



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108431156 B

(45) 授权公告日 2021.01.29

(21) 申请号 201680075424.1

(22) 申请日 2016.12.13

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108431156 A

(43) 申请公布日 2018.08.21

(30) 优先权数据
62/270,768 2015.12.22 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2018.06.21

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2016/066333 2016.12.13

(87) PCT国际申请的公布数据
W02017/112457 EN 2017.06.29

(73) 专利权人 3M创新有限公司
地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 J·K·拉斯马森 D·德米尔戈兹
T·M·克里斯蒂安 C·A·基普科

N·M·贝弗里奇 A·P·克莱因

D·S·海斯 J·P·迪奇奥

G·W·格里斯格拉贝尔

R·A·阿斯穆斯

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所
11256

代理人 李勇 黄海波

(51) Int.Cl.

G09J 4/06 (2006.01)

G07C 69/36 (2006.01)

G09J 133/06 (2006.01)

G09J 135/00 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 102844395 A, 2012.12.26

CN 102822297 A, 2012.12.12

CN 102770478 A, 2012.11.07

CN 102712750 A, 2012.10.03

审查员 翟荣佳

权利要求书2页 说明书31页

(54) 发明名称

草酸酯-聚胺热固性组合物

(57) 摘要

本文公开了包括组分的反应产物的聚合物材料,所述组分包含:a)具有至少两个且至多三个伯氨基基团、仲氨基基团、或它们的混合物的第一胺组分,前提条件是所述第一胺组分不是有机硅二胺;b)第二胺组分,其具有(i)大于三个伯氨基基团,或(ii)至少三个伯氨基基团和多个仲氨基基团,其中所述第二胺组分为具有碳主链的聚合物材料或具有带有多个链中氮原子的碳主链的聚合物材料;以及c)草酸酯。

1. 一种两部分反应性组合物,所述两部分反应性组合物包含:

a) 第一部分,所述第一部分包含含草酰胺基的化合物和式 (IV) 的化合物;

其中所述含草酰胺基的化合物具有至少两个式

$-NR^5-(CO)-(CO)-OR^4$ 的基团;

其中所述式 $-NR^5-(CO)-(CO)-OR^4$ 的基团为第一胺组分与式 (IV) 的化合物的反应产物;

其中所述第一胺组分具有至少两个且至多三个伯氨基基团、仲氨基基团、或它们的混合物;

其中所述含草酰胺基的化合物不含硅氧烷链段;并且

其中所述式 (IV) 的化合物具有下式:

$R^4O-(CO)-(CO)-OR^4$

(IV),

其中每个 R^4 独立地为烷基、取代的烷基、芳烷基、取代的芳烷基、烯基、芳基、或取代的芳基;并且

其中每个 R^5 独立地为 H、烷基、取代的烷基、亚烷基、芳烷基、取代的芳烷基、烯基、芳基、或取代的芳基;以及

b) 第二部分,所述第二部分包含第二胺组分,所述第二胺组分具有 (i) 大于三个伯氨基基团,或 (ii) 至少三个伯氨基基团和多个仲氨基基团,其中所述第二胺组分为具有碳主链的聚合物材料或具有带有多个链中氮原子的碳主链的聚合物材料。

2. 根据权利要求 1 所述的两部分反应性组合物,其中所述第一胺组分包含一种或多种 C2-C48 或更高级胺。

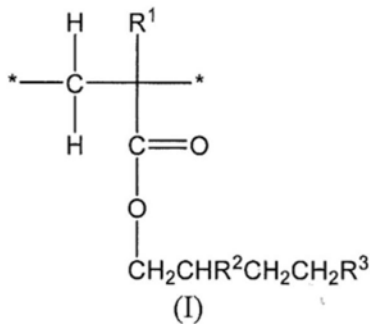
3. 根据权利要求 1 所述的两部分反应性组合物,其中所述第一胺组分包含一种或多种 C2-C16 胺,并且形成所述聚合物材料的反应产物的所述组分的总胺含量的 30 或更少的当量百分比包含所述一种或多种 C2-C16 胺。

4. 根据权利要求 1 所述的两部分反应性组合物,其中所述第一胺组分包含一种或多种 C17-C48 或更高级胺,并且形成所述聚合物材料的反应产物的所述组分的总胺含量的 5 至 40 当量百分比包含所述一种或多种 C17-C48 或更高级胺。

5. 根据权利要求 1 所述的两部分反应性组合物,其中所述第二胺组分包含具有 600 至 100,000 道尔顿的数均分子量 (M_n) 的聚乙烯亚胺。

6. 根据权利要求 1 所述的两部分反应性组合物,其中所述第二胺组分包含聚合物 B,所述聚合物 B 包含:

至少 80 重量%的多个式 (I) 的第一单体单元:



其中：

每个R¹独立地为氢或甲基；

R²和R³各自独立地为具有4至14个碳原子的直链或支化烷基；以及至少三个具有伯氨基基团的单体单元。

7. 根据权利要求6所述的两部分反应性组合物，其中聚合物B具有至少12,000道尔顿的重均分子量(M_w)和不大于100,000道尔顿的重均分子量(M_w)。

8. 根据权利要求6所述的两部分反应性组合物，其中具有伯氨基基团的聚合物B的所述多个单体单元的单体单元为胺或聚胺与由马来酸酐形成的单体单元或由乙烯基二甲基吡内酯形成的单体单元的反应产物。

9. 根据权利要求8所述的两部分反应性组合物，其中所述胺为乙二胺、丙二胺、丁二胺、己二胺、哌嗪、聚醚胺、二聚体二胺、3(4),8(9)-双-(氨基甲基)-三环-[5,2,1,02,6]癸烷、或它们的组合；和/或所述聚胺为聚醚胺。

10. 根据权利要求1所述的两部分反应性组合物，其中形成所述聚合物材料的反应产物的所述组分的总胺含量的10至80当量百分比包含所述第二胺组分。

11. 根据权利要求1所述的两部分反应性组合物，还包含选自下列的组分：非离子表面活性剂、聚乙二醇、填料、染料、抗氧化剂、增粘剂、溶剂、稀释剂、粘度调节剂、抗微生物剂、以及它们的组合。

12. 一种多室混合和/或分配装置，所述多室混合和/或分配装置含有根据权利要求1至11中任一项所述的两部分反应性组合物，其中所述第一部分存在于所述多室混合和/或分配装置的第一室中，并且所述第二部分存在于所述多室混合和/或分配装置的第二室中。

13. 一种制备聚合物材料的方法，所述方法包括：

提供根据权利要求1至11中任一项所述的两部分反应性组合物；以及

将所述第一部分和所述第二部分在所述第一部分和所述第二部分有效反应以形成所述聚合物材料的条件下组合。

14. 根据权利要求13所述的方法，其中将所述第一部分和所述第二部分组合包括将所述第一部分和所述第二部分混合。

15. 根据权利要求13所述的方法，其中有效使所述第一部分和所述第二部分反应以形成所述聚合物材料的条件包括20℃到25℃或37℃。

草酸酯-聚胺热固性组合物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2015年12月22日提交的美国临时专利申请62/270768的权益,该专利申请的公开内容以引用方式全文并入本文。

背景技术

[0003] 聚合物在涂料工业中已被广泛研究用于诸如粘合剂、密封剂、清漆涂层、粉末涂层和低粘性背衬的许多应用中。通过适当选择聚合物主链,聚合物可应用到多种多样的表面。尽管热固性组合物已经用作用于多种多样的这些应用的涂料和/或粘合剂,但是许多已知的热固性组合物对于这些应用中的至少一些缺乏期望的性质。例如,许多热固性组合物需要溶剂,这将使得这种组合物的使用对于例如皮肤或组织粘合剂的应用不合需要。

[0004] 用于医疗闭合的局部皮肤粘合剂的使用持续增长。与传统的闭合技术(如缝合线和钉书钉)相比,局部皮肤粘合剂为医疗专业人员提供了潜在的益处。使用局部皮肤粘合剂的示范性益处包括可能减少闭合切口或裂伤所需的时间,以及更少的皮肤创伤,这可产生改善的美容效果。

[0005] 目前的皮肤粘合剂产品通常为基于氰基丙烯酸酯的粘合剂。基于氰基丙烯酸酯的皮肤粘合剂产品通常由液体单体组成,不含溶剂,并且在施用前不需要混合。氰基丙烯酸酯单体可在亲核试剂(例如,氢氧根离子)存在下聚合,并且聚合不受氧的抑制。聚合速率可基于许多因素而变化,包括例如环境的含水量和皮肤特征(例如皮肤的亲核物质含量)。聚合速率通常可通过将基于氰基丙烯酸酯的粘合剂暴露于另外的亲核物质如胺中来加速。尽管基于氰基丙烯酸酯的粘合剂可提供具有高拉伸强度和高剪切强度的材料,但缺乏弹性和柔韧性实际上限制了将基于氰基丙烯酸酯的粘合剂用于不处于高张力下的切口的用途。基于氰基丙烯酸酯的粘合剂在外科手术中的使用也受到可变固化时间和高成本的限制。

[0006] 持续需要快速固化热固性粘合剂,特别是可用最少溶剂或不用溶剂配制的粘合剂。

发明内容

[0007] 一方面,本公开提供一种包含组分的反应产物的聚合物材料,所述组分包括:a)具有至少两个且至多三个伯氨基基团、仲氨基基团、或它们的混合物的第一胺组分,条件是第一胺组分不是有机硅二胺;b)第二胺组分,其具有(i)大于三个伯氨基基团,或(ii)至少三个伯氨基基团和多个仲氨基基团,其中第二胺组分为具有碳主链的聚合物材料或具有带有多个链中氮原子的碳主链的聚合物材料;以及c)式(IV)的化合物:

[0008] $R^4O-(CO)-(CO)-OR^4$

[0009] (IV),

[0010] 其中每个 R^4 独立地为烷基、取代的烷基、芳烷基、取代的芳烷基、烯基、芳基、或取代的芳基;其中聚合物材料为在交联的链中具有式 $-NR^5-(CO)-(CO)-NR^5-$ 的草酰胺基键的交联的聚草酰胺,其中每个 R^5 独立地为H、烷基、取代的烷基、亚烷基、芳烷基、取代的芳烷

基、烯基、芳基、或取代的芳基；并且其中第一胺组分的伯胺和/或仲胺和第二胺组分的伯胺的总量与草酸酯的当量重量比在0.8至1.2的范围内。本公开还提供一种包含本文所述的聚合物材料的粘合剂组合物。

[0011] 另一方面，本公开提供一种两部分反应性组合物，其包含：a) 包含含草酰胺基的化合物和式 (IV) 的化合物的第一部分；其中含草酰胺基的化合物具有至少两个式 $-NR^5-(CO)-(CO)-OR^4$ 的基团，其中每个 R^4 独立地为烷基、取代的烷基、芳烷基、取代的芳烷基、烯基、芳基、或取代的芳基；其中每个 R^5 独立地为 H、烷基、取代的烷基、亚烷基、芳烷基、取代的芳烷基、烯基、芳基、或取代的芳基；其中式 $-NR^5-(CO)-(CO)-OR^4$ 的基团为第一胺组分与式 (IV) 的化合物的反应产物；其中第一胺组分具有至少两个且至多三个伯氨基基团、仲氨基基团、或它们的混合物；其中含草酰胺基的化合物不含硅氧烷链段；并且其中式 (IV) 的化合物具有下式：

