂的用量优选为每100pbw（每重量的份数）总单体加入量中有约0.01-3pbw。在本文中，术语“总单体加入量”表示在聚合过程中加入水性介质的所有单体。

20 根据本发明优选使用链转移剂。可以通过在乳液聚合过程中加入正十二烷硫醇之类的链转移剂来调节乳液聚合物的重均分子量（M_w），使粘度和粘结强度达到适当的平衡。合适的链转移剂包括但不限于（例如）异丙醇、卤代化合物、正丁硫醇、正戊硫醇、正十二烷硫醇、叔十二烷硫醇、硫代乙醇酸烷基酯、巯基丙酸和巯基链烷酸烷基酯。根据本发明的一种实施方式，对链转移剂并无要求，但是在一些实施方式中，每千克干聚合物重量中链转移剂的用量是0.001-0.05摩尔，包括0.0025-0.05摩尔。优选直链或支链的C₄-C₂₂烷基硫醇，例如正十二烷硫醇和叔十二烷硫醇。可以在大部分或整个反应期间，或在几个限定的反应阶段（例如在往反应釜加料时或还原残余单体时），将一种或多种链转移剂一次或多次加入或连续加入，加入可以是线性的，也可以不是。
25

在制备水性丙烯酸类乳液聚合物时可使用中和剂。在本文中，术语“中和剂”表示能够与酸单体发生酸-碱反应的碱性材料。合适的中和剂包括（例如）

氨、胺、氢氧化钠、碳酸钾和碳酸氢钠。以单烯键式不饱和酸单体的当量为基准计，中和剂的用量为5-75当量%，优选5-50当量%。

本文中的粒度用位于Holtsville, NY的Brookhaven仪器有限公司生产的Brookhaven Model BI-90粒度仪测定，结果表示为“有效直径”。还期望如美国5 专利第5340858号；5350787号；5352720号；4539361号和4456726号所述制备具有两个以上独立的粒度或分布非常宽的多峰粒度乳液聚合物。

在一些实施方式中，所述胶粘剂成膜组合物可包含常规的胶粘剂调节剂，例如增粘剂、乳化剂和湿润剂、交联剂、单体、低聚物、聚合物、溶剂或增塑剂、缓冲剂、中和剂、增稠剂或流变改性剂、抗微生物剂、防沫剂和抗泡剂。10 它们还可任选地包含本领域已知的其它添加剂，例如颜料、填料、固化剂、增粘剂、色料、蜡和抗氧化剂，以及其他常规添加剂。

本发明的水性成膜组合物的固体含量可约为10-80重量%。使用Brookfield粘度计测得的粘度通常为0.05-5帕·秒（50—5000cps）；粘度随着不同的最终用途和施涂方法进行改变。以聚合物的任意水性分散体——包括溶胶和泡沫——的形式，将膜直接施涂在哺乳动物皮肤和相关的物质上。聚合物以常规方法施涂，这些方法包括但不限于手指施涂、刷涂、泵喷涂、气溶胶喷涂。15

可以使用可聚合的烯键式不饱和表面活性单体和合适的单体制备具有所需的气体隔离性或水蒸汽隔离性的水性胶粘剂组合物，所述合适的单体包括但不限于（例如）氯乙烯、偏氯乙烯、乙烯醇、丙烯腈，以及已知当结合在合适的聚合物中时能够提供隔离功能的其它单体。20

在预期应用的条件下能够吸收或保留水蒸汽，而且能够与丙烯酸类聚合物相容的非挥发性化合物，可以用作本发明粘合剂组合物的调湿剂。合适的调湿剂包括但不限于（例如）脲和脲衍生物之类的蛋白质基调湿剂；多羟基化合物，包括聚亚烷基乙二醇、乙氧基化多元醇和丙氧基化多元醇、包括乙氧基化糖和丙氧基化糖的糖类、1,3-丁二醇、1,2,6-己三醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、甘油、分子量约为100-4000克/摩尔的聚乙二醇（例如一缩二乙二醇和三甘醇）、聚（环氧乙烷/环氧丙烷）共聚物、山梨醇、葡萄糖、蔗糖、玉米糖浆、乙氧基化（10-40摩尔的环氧乙烷）甘油、乙氧基化（10-40摩尔的环氧乙烷）葡萄糖、丙氧基化（10-40摩尔的环氧丙烷）葡萄糖、氢化大豆蛋白、可溶性骨胶原，以25