[0012] $R^4O-(CO)-(CO)-OR^4$

[0013] (IV)，

[0014] 其中每个 R^4 独立地为烷基、取代的烷基、芳烷基、取代的芳烷基、烯基、芳基、或取代的芳基；以及 b) 第二部分，其包含第二胺组分，所述第二胺组分具有 (i) 大于三个伯氨基基团，或 (ii) 至少三个伯氨基基团和多个仲氨基基团，其中第二胺组分为具有碳主链的聚合物材料或具有带有多个链中氮原子的碳主链的聚合物材料。在一些实施方案中，第一部分存在于多室混合和/或分配装置的第一室中，并且第二部分存在于多室混合和/或分配装置的第二室中。

[0015] 另一方面，本公开提供了含有本文所述的两部分反应性组合物的多室混合和/或分配装置，其中第一部分存在于多室混合和/或分配装置的第一室中，并且第二部分存在于多室混合和/或分配装置的第二室中。

[0016] 另一方面，本公开提供一种制备聚合物材料的方法，其包括：提供如本文所述的两部分反应性组合物；和在有效使第一部分和第二部分反应以形成聚合物材料的条件下将第一部分和第二部分组合。

[0017] 另一方面，本公开提供一种可通过上述方法制备的聚合物材料。在一些实施方案中，聚合物材料通过本文所述的方法制备。

[0018] 术语“包括”及其变型形式在说明书和权利要求书中出现这些术语的地方不具有限制的含义。此类术语将理解为暗示包括所陈述的步骤或要素或者步骤或要素的组，但不排除任何其它步骤或要素或者步骤或要素的组。所谓“由……组成”是指包括并且限于短语“由……组成”随后的内容。因此，短语“由……组成”指示列出的要素为所需的或强制性的，并且不可存在其它要素。所谓“基本上由……组成”是指包括在该短语之后所列出的任何要素，并且限于不妨碍或有助于本公开中对所列要素规定的活性或作用的其它要素。因此，短语“基本上由……组成”指示所列要素为所需的或强制性的，但其它要素为任选的并且可存在或可不存在，取决于它们是否实质上影响所列要素的活性或作用。

[0019] 词语“优选的”和“优选地”是指在某些情况下可提供某些有益效果的本公开实施方案。然而，在相同的情况或其它情况下，其它实施方案也可优选的。此外，对一个或多个优选实施方案的表述并不暗示其它实施方案为不可用的，并且并不旨在将其它实施方案排除在本公开的范围之外。

[0020] 在本申请中,术语诸如“一个”、“一种”、“该”和“所述”并非仅旨在指单一实体,而是包括一般类别,其具体示例可用于举例说明。术语“一个”、“一种”、“该”和“所述”与术语“至少一种”互换使用。

[0021] 后接列表的短语“……中的至少一个(种)”和“包含……中的至少一个(种)”是指列表中项目中的任一项以及列表中两项或更多项的任何组合。

[0022] 如本文所用,术语“或”一般按其通常的意义使用,包括“和/或”,除非该上下文另外清楚地指出。

[0023] 术语“和/或”意指所列要素的一个或全部,或者所列要素的任何两个或更多个的组合。

[0024] 另外,本文所有数值假定通过术语“约”修饰,并且在某些情况中通过术语“精确地”修饰。如本文所用,关于所测量的量,术语“约”是指所测量的量方面的偏差,这个偏差为如一定程度地小心进行测量的技术人员应当能预期的那种与测量的目标和所用测量设备的精确度相称的偏差。另外,如本文所用,关于所测量的量,术语“大约”是指所测量的量方面的偏差,这个偏差为如一定程度地小心进行测量的技术人员应当能预期的那种与测量的目标和所用测量设备的精确度相称的偏差。

[0025] 另外,本文通过端点表述的数值范围包括该范围内包含的所有数字以及端点(例如,1至5包括1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5等等)。

[0026] 当基团多于一次出现在本文所述的式中时,无论是否明确陈述,每个基团都是“独立”选择的。例如,当式中存在多于一个R基团时,每个R基团均为独立选择的。此外,这些基团内所含的子基团也是独立选择的。

[0027] 术语“烯基”是指为烯烃的自由基的一价基团,该烯烃为具有至少一个碳-碳双键的烃。烯基可为直链的、支化的、环状的、或它们的组合,并且通常含有2至20个碳原子。在一些实施方案中,烯基含有2至18个、2至12个、2至10个、4至10个、4至8个、2至8个、2至6个或2至4个碳原子。示例性的烯基基团包括乙烯基、正丙烯基和正丁烯基。

[0028] 术语“烷基”是指为烷烃的自由基的一价基团,该烷烃为饱和烃。烷基可为直链的、支化的、环状的、或它们的组合,并且通常具有1至20个碳原子。在一些实施方案中,烷基基团含有1至18个、1至12个、1至10个、1至8个、1至6个或1至4个碳原子。烷基基团的示例包括但不限于甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、环己基、正庚基、正辛基和乙基己基。

[0029] 术语“被取代的烷基”是指被卤素、卤代烷基、烷氧基、杂原子或烷氧基羰基取代的烷基。

[0030] 术语“亚烷基”是指为烷烃的自由基的二价基团。亚烷基可为直链的、支化的、环状的、或它们的组合。亚烷基常常具有1至20个碳原子。在一些实施方案中,亚烷基含有1至18个、1至12个、1至10个、1至8个、1至6个或1至4个碳原子。亚烷基的基团中心可在相同碳原子(即烷叉基)或不同碳原子上。

[0031] 术语“烷氧基”是指式-OR的一价基团,其中R为烷基基团。

[0032] 术语“烷氧羰基”是指式-(CO)OR的一价基团,其中R为烷基基团,并且(CO)表示碳以双键与氧相连的羰基基团。

[0033] 术语“芳烷基”是指式-R^a-Ar的一价基团,其中R^a为亚烷基,并且Ar为芳基基团。也

就是说,芳烷基为被芳基取代的烷基。

[0034] 术语“被取代的芳烷基”是指被卤素、烷基、卤代烷基、烷氧基、杂原子或烷氧基羰基取代的芳烷基。

[0035] 术语“芳基”是指为芳族和碳环的一价基团。芳基可具有与芳族环相连或稠合的一至五个环。其它环结构可为芳族的、非芳族的或它们的组合。芳基基团的示例包括但不限于苯基、联苯基、三联苯基、蒽基 (anthryl)、萘基、茈基、蒽醌基、菲基、蒽基 (anthracenyl)、苝基、茈基和芴基。

[0036] 术语“被取代的芳基”是指被卤素、烷基、卤代烷基、烷氧基、杂原子或烷氧基羰基取代的芳基。

[0037] 术语“羰基”是指式-(CO)-的二价基团,其中碳原子以双键与氧原子相连。

[0038] 术语“卤素”是指氟、氯、溴或碘。

[0039] 术语“卤代烷基”是指具有至少一个被卤素替代的氢原子的烷基。一些卤代烷基基团为氟烷基基团、氯烷基基团、或溴烷基基团。

[0040] 如本文所用,术语“室温”是指20°C至25°C的温度,或更常指21°C的温度。

[0041] 本公开的上述发明内容并非旨在描述本公开的每个公开实施方案或每种实施方式。以下描述更具体地举例说明了示例性实施方案。在本申请全文的若干处,通过实施例列表提供了指导,这些实施例可以各种组合使用。在每种情况下,引用的列表仅用作代表性的组,而不应被理解为排它性列表。

具体实施方式

[0042] 本文公开了由聚胺与草酸酯反应形成的快速固化热固性聚酰胺。在某些实施方案中,可使用短链和长链胺(例如,二胺或三胺)以及聚胺组分的组合来制备交联的聚合物材料,所述交联的聚合物材料具有可在柔软粘性材料到韧性革质材料范围的宽泛性质。这些聚合物材料可具有作为涂料和粘合剂的多种用途。

[0043] 一方面,本公开提供一种包含组分的反应产物的聚合物材料,所述组分包括:a) 具有至少两个且至多三个伯氨基基团、仲氨基基团、或它们的混合物的第一胺组分,条件是第一胺组分不是有机硅二胺;b) 第二胺组分,其具有(i) 大于三个伯氨基基团,或(ii) 至少三个伯氨基基团和多个仲氨基基团,其中第二胺组分为具有碳主链的聚合物材料或具有带有多个链中氮原子的碳主链的聚合物材料;以及c) 式(IV)的化合物:

[0044] $R^4O-(CO)-(CO)-OR^4$

[0045] (IV),

[0046] 其中每个 R^4 独立地为烷基、取代的烷基、芳烷基、取代的芳烷基、烯基、芳基、或取代的芳基;其中聚合物材料为在交联的链中具有式 $-NR^5-(CO)-(CO)-NR^5-$ 的草酰胺基键的交联的聚草酰胺,其中每个 R^5 独立地为H、烷基、取代的烷基、亚烷基、芳烷基、取代的芳烷基、烯基、芳基、或取代的芳基;并且其中第一胺组分的伯胺和/或仲胺和第二胺组分的伯胺的总量与草酸酯的当量重量比在0.8至1.2的范围内。本公开还提供一种包含本文所述的聚合物材料的粘合剂组合物。

[0047] 第一胺组分

[0048] 本文公开的聚合物材料包含具有至少两个且至多三个伯氨基基团、仲氨基基团、

或它们的混合物的第一胺组分,条件是第一胺组分不是有机硅二胺。任选地,第一胺组分还可包含一个或多个叔氨基基团。第一胺组分可包括可任选地包含杂原子的一种或多种C2-C48或更高级直链或环状胺(例如,二胺、三胺、低聚和/或聚合的二胺以及低聚和/或聚合的三胺)。可选择第一胺组分的量使得第一胺组分的伯胺和/或仲胺和第二胺组分的伯胺的总量与草酸酯的当量重量比在0.8至1.2的范围内。

[0049] 在某些实施方案中,第一胺组分可包括一种或多种短链(例如,C2-C16)胺、一种或多种长链(例如,C17-C48或更高级)胺或短链(例如,C2-C16)胺与长链(例如,C17-C48或更高级)胺的混合物。在某些实施方案中,短链胺(例如,二胺或三胺)可充当硬链段以赋予聚合物组合物结晶度和氢键合能力。在某些实施方案中,长链胺(例如,二胺或三胺)可赋予聚合物材料增加的韧性、增加的柔韧性和增加的疏水性。对于某些应用,当用作局部皮肤粘合剂时,增加的疏水性对于防止在例如体液如血液的水性流体存在时的溶胀可为有利的。

[0050] 对于其中第一胺组分包括一种或多种短链胺的实施方案,可使用多种多样的短链(例如,C2-C16)胺。示例性短链胺包括但不限于乙二胺、1,2-丙二胺、1,3-丙二胺、1,4-丁二胺、1,6-己二胺、1,8-辛二胺、1,12-十二烷二胺、亚甲基双环己胺、间-和对-苯二甲胺、双(氨基甲基)环己烷、哌嗪、异佛尔酮二胺、N-(2-氨基乙基)哌嗪、N,N'-双(3-氨基丙基)哌嗪、三(2-氨基乙基)胺、3,3'-二氨基二丙醚、1,13-二氨基-4,7,10-三氧杂十三烷、八氢-4,7-亚甲基-1H-茛二甲胺(可以商品名TCD DIAMINE购自德克萨斯州达拉斯的欧季亚公司(Oxea, Dallas, TX))、4,4'-氧双(氨基甲基)苯、2-甲基哌嗪、2,5-二甲基哌嗪、4,4'-三亚甲基二哌啶、二氨基环己烷、双(氨基乙基)苯、亚甲基二苯胺、苯二胺、二氨基萘、甲苯二胺、3,3'-二氨基-N-甲基二丙胺、2,2'-二氨基二乙醚、4,4'-氧双(氨基甲基)苯、2,5-双(氨基甲基)噻吩、氧基二苯胺、聚醚胺如JEFFAMINE RFD-2 70和JEFFAMINE T-403(购自德克萨斯州伍德兰的亨斯迈公司(Huntsman, the Woodlands, TX))、以及它们的组合。

[0051] 在某些实施方案中,形成聚合物材料的反应产物的组分的总胺含量的0至30当量百分比包含一种或多种短链胺。

[0052] 对于其中第一胺组分包括一种或多种长链胺的实施方案,可使用多种多样的长链(例如,C17-C48或更高级)胺。在某些实施方案中,长链胺可包括C36二胺的高度支化的混合物。示例性长链胺包括但不限于衍生自二聚体酸的二聚体二胺,所述二聚体酸为通过使诸如衍生自妥尔油的那些酸的不饱和脂肪酸二聚制备的二羧酸。二聚体二胺可由二聚体酸例如通过二聚体酸与氨或胺反应,然后还原所得酰胺来制备。示例性二聚体二胺包括例如以商品名PRIAMINE购自新泽西州爱迪生的禾大公司(Croda Inc., Edison, NJ)的那些二聚体二胺。其它示例性长链胺包括聚醚聚胺,诸如来自德克萨斯州伍德兰的亨斯迈公司(Huntsman, the Woodlands, TX)的JEFFAMINE D、T和ED系列胺。

[0053] 在某些实施方案中,形成聚合物材料的反应产物的组分的总伯胺含量的0当量百分比或至少5当量百分比包含一种或多种长链胺。在某些实施方案中,形成聚合物材料的反应产物的组分的总伯胺含量的至多50当量百分比或至多40当量百分比包含一种或多种长链胺。在某些实施方案中,形成聚合物材料的反应产物的组分的总伯胺含量的0当量百分比至50当量百分比的范围或5当量百分比至40当量百分比的范围包含一种或多种长链胺。

[0054] 第二胺组分

[0055] 本文公开的聚合物材料包括具有(i)大于三个伯氨基基团,或(ii)至少三个伯氨

基基团和多个仲氨基基团的第二胺组分。第二胺组分为具有碳主链的聚合物材料或具有带有多个链中氮原子的碳主链的聚合物材料。本文公开的聚合物材料可包括一种化合物作为第二胺组分,或者在一些实施方案中,本文公开的聚合物材料可包括两种或更多种化合物的混合物作为第二胺组分。选择第二胺组分的一个重要方面为提供多种胺官能度,使得最终的聚合物材料在所有组分反应后变得交联或热固化。

[0056] 多种多样的化合物可用作第二胺组分。可用作第二胺组分的一种示例性化合物为聚乙烯亚胺。

[0057] 在某些实施方案中,所述聚乙烯亚胺可具有1,000至2,000,000道尔顿的重均分子量(M_w)。

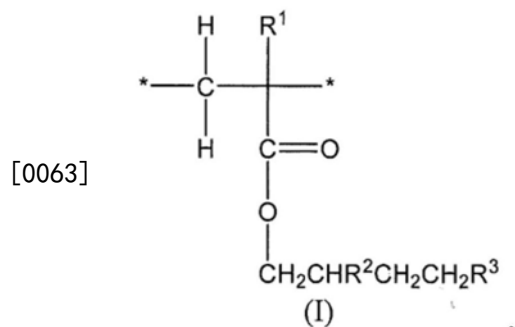
[0058] 在某些实施方案中,聚乙烯亚胺可具有至少600道尔顿,至少1,200道尔顿或至少10,000道尔顿的数均分子量(M_n)。在某些实施方案中,聚乙烯亚胺可具有至多100,000道尔顿或至多70,000道尔顿的数均分子量(M_n)。在某些实施方案中,聚乙烯亚胺可具有600至100,000道尔顿范围内,1,200至100,000道尔顿范围内或10,000道尔顿至70,000道尔顿范围内的数均分子量(M_n)。

[0059] 在某些实施方案中,当使用更高分子量的聚乙烯亚胺时,使用溶剂或稀释剂如水或醇(例如,乙醇)可能为有利的。

[0060] 在某些实施方案中,第二胺组分的一部分氨基基团可任选地用一种或多种有机酸滴定以通过降低聚合物组合物中的碱性氨基基团的量来减低pH。例如,当第二胺组分包括聚乙烯亚胺时,聚乙烯亚胺中5至50当量百分比的氨基基团可任选地用一种或多种有机酸滴定。可用的有机酸包括例如羧酸,特别是链烷酸,诸如辛酸和/或异硬脂酸。

[0061] 在某些实施方案中,第二胺组分可为含有亲核基团的聚合物B。在某些实施方案中,聚合物B可用低 T_g 单体制备,例如在PCT国际公开 W02011/119363A1(Clapper等人)中描述的那些,以赋予流动特性。如本文进一步讨论的,特别可用的单体包括形成式(I)的单体单元的单体。

[0062] 除此之外,聚合物B包括至少80重量%的多个式(I)的第一单体单元:



[0064] 其中每个 R^1 独立地为氢或甲基,并且其中 R^2 和 R^3 各自独立地为具有4至14个碳原子的直链或支化烷基。在某些实施方案中,基于聚合物B的总重量计,聚合物B包含至少80重量%,至少90重量%,或至少95重量%的多种式(I)的第一单体单元。在某些实施方案中,基于聚合物B的总重量计,聚合物B包含至多99.9重量%,至多99.5重量%,或至多99重量%的多种式(I)的第一单体单元。在某些实施方案中,基于聚合物B的总重量计,聚合物B包含80重量%至99.9重量%范围,90重量%至99.5重量%范围,或95重量%至99重量%范围的多种式(I)的第一单体单元。

[0065] 式(I)的单体单元为支化(甲基)丙烯酸烷基酯。式(I)的单体单元可使用多种支化(甲基)丙烯酸烷基酯。可用的支化(甲基)丙烯酸烷基酯包括2-烷基链烷醇的(甲基)丙烯酸酯。特别可用的支化(甲基)丙烯酸烷基酯包括例如具有12至32个碳原子的Guerbet醇的(甲基)丙烯酸酯,如PCT国际公开W0 2011/119363 A1(Clapper等人)中所述。

[0066] 除此之外,聚合物B还包括多个具有伯氨基基团的单体单元。具有伯氨基基团的单体单元为聚合物B提供亲核基团。在某些实施方案中,具有伯氨基基团的聚合物B的多个单体单元包括至少三种单体单元。

[0067] 具有伯氨基基团的多个单体单元可掺入聚合物B中。在一些实施方案中,聚合物B包含基于聚合物B的总重量计至少0.5重量%的具有伯氨基基团的单体单元。在一些实施方案中,聚合物B包含基于聚合物B的总重量计至多5重量%、至多4重量%、至多3重量%、至多2重量%、或至多1重量%的具有伯氨基基团的单体单元。在一些实施方案中,聚合物B包含基于聚合物B的总重量计范围为0.5重量%至5重量%、0.5重量%至4重量%、0.5重量%至3重量%、0.5重量%至2重量%、或0.5重量%至1重量%的具有伯氨基基团的单体单元。

[0068] 具有伯氨基基团的特别可用的单体单元包括例如胺或聚胺与马来酸酐单体单元(即,由马来酸酐形成的单体单元)或乙烯基二甲基吡内酯单体单元(即,由乙烯基二甲基吡内酯形成的单体单元)的反应产物。

[0069] 多种多样的胺和/或聚胺可与马来酸酐或乙烯基二甲基吡内酯单体单元反应。在某些实施方案中,选择在室温下为液体的胺与马来酸酐或乙烯基二甲基吡内酯单体单元反应。在某些实施方案中,选择C2或更高级胺以与马来酸酐或乙烯基二甲基吡内酯单体单元反应。

[0070] 在一些实施方案中,胺可包括一种或多种可任选地包括杂原子的C2-C48或更高级直链或环状胺(例如,二胺或三胺)。在某些实施方案中,胺可包括一种或多种短链(例如,C2-C16)胺、一种或多种长链(例如,C17-C48或更高级)胺或短链(例如,C2-C16)胺与长链(例如,C17-C48或更高级)胺的混合物。在某些实施方案中,短链胺(例如,二胺或三胺)可充当硬链段以赋予聚合物组合物结晶度和氢键合能力。在某些实施方案中,长链胺(例如,二胺或三胺)可赋予聚合物材料增加的韧性、增加的柔韧性和增加的疏水性。

[0071] 可用的胺包括例如乙二胺、丙二胺、丁二胺、己二胺、哌嗪、聚醚胺(例如,聚醚二胺,诸如可以商品名JEFFAMINE RFD-270从德克萨斯州伍德兰的亨斯迈公司(Huntsman, The Woodlands, TX)购得的那些)、二聚体二胺(例如,诸如可以商品名PRIAMINE从新泽西州爱迪生的禾大公司(Croda Inc., Edison, NJ)购得的那些)、3(4),8(9)-双(氨基甲基)-三环-[5,2,1,02,6]癸烷(例如,可以商品名TCD DIAMINE从德克萨斯州达拉斯的欧季亚公司(Oxea, Dallas, TX)购得)、以及它们的组合。在某些实施方案中,可使用大量过量的胺(例如基于马来酸酐或乙烯基二甲基吡内酯单体单元的10当量的胺)来制备具有伯氨基基团的单体单元。

[0072] 在一些实施方案中,具有伯氨基基团的单体单元可通过使具有封端和/或被保护的氨基基团的单体聚合并单体聚合后除去封端或保护基团来制备。例如,可使用亚胺、肟、氨基甲酸酯、和叔丁氧基羰基(BOC)基团、或它们的组合来阻断和/或保护例如具有氨基基团的甲基丙烯酸酯单体(例如,甲基丙烯酸(2-BOC-氨基)乙酯)。