及它们的混合物。

通过以下实施例进一步说明本发明的各个方面。

实施例

5 实施例1A

·20硬//80软聚合物颗粒混合物，根据BI-90技术测得，硬和软聚合物均约为94纳米。（所有的比例均为固体与固体的重量比）

·硬聚合物组成=27BA/70.5Sty/2MAA/0.5脲基甲基丙烯酸酯[硬，粒度约为94纳米]

10 ·软聚合物组成=60BA/36.5Sty/2.5MAA/1脲基甲基丙烯酸酯[软，粒度约为94纳米]

注意：在所示条件下，使该硬/软混合物从表面脱离（debonding）的剥离力（release force）约为450克。这被称为“粘着性”。使探针与样品接触，并进入样品，直至作用力达到500克，接触2秒钟，然后探针以预定的0.2毫米/秒的速率释放，得到膜样品表面对探针的最大作用力。

15 实施例1B

·20硬（42纳米）//80软聚合物（363纳米）的混合物，粒度由BI-90技术测得。

·硬聚合物组成=27BA/70.5Sty/2MAA/0.5脲基甲基丙烯酸酯[硬，粒度约为42纳米]

20 ·软聚合物组成=60BA/36.5Sty/2.5MAA/1脲基甲基丙烯酸酯[软，粒度约为363纳米]

·这些聚合物的总体组成与它们各自的硬/软94纳米聚合物类似物相同。

该硬/软混合物的剥离力即“粘着性”平均约为36克。

25 因为标准偏差排除了数据的重叠，所以这些不同似乎是真实的。因此，这些不同是真实的。

实施例2：

将（42纳米的20硬//363纳米的80软）和（94纳米的20硬//94纳米的80软）进行对比。其它组成方面与前述相同。

在相同的尺度上，可以看到使用小硬//大软法造成的粘着性减小的不同。

实验：将5.0克固体含量为40%和45%的液体水基乳液浇注在内径为5.3厘米的塑料培养皿（普通的）中，并放在水平桌面上使其干燥。记录下初始重量以确定干燥百分率。通常对样品进行空气干燥，最长达一周。在其它情况下，
5 对样品进行空气干燥，然后在烘箱内温热数小时至过夜，在别的情况下对样品进行空气干燥数天，然后在真空烘箱中放置过夜。理论厚度的数量级约为1毫米。

表面粘着性测试

采用Texture技术有限公司的TA XT Plus设备、使用7毫米的不锈钢探针测定粘着性数值的减小。图表显示了该概念（不依照比例）。然后根据前述条件测量当探针离开样品表面时的作用力，从而直接测量膜的表面粘着性。
10

试验采用干燥技术，经常发现样品制备的峰的绝对值有差别，但是如上所述，通过对比用相似方法制备的具有相等粒度和不相等粒度的样品，总是能够观察到粘着性的降低。

15 细节：

如上所述浇注膜并对其进行干燥，在样品表面上的不同位置用至少五个、通常是十个独立的探针测定培养皿内样品的数据。在收集数据之前使体系变暖，并对体系进行校准。在每次测定之间、任意单独的探针测定之前用异丙醇清洗探针，在每次收集独立的数据之前对探针高度进行校准，在进行校准的位置上收集数据。
20

标题：液体绷带专利的三元混合物的制备和粘着性分析

目的：制备三元混合物的整体样品并使用12纳米、25纳米和50纳米的Klebosol测定粘着性。

参照：Q:\MEDAD_2\Liquid Bandage\TA Testing\9_24_04Ternaryblends_

25 TA.xls

除非另外说明，均测试“A”样品，列出重复样品A和B的最终制备重量。

结论：将所有样品的粘着性与参照物相对比。HO69-01是标准的90纳米硬/90纳米软混合物，加入HO1-01作为另外的参照物，这是由于HO1-01是与HO69-01粒度不同的相似物。数据说明，与更大粒度的Klebosol相比，12纳米的

Klebosol的粘着性减小的最多。在各种情况下，0_6854/70_6858/30_Klebosol X二元混合物的粘着性降低。在12纳米和25纳米的体系中，10/70/20三元硬/软比的样品的粘着性降低。对于50纳米体系似乎不是如此。