[0073] 任选地,除此之外,聚合物B还可包括包含多个(甲基)丙烯酰基基团的单体单元。

(甲基)丙烯酸基基团具有式 $H_2C=CR-(CO)-$,其中R为氢或烷基。在许多实施方案中,(甲基)丙烯酸基基团为式 $H_2C=CR-(CO)-O-$ 的(甲基)丙烯酸氧基基团。将具有多个(甲基)丙烯酸基基团的单体单元掺入聚合物B中可提供具有与直链聚合物类似的功能但具有增加的支化的聚合物。在一些实施方案中,增加的支化可提供增强的内聚强度。可将具有多个(甲基)丙烯酸基基团的各种单体单元掺入聚合物B中。在一些实施方案中,具有多个(甲基)丙烯酸基基团的单体单元具有3或4个(甲基)丙烯酸基基团。可用于形成具有多个(甲基)丙烯酸基基团的单体单元的特别可用的单体包括季戊四醇四丙烯酸酯和1,1,1-三羟甲基丙烷三甲丙烯酸酯。掺入聚合物B中的包含多个(甲基)丙烯酸基基团的单体单元的量可根据需要进行控制,以提供内聚强度和流动性之间的平衡。在一些实施方案中,聚合物B包含基于聚合物B的总重量计至多2重量%的包含多个(甲基)丙烯酸基基团的单体单元。在某些实施方案中,聚合物B可基本不具有支化(例如0%支化)。在某些实施方案中,聚合物B可具有至多2%支化、至多1%支化或至多0.5%支化。

[0074] 改变聚合物B的分子量可影响所得聚合物材料的性质。对于某些示例性制剂,为了提供100%固体的流量,可选择具有低分子量的聚合物B。特性粘度(IV)通常用作聚合物B分子量的量度。虽然可用作聚合物B的材料可具有广泛变化的多分散指数(PDI),但在某些实施方案中,多分散指数(PDI)可接近1诸如在1至3的范围内,在1至2.5的范围内,在1至2的范围内,在1至1.5的范围内或在1至1.2的范围内。

[0075] 在某些实施方案中,聚合物B具有至少12,000道尔顿或至少18,000道尔顿的重均分子量(M_w)。在某些实施方案中,聚合物B具有至多100,000道尔顿或至多65,000道尔顿的重均分子量(M_w)。在某些实施方案中,聚合物B具有在12,000道尔顿至100,000道尔顿范围内或在18,000道尔顿至65,000道尔顿范围内的重均分子量(M_w)。如本文进一步讨论的,聚合物B的分子量可通过聚合反应的温度、自由基引发剂的浓度、链转移剂的添加和/或溶剂的浓度来控制。

[0076] 在某些实施方案中,聚合物B可在室温和/或体温(例如,37°C)下流动。如果聚合物B没有固定形状,则可认为其在室温和/或体温下流动。在一些实施方案中,聚合物B可为在室温和/或体温下的粘弹性流体。

[0077] 在一些实施方案中,聚合物B可具有疏水或亲水性质。在某些实施方案中,例如,当聚合物组合物作为局部皮肤粘合剂使用时,聚合物B具有疏水性质以有助于限制聚合物材料对诸如血液的水性体液的吸收可能为有利的。

[0078] 聚合物B可通过诸如(甲基)丙烯酸酯单体的单体的自由基聚合以形成具有所述单体单元的聚合物来制备。除用于形成上述的各种单体单元的单体外,用于制备聚合物B的可聚合组合物通常包括自由基引发剂以开始单体的聚合。自由基引发剂可为光引发剂或热引发剂。自由基引发剂的量通常在基于所用单体的总重量计0.05重量%至5重量%的范围内。

[0079] 合适的热引发剂包括各种偶氮化合物,诸如可以商品名VAZO购自杜邦公司(美国特拉华州威尔明顿)(E.I.DuPont de Nemours Co. (Wilmington, DE, USA))的那些,包括VAZO 67,其为2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈);VAZO 64,其为2,2'-偶氮双(异丁腈);VAZO 52,其为2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈);以及VAZO 88,其为1,1'-偶氮双(环己烷甲腈);各种过氧化物,诸如过氧化苯甲酰、过氧化环己烷、过氧化月桂酰、过氧化二叔戊基、过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化二异丙苯,以及以商品名LUPEROX从阿托菲纳化学公司(宾夕法尼亚州费城)

(Atofina Chemicals, Inc. (Philadelphia, PA)) 购得的过氧化物 (例如, LUPEROX 101, 其为 2,5-双(叔丁基过氧)-2,5-二甲基己烷; 和 LUPEROX 130, 其为 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)-3-己炔); 各种氢过氧化物, 诸如叔戊基氢过氧化物和叔丁基过氧化氢; 以及它们的混合物。

[0080] 在一些实施方案中, 可使用光引发剂。一些示例性光引发剂为安息香醚 (例如, 安息香甲醚或安息香异丙醚) 或被取代的安息香醚 (例如, 茴香偶姻甲醚)。其它示例性光引发剂为被取代的苯乙酮, 诸如 2,2-二乙氧基苯乙酮或 2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮 (可以商品名 IRGACURE 651 从美国新泽西州弗洛勒姆帕克的巴斯夫公司 (BASF Corp., Florham Park, NJ, USA) 或以商品名 ESACURE KB-1 从美国宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛 (Sartomer, Exton, PA, USA) 商购获得)。另外其它示例性的光引发剂为被取代的 α -酮醇 (诸如 2-甲基-2-羟基苯丙酮)、芳族磺酰氯 (诸如 2-萘磺酰氯)、和光活性脞 (诸如 1-苯基-1,2-丙二酮-2-(0-乙氧基羰基)脞)。其它合适的光引发剂包括例如: 1-羟基环己基苯基酮 (可以商品名 IRGACURE 184 商购获得)、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦 (可以商品名 IRGACURE 819 商购获得)、2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基次膦酸乙酯 (可以商品名 IRGACURE TPO-L 商购获得)、1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙烷-1-酮 (可以商品名 IRGACURE 2959 商购获得)、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉基苯基)丁酮 (可以商品名 IRGACURE 369 商购获得)、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基丙-1-酮 (可以商品名 IRGACURE 907 商购获得)、以及 2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮 (可以商品名 DAROCUR 1173 从汽巴专用品化学公司 (美国纽约州塔里敦) (Ciba Specialty Chemicals Corp. (Tarrytown, NY, USA)) 商购获得)。

[0081] 可聚合物组合物还可任选地含有链转移剂, 以控制所得(甲基)丙烯酸酯共聚物的分子量。可用的链转移剂的示例包括但不限于: 四溴化碳、醇 (例如, 乙醇和异丙醇)、硫醇或硫脞 (例如, 月桂基硫醇、丁基硫醇、叔十二烷基硫醇、乙硫醇、巯基乙酸异辛酯、巯基乙酸-2-乙基己酯、巯基丙酸-2-乙基己酯、双巯基乙酸乙二醇酯)、以及它们的混合物。如果使用, 则可聚合混合物可包含基于单体的总重量计至多 1 重量% 的链转移剂。该量可为至多 0.5 重量%、至多 0.3 重量%、至多 0.2 重量%、或至多 0.1 重量%, 并且通常等于至少 0.005 重量%、至少 0.01 重量%、至少 0.05 重量%、或至少 0.1 重量%。例如, 可聚合组合物可含有基于单体的总重量计 0.005 重量% 至 0.5 重量%、0.01 重量% 至 0.5 重量%、0.05 重量% 至 0.2 重量%、0.01 重量% 至 0.2 重量%、或 0.01 重量% 至 0.1 重量% 的链转移剂。

[0082] 可聚合物组合物还可包含其它组分, 诸如例如抗氧化剂和/或稳定剂如氢醌单甲基醚 (对甲氧基苯酚, MeHQ), 以及可以商品名 IRGANOX 1010 (四(亚甲基(3,5-二-叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯))甲烷) 商购自巴斯夫公司 (美国新泽西州弗洛勒姆帕克) (BASF Corp. (Florham Park, NJ, USA)) 的那些。可使用抗氧化剂和/或稳定剂来提高所得(甲基)丙烯酸酯共聚物的温度稳定性。如果使用的话, 基于可聚合组合物中单体的总重量计, 抗氧化剂和/或稳定剂通常以 0.01 重量% (重量百分比) 至 1.0 重量百分比的范围使用。

[0083] 可聚合物组合物的聚合可在存在或不存在有机溶剂的情况下进行。如果可聚合物组合物中包含有机溶剂, 则通常选择该量以向可聚合物组合物和聚合物组合物提供所需的粘度。合适的有机溶剂的示例包括但不限于: 甲醇、四氢呋喃、乙醇、正丙醇、异丙醇、庚烷、丙酮、甲基乙基酮、乙酸甲酯、乙酸乙酯、甲苯、二甲苯、和乙二醇烷基醚。那些溶剂可单独使

用或组合使用。在一些实施方案中,有机溶剂以基于可聚合物组合物和有机溶剂的总重量计70重量%或更少的量存在。在一些实施方案中,有机溶剂以基于可聚合物组合物和有机溶剂的总重量计60重量%或更多的量存在。如果使用,通常在聚合反应完成或涂布期间除去任何有机溶剂。在一些实施方案中,聚合发生在含较少或不含有有机溶剂的情况下。即可聚合物组合物不含有有机溶剂或含有最少量的有机溶剂。

[0084] 如美国专利5,637,646 (Ellis) 和5,986,011 (Ellis等人) 中所公开,聚合物B 可通过包括绝热条件下的热本体聚合的任何常规聚合方法(诸如溶液聚合或乳液聚合)来制备。制备聚合物B的其它方法包括美国专利4,619,979和 4,843,134 (Kotnour等人) 中所述的连续自由基聚合方法和如美国专利 5,804,610 (Hamer等人) 中所述的在聚合物包装内的聚合。

[0085] 在某些实施方案中,形成聚合物材料的反应产物的组分的总伯胺含量的至少10当量百分比或至少20当量百分比包含第二胺组分。在某些实施方案中,形成聚合物材料的反应产物的组分的总伯胺含量的至多80当量百分比或至多50当量百分比包含第二胺组分。在某些实施方案中,形成聚合物材料的反应产物的组分的总伯胺含量的10至80当量百分比范围或20至50当量百分比范围包含第二胺组分。

[0086] 草酸酯

[0087] 本文公开的聚合物组合物尤其包括草酸酯(oxalic acid ester)(例如,草酸酯(oxalate ester))和/或草酸酯的反应产物。示例性草酸酯为式(IV)的化合物:

[0088] $R^4O-(CO)-(CO)-OR^4$

[0089] (IV) ,

[0090] 其中每个 R^4 独立地为烷基、取代的烷基、芳烷基、取代的芳烷基、烯基、芳基、或取代的芳基。

[0091] 在一些实施方案中,每个 R^4 独立地为被卤素、烷基、卤代烷基、烷氧基或烷氧基羰基取代的芳烷基。在一些实施方案中,每个 R^4 独立地为被卤素、烷基、卤代烷基、烷氧基或烷氧基羰基取代的芳基。在某些实施方案中,每个 R^4 为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基或苯基。

[0092] 在一些实施方案中,使用草酸酯(例如,草酸二乙酯)对于在本文公开的聚合物组合物中使用可特别有利。例如,尽管草酸二乙酯为反应性组分,但它也可用作稀释剂以改善组分材料的流动性。

[0093] 两部分反应性组合物

[0094] 在一些实施方案中,聚合物材料被制备为两部分制剂。第一部分可包括如本文所述的式(IV)的化合物和具有至少两个式 $-NR^5-(CO)-(CO)-OR^4$ 的基团的含有草酰胺基的化合物;其中每个 R^4 独立地为烷基、取代的烷基、芳烷基、取代的芳烷基、烯基、芳基、或取代的芳基;

[0095] 其中每个 R^5 独立地为H、烷基、取代的烷基、亚烷基、芳烷基、取代的芳烷基、烯基、芳基、或取代的芳基;

[0096] 并且其中含草酰胺基的化合物不含硅氧烷链段。第二部分可包括如本文所述的第二胺组分。

[0097] 含草酰胺基的化合物具有至少两个式 $-NR^5-(CO)-(CO)-OR^4$ 的基团,其中每个 R^4 独

立地为烷基、取代的烷基、芳烷基、取代的芳烷基、烯基、芳基、或取代的芳基；并且其中每个R⁵独立地为H、烷基、取代的烷基、亚烷基、芳烷基、取代的芳烷基、烯基、芳基、或取代的芳基，所述含草酰胺基的化合物可例如通过使如本文所述的式(IV)的化合物与含胺的化合物反应来方便地制备。在某些实施方案中，具有至少两个式-NR⁵-(CO)-(CO)-OR⁴的基团的含草酰胺基的化合物通过使如本文所述的式(IV)的化合物与具有至少两个且至多三个伯氨基基团、仲氨基基团或如上所述的它们的混合物或它们的部分的第一胺组分反应来制备。在一些实施方案中，使如本文所述的式(IV)的化合物与诸如二聚体二胺的长链胺反应。在某些实施方案中，与胺的当量相比，如本文所述，基于当量的式(IV)的化合物的过量与二胺反应以制备用草酸酯封端的二胺。在某些实施方案中，与二胺的当量相比，使10倍或更高过量、8倍过量、6倍过量、5倍过量、4倍过量、3倍过量、2倍过量、1倍过量、或0.5倍过量的如本文所述的式(IV)的化合物与二胺反应。

[0098] 在一些实施方案中，两部分反应性组合物的第一部分、第二部分或第一部分和第二部分二者可任选地包括附加的胺组分，诸如三胺组分(例如，三(2-氨基乙基)胺(TRIS)和/或二乙烯三胺)、四胺组分(例如，三乙烯四胺)或其它聚胺组分。在某些实施方案中，可将附加的胺组分加入两部分反应性组合物的第二部分中。三胺组分、四胺组分和/或聚胺组分的添加可使聚合物材料中的交联水平增加。

[0099] 在一些实施方案中，两部分反应性组合物的第一部分、第二部分或第一部分和第二部分二者可任选地包括一种或多种组分，诸如表面活性剂(例如，非离子表面活性剂)和/或相容剂(例如，聚乙二醇)。可使用多种多样的表面活性剂和/或相容剂。

[0100] 示例性表面活性剂和/或相容剂包括但不限于聚乙二醇200、聚乙二醇400、可以商品名PRIPOL 2033(新泽西州爱迪生的禾大公司(Croda Inc., Edison, NJ)购得的二聚二醇、单异硬脂酸甘油酯、柠檬酸三丁酯、聚乙二醇二辛酸酯/癸酸酯(可以商品名ESTOL 1526从新泽西州爱迪生的禾大公司购得(Croda Inc., Edison, NJ))、辛基十二烷醇(可以商品名EUTANOL G从新泽西州弗洛勒姆帕克的巴斯夫公司(BASF, Florham Park, NJ)购得)、可以商品名SPAN 80(俄勒冈州波特兰的TCI美国公司(TCI America, Portland, OR)购得的非离子表面活性剂、可以商品名BRIJ-L4-LQ-AP(新泽西州爱迪生的禾大公司(Croda Inc., Edison, NJ))购得的表面活性剂、甲氧基聚乙二醇(可以商品名CARBOWAX 750从密歇根州米德兰市的陶氏公司(Dow, Midland, MI)购得)、柠檬酸三乙酯、癸二酸二丁酯、异硬脂酸异丙酯、甘油三辛酸酯/癸酸酯、可以商品名PRIPURE 3759(新泽西州爱迪生的禾大公司(Croda Inc., Edison, NJ))购得的仿生皮肤脂质、可以商品名ABILQUAT 3272(弗吉尼亚州霍普维尔的戈尔德施密特化学公司(Goldschmidt Chemical Corp., Hopewell, VA))购得的用于头发护理的调理剂、月桂基吡咯烷酮、甘油聚醚-7三甲基醚(可以商品名COSCAP G-7MC从马萨诸塞州萨默维尔的凤凰化学公司(Phoenix Chemical, Inc., Somerville, NJ)购得)、四亚丙基苯磺酸钠(可以商品名RHODACAL DS-10(德克萨斯州休斯敦的索尔维公司(Solvay, Houston, TX)购得)、以商品名GLUCOPON和PLANTACARE(新泽西州弗洛勒姆帕克的巴斯夫公司(BASF, Florham Park, NJ))购得的烷基聚葡萄糖苷、以商品名PRIPLAST 3190(新泽西州爱迪生的禾大公司(Croda Inc., Edison, NJ))购得的半结晶聚酯聚醇、脱水山梨糖醇异硬脂酸酯(可以商品名SPAN 120LQ(新泽西州爱迪生的禾大公司(Croda Inc., Edison, NJ))购得)、以商品名PRIPLAST 3190(新泽西州爱迪生的禾大公司(Croda Inc., Edison, NJ))购得

的无定形聚酯多元醇、胆固醇、以及以商品名NIKKOL T1-40(日本东京的日光化学公司(Nikko Chemicals, Tokyo, Japan)购得的聚氧乙烯脱水山梨糖醇脂肪酸酯。

[0101] 在某些实施方案中,表面活性剂和/或相容剂可与聚合物材料的其它组分混溶或几乎可混溶(例如,如工作实施例的表21中所列)。例如,可使用表面活性剂和/或相容剂以改善组分的相容性或混溶性,和/或调节两部分反应性组合物中的一个或两个部分的粘度和/或体积。

[0102] 在某些实施方案中,具有200至2,000道尔顿的重均分子量(M_w)的聚乙二醇用作相容剂。

[0103] 两部分反应性组合物的第一部分和第二部分的反应可产生在交联的链中具有式- $NR^5-(CO)-(CO)-NR^5$ -的草酰胺基键的交联的聚草酰胺,其中每个 R^5 独立地为H、烷基、取代的烷基、亚烷基、芳烷基、取代的芳烷基、烯基、芳基、或取代的芳基。在一些实施方案中,每个 R^5 独立地为H、烷基或亚烷基。在一些实施方案中,每个 R^5 独立地为被卤素、烷基、卤代烷基、烷氧基或烷氧羰基取代的芳烷基。在一些实施方案中,每个 R^5 独立地为被卤素、烷基、卤代烷基、烷氧基或烷氧羰基取代的芳基。

[0104] 粘合剂组合物

[0105] 包括本文公开的聚合物材料的粘合剂组合物可用于粘合到各种基材,所述基材包括例如木材、玻璃纤维、塑料(例如,聚偏二氯乙烯(PVC))和/或金属(例如,不锈钢)基材。在某些实施方案中,粘合剂组合物可用于粘合到皮肤(例如,局部皮肤粘合剂)。

[0106] 本文公开的聚合物材料的组成可根据需要改变以实现特定应用的可用性质。这样,可用的流动性质、可加工性和粘性将取决于粘合剂组合物的特定应用。例如,低流动性质和长可加工时间(例如,数分钟或数小时)可用于粘合到木材、玻璃纤维、塑料和/或金属基材,特别是当它们可在固化期间被夹在一起时。对于另一示例,良好的流动性质(例如,润湿基材)和相对短的可加工性(例如,在室温下10至90秒)可用于粘合到皮肤上。

[0107] 此外,本文公开的聚合物材料的组成可根据需要变化,以在聚合物组合物的反应之后获得可用的性质,例如内聚强度、拉伸强度、柔韧性和粘性。

[0108] 例如,聚合物材料的固化性质和固化的性质将尤其取决于亲核胺组分与亲电草酸酯基团的量和比率。

[0109] 对于另一示例,聚合物材料的固化性质和固化的性质将尤其取决于第一胺组分与第二胺组分的量和比率。

[0110] 另外,可例如通过向聚合物组合物中,通常向两部分反应性组分的第二部分中添加任选的胺组分(例如,不同于第一胺组分和第二胺组分)而向聚合物材料中加入附加的亲核氨基基团。

[0111] 在某些实施方案中,聚合物组合物中亲核伯氨基基团与亲电草酸酯基团的摩尔比选择为大约1:1。

[0112] 在某些实施方案中,选择聚合物组合物中亲核伯氨基基团与亲电草酸酯基团的摩尔比低于1:1,使得在组分的反应之后以形成聚合物组合物保留亲电草酸酯基团,这可允许剩余的亲电草酸酯基团例如与存在于人类皮肤上的亲核基团反应。

[0113] 在其它某些实施方案中,选择聚合物组合物中亲核伯氨基基团与亲电草酸酯基团的摩尔比大于1:1,使得在组分的反应以形成聚合物组合物之后保留亲核氨基基团,这可允

许剩余的亲核基团例如与用于粘合的基材上存在的亲电基团反应。

[0114] 在某些实施方案中,可控制亲核氨基基团中伯胺与仲胺的比率以改变例如选定温度下的反应速率。在一些实施方案中,伯胺与仲胺的更高比率可产生更快的固化速率。

[0115] 在某些实施方案中,可为亲核氨基基团选择脂族胺或芳族胺以改变例如选定温度下的反应速率。在一些实施方案中,脂族胺的选择可产生更低温度(例如,室温)下的快速固化速率。在一些实施方案中,芳族胺的选择可产生更低温度(例如,室温)下的慢固化速率,但在更高温度(例如,65°C至100°C或更高)下产生可用的固化速率。

[0116] 在某些实施方案中,可为亲核氨基基团选择脂族胺和芳族胺的组合以改变例如各种选定温度下的反应速率。在使用脂族胺和芳族胺的组合的一些实施方案中,脂族胺可产生更低温度(例如室温)下的快速固化速率,并且芳族胺可在更高温度(例如,65°C至100°C)下引起附加固化。在一些实施方案中,可选择脂族胺与芳族胺的比率以改变在各种温度下的固化速率和固化程度。在一些实施方案中,在更低温度下的一定程度的固化可用于使粘合剂凝固,并且在更高温度下的附加固化可用于形成改善的粘合和/或强度性质。

[0117] 在某些实施方案中,可为亲核氨基基团选择受阻断和/或保护的胺以改变例如选定温度下的反应速率和/或防止在应用到基材上之前过早反应。在一些实施方案中,受阻断和/或保护的胺的选择可产生更低温度(例如,室温)下的慢固化速率,但产生在更高温度(例如,65°C至100°C)下可用的固化速率。对于亲核氨基基团可使用多种多样的受阻断和/或保护的胺。在一些实施方案中,水分敏感的阻断基团可在应用之前防止反应,但基材上的水分的存在可允许胺的解阻断和快速固化。例如,可使用亚胺、脞、氨基甲酸酯、和叔丁氧羰基(BOC)基团、或它们的组合来阻断和/或保护亲核氨基基团。