样品代号	作用力(克)	
	平均值	S.D.
HO1_01B	3.071	1.972
HO69_01	489.475	71.983
HO84_01	282.317	72.355
HO84_02	152.381	43.645
HO84_03	19.12	13.427
HO84_04	678.692	223.586
HO84_05	49.508	31.464
HO84_06	194.018	52.561
HO84_07	583.921	140.061
HO84_08	300.242	93.172
HO84_09	51.674	20.468
HO84_10	837.775	91.922
HO84_11	222.754	72.013
HO84_12	474.351	129.326
HO84_13	742.443	140.845
HO84_14	720.648	113.182
HO84_15	700.576	200.613
HO84_16B	1918.633	331.525
HO84_17	856.147	102.911
HO84_18	1179.713	144.584

通过将乳液汲入 (drawing down) 塑料或聚四氟乙烯培养皿中制备样品。样品在空气中干燥48小时，然后放在干冰上，以便从培养皿上取下形成的膜。在培养皿内将膜翻转倒置，然后再干燥48小时。考虑到可能发生热交联，因此5 不在真空烘箱中对样品进行进一步的干燥。使用者认为这是适当的。

通过使用8毫米平行板固定装置的流变测定机械分光计，在动态频率扫描模式下对所有的样品进行测定。在所有的测试中产生1%的应变 (strain)，采用6.28rad/s的频率，所有的样品都在67°C载入，以确保样品与固定装置具有良好的粘合性。然后将设备冷却至37°C的测试温度，从而在开始测试步骤之前进行平衡，所有的样品都以同样的方式测定两次，每次测定使用新的样品。各样品两次测定的动态储能模量或动态损耗模量以及复数模量的平均值列于下表。误差栏表示数据组的±1标准偏差。

或者用流变机械分光计 (RMS-800) 以动态温度斜线模式测量所有样品的G'、G''和tan δ 随温度的变化。在所有的测试中使用8毫米的平行板结构。平行15 板在100°C间隔开。将装有膜的培养皿放置在干冰上，然后用3/8”的金属冲压机从膜中冲出样品片。然后降低上部固定装置，使上部固定装置挤压着样品片。样品在100°C平衡，直至正交力检测器保持稳定。一旦样品达到平衡，便对间隙进行重新调节，使得样品承受0正交力。然后开始测试步骤。测试施加的频

率为 6.28rad/s 。加热速率为 $2^{\circ}\text{C}/\text{分}$ ，取样频率为每15秒取一个数据点。同时采用自动张力和自动应变选项。自动张力方向为压缩方向，灵敏度设定为8克。试验的初始指令应变是1%，最小和最大转矩极限分别为0.35克·厘米和150克·厘米，自动应变的最大应变为5%，对当前值进行40%的校正。

5 实施例和对比例的动态储能模量数据清楚地说明了本发明的膜的效用。在两个频率上确定了可接受的动态储能模量值的窗口—— 10^1rad/sec 低频G'窗口和 10^2rad/sec 高频窗口，以便更好地用不同粒度混合物证明小而硬的聚合物组分能够降低粘着性。同样，加入增塑剂和其它添加剂将会降低G'，以 5×10^4 至 1×10^8 达因/厘米作为低频率窗口。在聚合物混合物中结合较低Tg的硬而小聚合物颗粒(<50纳米)也会降低G'储能模量。

10 证明确定的流变性窗口的可行性的数据。在窗口参数内或接近窗口参数的材料最适合用作皮肤上的成膜剂，这是由于它们很少产生裂纹或不产生裂纹。

具有低粘着性的材料是具有高G'储能模量的硬膜，会产生裂纹。

15 具有较高粘着性的材料是具有较低G'储能模量值的较软的膜，其挠性更高。

样品	硬/软混和比(以固体重量计)[粒度]	是否符合流变性窗口？	粘着性 ^(a) (克)	巴利挠曲测试结果 ^(b)
A	40:60 [42纳米:401纳米]	在窗口外	0.15	非常硬，在挠曲测试之前在皮革样品上产生裂纹
B	30:70 [42纳米:401纳米]	在窗口外	0.41	在挠曲测试过程中在样品上产生严重的裂纹
C	20:80 [42纳米:401纳米]	在窗口内	2.93	测试后产生细微至中等的裂纹-需要显微镜来观察裂纹
D	15:85 [42纳米:401纳米]	在窗口内	78.04	在样品的中心(挠曲最严重部分)有非常细微的裂纹或没有裂纹-需要用显微镜来观察 ^[c]
E	5:95 [42纳米:401纳米]	在窗口内	309.04	在样品的中心(挠曲最严重部分)有非常细微的裂纹或没有裂纹-需要用显微镜来观察 ^[c]