[0118] 在某些实施方案中,可为亲核氨基基团选择未阻断的胺和受阻断和/或保护的胺的组合以改变例如各种选定温度下的反应速率。在使用未阻断的胺和受阻断和/或保护的胺的组合的一些实施方案中,未阻断的胺可产生更低温度(例如,室温)下的快速固化速率,并且受阻断和/或保护的胺可在更高温度(例如,65°C至100°C)下引起附加固化。在一些实施方案中,可选择未阻断的胺与受阻断和/或保护的胺的比率以改变在各种温度下的固化速率和固化程度。在一些实施方案中,在更低温度下一定程度的固化可用于使粘合剂凝固,并且在更高温度下的附加固化可用于形成改善的粘合性质。

[0119] 本文公开的聚合物材料的各种组分的具体量和分子量将取决于反应性和反应组合物中所需性能的平衡,并且可由本领域中技术人员根据所公开的工作例容易地选择。

[0120] 在某些实施方案中,本文公开的聚合物材料可用作例如皮肤或组织粘合剂。缝合线和局部皮肤粘合剂均已单独或组合用于伤口闭合。局部皮肤粘合剂主要用作组织密封剂与缝合结合,和/或用于小伤口的闭合。在某些实施方案中,本文公开的聚合物材料有利地具有用于局部皮肤粘合剂的性质,包括例如生物相容性、短固化时间、高拉伸强度和柔韧性中的一种或多种。

[0121] 可根据需要将附加材料加入粘合剂组合物中以实现所需的性能,诸如机械稳定性、皮肤粘合性、愈合速率和透氧性。示例性的附加材料在本领域中为已知的,并且包括但不限于非离子表面活性剂、聚乙二醇、填料、染料、抗氧化剂、增粘剂、溶剂、稀释剂、粘度调节剂、抗微生物剂(例如抗菌剂)、以及它们的组合。

[0122] 本文公开的聚合物材料可例如通过提供如本文所述的两部分反应性组合物;以及

在有效使第一部分和第二部分反应以形成聚合物材料的条件下将第一部分和第二部分组合来反应。在一些实施方案中,第一部分和第二部分在室温下组合。在一些实施方案中,第一部分和第二部分在室温至100°C,室温至65°C,或室温至60°C的温度范围内组合。在一些实施方案中,第一部分和第二部分在环境条件(例如,在空气中而不使用氮气吹扫)下组合。在一些实施方案中,第一部分和第二部分在体温(例如,37°C)下组合。

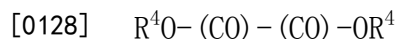
[0123] 在一些实施方案中,使用本领域中已知的混合和/或分配方法和/或装置,诸如手动混合、机械混合装置、自动混合装置、静态混合装置、挤出混合装置或它们的组合,将两部分反应性组合物的第一部分和第二部分组合。例如,两部分反应性组合物的第一部分可存在于多室混合和/或分配装置(例如,双管注射器的第一筒)的第一室中,并且第二部分可存在于多室混合和/或分配装置(例如,双管注射器的第二筒)中的第二室中。

[0124] 因此,另一方面,本公开提供了含有本文所述的两部分反应性组合物的多室混合和/或分配装置,其中第一部分存在于多室混合和/或分配装置的第一室中,并且第二部分存在于多室混合和/或分配装置的第二室中。在某些实施方案中,多室混合和/或分配装置为含有本文所述的两部分反应性组合物的双管注射器,其中第一部分存在于双管注射器的第一筒中,并且第二部分存在于双管注射器的第二筒中。任选地,双管注射器可包括或连接到静态混合装置以在从注射器输送时混合每个筒的内容物。

[0125] 本公开的例示性实施方案

[0126] 公开了可提供交联的热固性聚合物材料以及制造和使用所述聚合物材料的方法的各种实施方案。

[0127] 实施方案1A为一种包含组分的反应产物的聚合物材料,所述组分包含: a) 具有至少两个且至多三个伯氨基基团、仲氨基基团、或它们的混合物的第一胺组分,条件是所述第一胺组分不是有机硅二胺;b) 第二胺组分,其具有 (i) 大于三个伯氨基基团,或(ii) 至少三个伯氨基基团和多个仲氨基基团,其中第二胺组分为具有碳主链的聚合物材料或具有带有多个链中氮原子的碳主链的聚合物材料;以及c) 式(IV)的化合物:



[0129] (IV),

[0130] 其中每个 R^4 独立地为烷基、取代的烷基、芳烷基、取代的芳烷基、烯基、芳基、或取代的芳基;其中聚合物材料为在交联的链中具有式 $-NR^5-(CO)-(CO)-NR^5-$ 的草酰胺基键的交联的聚草酰胺,其中每个 R^5 独立地为 H、烷基、取代的烷基、亚烷基、芳烷基、取代的芳烷基、烯基、芳基、或取代的芳基;并且其中第一胺组分的伯胺和/或仲胺和第二胺组分的伯胺的总量与草酸酯的当量重量比在0.8至1.2的范围内。

[0131] 实施方案2A为根据实施方案1A所述的聚合物材料,其中每个 R^5 独立地为H、烷基或亚烷基。

[0132] 实施方案3A为根据实施方案1A或2A所述的聚合物材料,其中每个 R^4 为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基或苯基。

[0133] 实施方案4A为根据实施方案1A至3A中任一项所述的聚合物材料,其中所述第一胺组分包含一种或多种C2-C48或更高级胺。

[0134] 实施方案5A为根据实施方案1A至4A中任一项所述的聚合物材料,其中所述第一胺组分包含一种或多种C2-C16胺。

[0135] 实施方案6A为根据实施方案5A所述的聚合物材料,形成所述聚合物材料的反应产物的组分的总胺含量的30或更少的当量百分比包含所述一种或多种C2-C16胺。

[0136] 实施方案7A为根据实施方案5A或6A所述的聚合物材料,其中所述一种或多种C2-C16胺为二胺或三胺。

[0137] 实施方案8A为根据实施方案5A至7A中任一项所述的聚合物材料,其中一种或多种C2-C16胺选自乙二胺、1,2-丙二胺、1,3-丙二胺、1,4-丁二胺、1,6-己二胺、1,8-辛二胺、1,12-十二烷二胺、亚甲基双环己胺、间-和对-苯二甲胺、双(氨基甲基)环己烷、哌嗪、异佛尔酮二胺、N-(2-氨基乙基)哌嗪、N,N'-双(3-氨基丙基)哌嗪、三(2-氨基乙基)胺、3,3'-二氨基二丙醚、1,13-二氨基-4,7,10-三氧杂十三烷、八氢-4,7-亚甲基-1H-茚二甲胺、4,4'-氧双(氨基甲基)苯、2-甲基哌嗪、2,5-二甲基哌嗪、4,4'-三亚甲基二哌啶、二氨基环己烷、双(氨基乙基)苯、亚甲基二苯胺、苯二胺、二氨基萘、甲苯二胺、3,3'-二氨基-N-甲基二丙胺、2,2'-二氨基二乙醚、4,4'-氧双(氨基甲基)苯、2,5-双(氨基甲基)噻吩、氧基二苯胺、聚醚胺、以及它们的组合。

[0138] 实施方案9A为根据实施方案1A至8A中任一项所述的聚合物材料,其中所述第一胺组分包含一种或多种C17-C48或更高级胺。

[0139] 实施方案10A为根据实施方案9A所述的聚合物材料,其中所述一种或多种C17-C48或更高级胺为二胺或三胺。

[0140] 实施方案11A为根据实施方案9A或10A所述的聚合物材料,其中形成所述聚合物材料的反应产物的组分的总胺含量的0至50当量百分比包含所述一种或多种C17-C48或更高级胺。

[0141] 实施方案12A为根据实施方案9A至11A中任一项所述的聚合物材料,其中形成所述聚合物材料的反应产物的组分的总胺含量的5至40当量百分比范围包含所述一种或多种C17-C48或更高级胺。

[0142] 实施方案13A为根据实施方案9A或12A中任一项所述的聚合物材料,其中所述一种或多种C17-C48或更高级的胺包含C36二胺的高度支化的混合物。

[0143] 实施方案14A为根据实施方案1A至13A中任一项所述的聚合物材料,其中所述第一胺组分包含一种或多种C2-C16胺和一种或多种C17-C48或更高级胺。

[0144] 实施方案15A为根据实施方案1A至14A中任一项所述的聚合物材料,其中所述第二胺组分包含聚乙烯亚胺。

[0145] 实施方案16A为根据实施方案15A所述的聚合物材料,其中所述聚乙烯亚胺具有在600至100,000道尔顿范围内的数均分子量(M_n)。

[0146] 实施方案17A为根据实施方案15A或16A所述的聚合物材料,其中所述聚乙烯亚胺具有在1,200至100,000道尔顿范围内的数均分子量(M_n)。

[0147] 实施方案18A为根据实施方案15A至17A中任一项所述的聚合物材料,其中所述聚乙烯亚胺具有在10,000至70,000道尔顿范围内的数均分子量(M_n)。

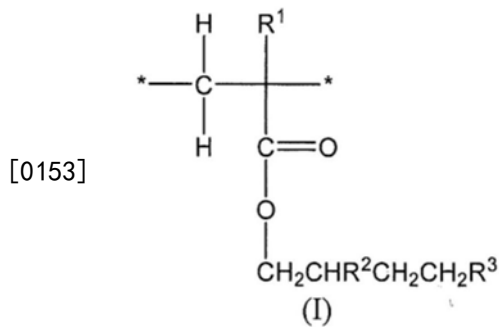
[0148] 实施方案19A为根据实施方案15A或18A中任一项所述的聚合物材料,其中所述聚乙烯亚胺中5至50当量百分比范围的氨基基团用一种或多种有机酸滴定。

[0149] 实施方案20A为根据实施方案19A所述的聚合物材料,其中所述一种或多种有机酸包含羧酸。

[0150] 实施方案21A为根据实施方案20A所述的聚合物材料,其中所述羧酸为链烷酸。

[0151] 实施方案22A为根据实施方案21A所述的聚合物材料,其中链烷酸包含辛酸和/或异硬脂酸。

[0152] 实施方案23A为根据实施方案1A至22A中任一项所述的聚合材料,其中所述第二胺组分包含聚合物B,所述聚合物B包含:80重量%至99.9重量%范围的多种式(I)的第一单体单元:



[0154] 其中:每个 R^1 独立地为氢或甲基; R^2 和 R^3 各自独立地为具有4至14个碳原子的直链或支化烷基;和至少三个具有伯氨基基团的单体单元。

[0155] 实施方案24A为根据实施方案23A所述的聚合材料,其中聚合物B包含90重量%至99.5重量%范围的多种式(I)的第一单体单元。

[0156] 实施方案25A为根据实施方案23A或24A所述的聚合材料,其中聚合物B包含95重量%至99重量%范围的多种式(I)的第一单体单元。

[0157] 实施方案26A为根据实施方案23A至25A中任一项所述的聚合物材料,其中聚合物B具有在12,000道尔顿至100,000道尔顿范围内的重均分子量 (M_w)。

[0158] 实施方案27A为根据实施方案23A至26A中任一项所述的聚合物材料,其中聚合物B具有在18,000道尔顿至65,000道尔顿范围内的重均分子量 (M_w)。

[0159] 实施方案28A为根据实施方案23A至27A中任一项所述的聚合材料,其中具有伯氨基基团的聚合物B的所述多个单体单元的单体单元为胺或聚胺与由马来酸酐形成的单体单元或由乙烯基二甲基吡内酯形成的单体单元的反应产物。

[0160] 实施方案29A为根据实施方案28A所述的聚合物材料,其中所述胺为二胺或三胺。

[0161] 实施方案30A为根据实施方案28A或29A所述的聚合物材料,其中所述胺为乙二胺、丙二胺、丁二胺、己二胺、哌嗪、聚醚胺、二聚二胺、3(4),8(9)-双-(氨基甲基)-三环-[5,2,1,02,6]癸烷、或它们的组合。

[0162] 实施方案31A为根据实施方案28A至30A中任一项所述的聚合物材料,其中所述聚胺为聚醚胺。

[0163] 实施方案32A为根据实施方案23A至31A中任一项所述的聚合物材料,其中所述聚合物B在室温下流动。

[0164] 实施方案33A为根据实施方案23A至32A中任一项所述的聚合物材料,其中所述聚合物B为疏水的。

[0165] 实施方案34A为根据实施方案1A至33A中任一项所述的聚合物材料,其中形成所述聚合物材料的反应产物的组分的总伯胺含量的10当量百分比至80当量百分比范围包含所述第二胺组分。

[0166] 实施方案35A为根据实施方案1A至34A中任一项所述的聚合物材料,其中形成所述聚合物材料的反应产物的组分的总伯胺含量的20当量百分比至50当量百分比范围包含所述第二胺组分。

[0167] 实施方案36A为根据实施方案1A至35A中任一项所述的聚合物材料,还包含选自下列的组分:非离子表面活性剂、聚乙二醇、填料、染料、抗氧化剂、增粘剂、溶剂、稀释剂、粘度调节剂、抗微生物剂(例如,抗菌剂)、以及它们的组合。

[0168] 实施方案37A为根据实施方案36A所述的聚合物材料,其中所述聚乙二醇具有在200至2,000道尔顿范围内的重均分子量(M_w)。

[0169] 实施方案38A为根据实施方案1A至37A中任一项所述的聚合物材料,其中所述第一胺组分、所述第二胺组分或两者包含受阻断和/或保护的氨基基团。

[0170] 实施方案1B为一种粘合剂组合物,其包含根据实施方案1A至38A中任一项的聚合物材料。

[0171] 实施方案1C为两部分反应性组合物,其包含:a)第一部分,其包含含草酰胺基的化合物和式(IV)的化合物;

[0172] 其中所述含草酰胺基的化合物具有至少两个式 $-NR^5-(CO)-(CO)-OR^4$ 的基团,其中每个 R^4 独立地为烷基、取代的烷基、芳烷基、取代的芳烷基、烯基、芳基、或取代的芳基;其中每个 R^5 独立地为H、烷基、取代的烷基、亚烷基、芳烷基、取代的芳烷基、烯基、芳基、或取代的芳基;其中式 $-NR^5-(CO)-(CO)-OR^4$ 的基团为第一胺组分与式(IV)的化合物的反应产物;其中第一胺组分具有至少两个且至多三个伯氨基基团、仲氨基基团、或它们的混合物;其中所述含草酰胺基的化合物不含硅氧烷链段;并且其中式(IV)的化合物具有下式:

[0173] $R^4O-(CO)-(CO)-OR^4$

[0174] (IV),

[0175] 其中每个 R^4 独立地为烷基、取代的烷基、芳烷基、取代的芳烷基、烯基、芳基、或取代的芳基;以及b)第二部分,其包含第二胺组分,所述第二胺组分具有(i)大于三个伯氨基基团,或(ii)至少三个伯氨基基团和多个仲氨基基团,其中第二胺组分为具有碳主链的聚合物材料或具有带有多个链中氮原子的碳主链的聚合物材料。

[0176] 实施方案2C为根据实施方案1C所述的两部分反应性组合物,其中每个 R^5 独立地为H、烷基或亚烷基。

[0177] 实施方案3C为根据实施方案1C或2C所述的两部分反应性组合物,其中每个 R^4 为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基或苯基。

[0178] 实施方案4C为根据实施方案1C至3C中任一项所述的两部分反应性组合物,其中所述第二胺组分包含聚乙烯亚胺。

[0179] 实施方案5C为根据实施方案4C所述的两部分反应性组合物,其中所述聚乙烯亚胺具有在600至100,000道尔顿范围内的数均分子量(M_n)。

[0180] 实施方案6C为根据实施方案4C或5C所述的两部分反应性组合物,其中所述聚乙烯亚胺具有在1,200至100,000道尔顿范围内的数均分子量(M_n)。

[0181] 实施方案7C为根据实施方案4C至6C中任一项所述的两部分反应性组合物,其中所述聚乙烯亚胺具有在10,000至70,000道尔顿范围内的数均分子量(M_n)。

[0182] 实施方案8C为根据实施方案4C至7C中任一项所述的两部分反应性组合物,其中所

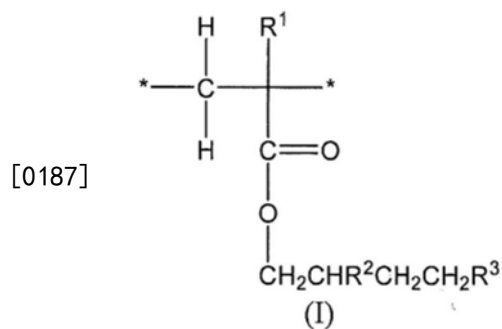
述聚乙烯亚胺中5至50当量百分比的氨基基团用一种或多种有机酸滴定。

[0183] 实施方案9C为根据实施方案8C所述的两部分反应性组合物,其中所述一种或多种有机酸包含羧酸。

[0184] 实施方案10C为根据实施方案9C所述的两部分反应性组合物,其中所述羧酸为链烷酸。

[0185] 实施方案11C为根据实施方案10C所述的两部分反应性组合物,其中链烷酸包含辛酸和/或异硬脂酸。

[0186] 实施方案12C为根据实施方案1C至11C中任一项所述的两部分反应性组合物,其中所述第二胺组分包含聚合物B,所述聚合物B包含:80重量%至99.9重量%范围的多种式(I)的第一单体单元:



[0188] 其中每个 R^1 独立地为氢或甲基; R^2 和 R^3 各自独立地为具有4至14个碳原子的直链或支化烷基;和至少三个具有伯氨基基团的单体单元。

[0189] 实施方案13C为根据实施方案12C所述的两部分反应性组合物,其中聚合物B包含90重量%至99.5重量%范围的多种式(I)的第一单体单元。

[0190] 实施方案14C为根据实施方案12C或13C所述的两部分反应性组合物,其中聚合物B包含95重量%至99重量%范围的多种式(I)的第一单体单元。

[0191] 实施方案15C为根据实施方案12C至14C中任一项所述的两部分反应性组合物,其中聚合物B具有在12,000道尔顿至100,000道尔顿范围内的重均分子量(M_w)。

[0192] 实施方案16C为根据实施方案12C至15C中任一项所述的两部分反应性组合物,其中聚合物B具有在18,000道尔顿至65,000道尔顿范围内的重均分子量(M_w)。

[0193] 实施方案17C为根据实施方案12C至16C中任一项所述的两部分反应性组合物,其中具有伯氨基基团的聚合物B的所述多个单体单元的单体单元为胺或聚胺与由马来酸酐形成的单体单元或由乙烯基二甲基吡内酯形成的单体单元的反应产物。

[0194] 实施方案18C为根据实施方案17C所述的两部分反应性组合物,其中所述胺为二胺或三胺。

[0195] 实施方案19C为根据实施方案17C或18C所述的两部分反应性组合物,其中所述胺为乙二胺、丙二胺、丁二胺、己二胺、哌嗪、聚醚胺、二聚体二胺、3(4),8(9)-双-(氨基甲基)-三环-[5,2,1,0₂,6]癸烷、或它们的组合。

[0196] 实施方案20C为根据实施方案17C所述的两部分反应性组合物,其中所述聚胺为聚醚胺。

[0197] 实施方案21C为根据实施方案12C至20C中任一项所述的两部分反应性组合物,其中聚合物B在室温下流动。

[0198] 实施方案22C为根据实施方案12C至21C中任一项所述的两部分反应性组合物,其中聚合物B为疏水的。

[0199] 实施方案23C为根据实施方案1C至22C中任一项所述的两部分反应性组合物,其中形成所述聚合物材料的反应产物的组分的总伯胺含量的10当量百分比至80当量百分比范围包含所述第二胺组分。

[0200] 实施方案24C为根据实施方案1C至23C中任一项所述的两部分反应性组合物,其中形成所述聚合物材料的反应产物的组分的总伯胺含量的20当量百分比至50当量百分比范围包含所述第二胺组分。

[0201] 实施方案25C为根据实施方案1C至24C中任一项所述的两部分反应性组合物,还包含选自下列的组分:非离子表面活性剂、聚乙二醇、填料、染料、抗氧化剂、增粘剂、溶剂、稀释剂、粘度调节剂、抗微生物剂(例如,抗菌剂)、以及它们的组合。

[0202] 实施方案26C为根据实施方案25C所述的两部分反应性组合物,其中所述聚乙二醇具有在200至2,000道尔顿范围内的重均分子量(M_w)。

[0203] 实施方案27C为根据实施方案1C至26C中任一项所述的两部分反应性组合物,其中所述第一部分存在于多室混合和/或分配装置的第一室中,并且所述第二部分存在于多室混合和/或分配装置的第二室中。

[0204] 实施方案28C为根据实施方案1C至27C中任一项所述的两部分反应性组合物,其中所述第一胺组分、所述第二胺组分或两者包含受阻断和/或保护的氨基基团。

[0205] 实施方案1D为一种含有根据实施方案1C至27C中任一项所述的两部分反应性组合物的多室混合和/或分配装置,其中所述第一部分存在于所述多室混合和/或分配装置的第一室中,并且所述第二部分存在于所述多室混合和 /或分配装置的第二室中。

[0206] 实施方案1E为一种含有根据实施方案1C至27C中任一项所述的两部分反应性组合物的双筒注射器,其中所述第一部分存在于双筒注射器的第一筒中,并且所述第二部分存在于双筒注射器的第二筒中。

[0207] 实施方案1F为一种制备聚合物材料的方法,其包括:提供根据实施方案1C至27C中任一项所述的两部分反应性组合物;以及在有效使所述第一部分和所述第二部分反应以形成所述聚合物材料的条件下将第一部分和第二部分组合。