[c]在一些情况下膜从皮革上分离，看起来似乎产生裂纹但是实际上没有。

数据说明了以下结果：随着二元混合物中硬聚合物的比例的增大，粘着性(如上所述测得)降低，储能模量G'增大，巴利挠曲测试产生更多的裂纹。

巴利挠曲测试(或被称为涂布皮革的挠曲耐久性)如下所述：

20 在干或湿条件下的挠曲耐久性基于国际皮革化学联合会的IUF20法，用巴利挠曲仪(Bally SchuhFabriken AG, Schoenenwerd, Switzerland)测定。对干的(或湿的)皮革样品(65毫米×40毫米)进行挠曲，通常在20000和100000

次挠曲后测定其破损程度。每种样品都进行两次平行试验。我们通过肉眼或10-100X倍放大的显微镜聚焦观察样品挠曲最严重的区域，记录下100000次挠曲后涂布皮革样品的条件和外观。损坏的程度取决于聚合物的韧性和挠性，但是对皮革本身的粘合性也会对其造成影响。皮革的种类也会是一个影响因素。

5 通常将具有最光滑的磨光的全颗粒皮革（full grain leather）用于这些研究。通常手工涂布聚合物涂层，用涂料棒将其展开成恒定的涂层重量，但是向皮革中的浸润会使不同样品的膜厚度有所差异。我们预计，如果在此测试中产生非常细微的裂纹或不产生裂纹，说明该聚合物在皮肤上，特别是在拇指和食指之间的手掌区域这样的特别需要挠性的身体部位上，具有良好的耐久性。我们得到了10 主观穿着测试和良好的巴利挠曲结果的正向关联。

本发明聚合物膜实施例与对比膜的图表说明，对比膜也处于流变行确定的窗口之内。

样品名称	评价
纯软, 94纳米	在流变性窗口内的单一聚合物体系
20:80 硬:软 [94纳米:94纳米]	在流变性窗口内，与使用40纳米的硬颗粒和401纳米的软颗粒的20:80硬/软混合物（前边的粘着性实施例）相比
对比产物#1	采用氰基丙烯酸酯类化学物质，在G'范围的下端，使其容易结合污物（粘着性）。穿着试验说明了这一点。
对比产物#2	这是一个有机硅基聚合物体系，使其具有低粘着性，但是它使用与本发明不同的化学物质。它也在窗口内。
对比产物#3	这是一个使用产生刺痛的溶剂的丙烯酸基聚合物体系，也在G'储能模量窗口的低范围内，使其容易结合污物，室内穿着测试证明了这一点
20:80 硬:软 [42纳米:401纳米]	这是一种低粘着性混合物，该混合物形成坚韧、耐久的膜，在应用窗口的上侧。注意通过调整不同粒径的混合比，可以设计出适合制剂组分和最终应用的体系。

DSM测量表明，用硬:软混合物制备的膜在37°C（在硬组分和软组分各自的Tg之间）具有不同的动态储能模量值。随着软组分含量的增加，37°C的G'值系统性地减小。在tan δ随温度变化的曲线上可以更好地看出两个Tg的存在，曲线显示出两个峰，对应于两个Tg值。Tan δ中的峰位置与混合物各组分的Tg值成正比，两个峰的相对强度与混合物的组成成正比。测量了用“硬中带软”（较低Tg）的硬组分制备的混合物的类似曲线图。对于等当量组合物，较低Tg的硬材料在37°C的动态储存模量值低于较高Tg的硬材料。这一系列测量值说明，通过改变硬: 软混合物的组成，以及在不同的比例下改变混合物组分的Tg值，可以得到所需的流变性质。硬组分和软组分的最佳比例随单个组分的Tg值变化。