[0208] 实施方案2F为根据实施方案1F所述的方法,其中有效使所述第一部分和所述第二部分反应以形成所述聚合物材料的条件包括室温或体温。

[0209] 实施方案3F为根据实施方案1F或2F所述的方法,其中将第一部分和第二部分组合包括将第一部分和第二部分混合。

[0210] 实施方案1G为一种可通过根据实施方案1F至3F中任一项所述的方法制备的聚合物材料。

[0211] 实施方案1H为一种通过根据实施方案1F至3F中任一项所述的方法制备的聚合物材料。

[0212] 通过以下非限制性实施例,进一步示出了本公开的目的和优点,但在这些实施例中引用的具体材料及其量以及其它条件和细节不应视为对本公开的不当限制。

[0213] 实施例

[0214] 表1:材料列表

组分缩写	化学说明	化学来源	当量重量
C18Acr	C18 丙烯酸酯材料*	制备描述于下文*	
DEO	草酸二乙酯	马萨诸塞州沃德希尔的阿法埃莎公司 (Alfa Aesar, Ward Hill, MA)	73
PEI	聚乙烯亚胺	宾夕法尼亚州沃明斯特的 Polysciences 公司 (Polysciences, Inc., Warminster, PA)	43(所有胺), 172(伯胺)
PRIAMINE 1075	C36 二聚体二胺	Croda, Edison, NJ	270
HD	1,6-己二胺	美国威斯康星州密尔沃基的西格玛奥德里奇公司 (Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI)	58
TRIS	三(2-氨基乙基)胺	美国威斯康星州密尔沃基的西格玛奥德里奇公司 (Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI)	48.7
[0215] T-403	Jeffamine 聚氧丙烯三胺	美国德克萨斯州伍德兰的亨斯迈公司 (Huntsman, The Woodlands, TX)	152
IPDA	异弗尔酮二胺, Epicure 3300	俄亥俄州哥伦布的迈图公司 (Momentive, Columbus, OH)	85
TCD	八氢-4,7-亚甲基-1H-茛二甲胺	德克萨斯州达拉斯的欧季亚公司 (Oxea Corporation, Dallas, TX)	97
XTA-801	1,4-二甲基环己胺	美国德克萨斯州伍德兰的亨斯迈公司 (Huntsman, The Woodlands, TX)	114
MXDA	间苯二甲胺	美国威斯康星州密尔沃基的西格玛奥德里奇公司 (Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI)	68
TTD	4,7,10-三氧杂十三烷-1,13-二胺	美国新泽西州弗洛勒姆帕克的巴斯夫公司 (BASF, Florham Park, NJ)	110
RFD-270	脂环族聚醚二胺	美国德克萨斯州伍德兰的亨斯迈公司 (Huntsman, The Woodlands, TX)	135
EDR-176	乙二醇-双丙胺	美国德克萨斯州伍德兰的亨斯迈公司 (Huntsman, The Woodlands, TX)	88
ED	乙二胺	美国威斯康星州密尔沃基的西格玛奥德里奇公司 (Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI)	30
[0216] VDM	乙烯基二甲基吡内酯	明尼苏达州圣保罗的 3M 公司 (3M, St. Paul, MN)	-
VAZO 67	2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)	特拉华州威尔明顿的杜邦公司 (DuPont, Wilmington, DE)	-
IOTG	巯基乙酸异辛酯	新泽西州蒂内克的埃文斯化学有限责任公司 (Evans Chemetics LP, Teaneck, NJ)	-

[0217] *通常按照美国专利8,137,807的方法1并使用ISOFOL 18T(购自Sasol)作为起始链烷醇合成C18丙烯酸酯材料。通过气相色谱测定,得到的C18丙烯酸酯材料具有16% C16、47% C18和32% C20的近似分布。

[0218] 比较例

[0219] 比较例1

[0220] 将聚乙烯亚胺1200 (1.2克) 称入铝盘中。通过微量移液管添加草酸二乙酯 (DEO, 0.072克, $d=1.076\text{g/mL}$, $67\mu\text{L}$)。使用木制搅拌棒快速搅拌混合物。在30秒内, 混合物变得部分胶凝。继续混合数分钟, 然后使混合物静置。几小时后, 混合物保持粘稠的可流动凝胶状物质。在让混合物在周末静置后, 观察到很小的变化。这并不令人意外, 因为1.2克PEI相当于28毫当量的总胺 (胺当量=43), 其中7毫当量为伯胺且14毫当量为仲胺, 而仅添加1毫当量的DEO。

[0221] 比较例2

[0222] 如比较例1中所述, 将聚乙烯亚胺1200 (1.2克, 7毫当量伯胺、21毫当量伯胺加仲胺) 与不同量的DEO混合, 并且结果描述于表2中。

[0223] 表2: 比较例2的结果

DEO(毫当量)			
5	10	15	20
柔软的粘性不可流动凝胶	柔软的粘性不可流动凝胶	更硬的非粘性凝胶; 不是很坚固	硬的更韧凝胶; 不是很坚固

[0225] 比较例3

[0226] 如比较例2中所述, 将Jeffamine T-403 (当量重量152, 4.236克, 28毫当量) 与不同量的DEO混合。反应似乎相当缓慢, 并且几天静置后观察到的结果描述于表3中。

[0227] 表3: 比较例3的结果

DEO(毫当量)						
1	5	10	15	20	30	40
粘滞液体	粘滞液体	一些胶凝迹象	很多胶凝迹象	交联的粘性凝胶; 可作为单个固体块从盘中除去	一些胶凝迹象, 但又可流动	一些胶凝迹象, 但又可流动

[0229] 比较例4

[0230] 制备PEI 1200和Jeffamine T-403的72:28重量/重量混合物以提供伯胺当量重量为大约73的混合物。如比较例2中所述, 将该胺混合物 (1.2克) 与不同量的DEO混合。所有反应都相当快, 凝胶时间<30秒, 并且结果描述于表 4中。用PEI 600重复比较例4, 得到类似的结果。

[0231] 表4: 比较例4的结果

DEO(克)					
0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	2.4
柔软的橡胶状凝胶	橡胶状的更韧一点的凝胶	更硬更韧的柔性凝胶; 不坚固	更硬更韧的柔性凝胶; 不坚固	更硬更韧的柔性凝胶; 不坚固	更软的柔性凝胶; 留下一些未固化的液体

[0233] 比较例5

[0234] 双筒注射器在一个筒中装有来自比较例4的胺混合物 (1.2克) 且在第二筒中装有DEO (0.6克) 加乙醇 (0.6克)。将混合尖端和柱塞附接到注射器上, 并将注射器的内容物排出到铝盘中。看起来内容物被充分混合, 并且盘中的混合物快速交联。在让乙醇蒸发后, 形成相当柔性的膜。然而, 该膜不是很坚固, 并且易于因弯曲而撕裂或折断。

[0235] 比较例6

[0236] 将Jeffamine T-403 (1.52克) 和DEO (0.99克) 在小瓶中混合。确保温和放热。¹H-NMR分析指示草酸酯封端的Jeffamine和未反应的DEO的混合物。将该混合物装入双筒注射器的一个筒中,并将当量体积的PEI 1200装入第二筒中。将混合尖端和柱塞附接到注射器上,并将注射器的内容物排出到铝盘中。挤出的混合物迅速交联(约10秒)以形成清澈柔性凝胶,虽然它不是很坚固。

[0237] 评估固化的组合物的成膜能力和性质的一般工序:

[0238] 每种反应性组分的溶液在甲醇中以1毫当量/毫升溶液的浓度制备。对于 PEI组分,制备溶液以使其含有1毫当量的伯胺/mL溶液。

[0239] 比较例7

[0240] 将PEI 1200的甲醇溶液 (5mL, 5毫当量) 在15mL离心管中与不同量的甲醇DEO溶液 (分别为1mL、2mL、3mL和5mL) 混合。将离心管加盖并置于摇摆式混合器上。过夜没有发生胶凝。将溶液倒入铝制称量盘中以蒸发甲醇,然后置于40°C的烘箱中4小时。该实验指示,当充分混合时,DEO/PEI混合物只有在它们以大约相等的比率混合时才会形成交联的膜。结果列于表5中。

[0241] 表5:比较例7的结果

DEO 溶液(mL)			
1	2	3	5
胶粘的液体	胶粘的粘滞液体	胶粘的粘滞得多的液体	硬膜

[0243] 实施例

[0244] 实施例1A-1R

[0245] 通过混合适量的甲醇溶液并将混合物倒入铝制称量盘中来制备各种比率的酯组分:胺组分。让溶剂在环境温度下蒸发至少2天。在下文所示的表6 中,对所得交联膜给出1(差)至5(良好)的定性评级。评级为1意味着交联的材料在干燥时破裂,或非常脆,并且不可从盘中除去而不破碎成小块;评级为3意味着膜可一块从盘中除去,但是在挠曲或弯曲时它将易于破碎;并且评级为5意味着该膜相当坚韧并且可在从盘中除去后承受挠曲而不破碎。一般来讲,含有PRIAMINE的膜相当柔韧,而含有HD和TRIS的膜更硬且更脆。重复实施例1A-1R,不同之处在于PEI 1200被PEI 10,000替代。获得类似的膜,但通常它们比来源于PEI 1200的那些膜看起来更脆。

[0246] 表6:实施例1A-1R的结果(每种组分以当量示出)

实施例	DEO	PEI 1200	T-403	PRIAMINE 1075	HD	TRIS	定量评级
1A	4	2	1	1	-	-	5
1B	5	2	1	2	-	-	5
1C	5	2	2	1	-	-	4

[0248]	1D	5	3	1	1	-	-	4
	1E	3	1	1	1	-	-	5
	1F	5	1	1	1		-	3
	1G	4	2	1	-	1	-	5
	1H	5	2	1	-	2	-	3
	1I	5	2	2	-	1	-	4
	1J	5	3	1	-	1	-	5
	1K	3	1	1	-	1	-	3
	1L	5	1	1	-	1	-	3
	1M	4	2	1	-	-	1	3
	1N	5	2	1	-	-	2	4
	1O	5	2	2	-	-	1	5
	1P	5	3	1	-	-	1	5
	1Q	3	1	1	-	-	1	3
	1R	5	1	1	-	-	1	2

[0249] 实施例2A-2H

[0250] 通过混合适量的DEO、PRIAMINE 1075和PEI 1200或PEI 10,000的甲醇溶液并将混合物倒入铝制称量盘中制备各种比率的酯组分:胺组分。让溶剂在环境温度下蒸发至少2天。在下表7和8中,对所得交联膜给出1(差)至5(良好)的定性评级。

[0251] 表7:实施例2A-2D的结果(每种组分以当量示出)

[0252]	实施例	DEO	PEI 1200	PRIAMINE 1075	评级	注解
	2A	4	2	2	5+	易于流泪
	2B	3	2	1	5	易于流泪
	2C	4	3	1	5	易于流泪
	2D	4	1	1	2	脆性,易碎

[0253] 表8:实施例2E-2H的结果(每种组分以当量示出)

[0254]	实施例	DEO	PEI 10,000	PRIAMTNE 1075	评级	注解
	2E	4	2	2	4	革质,易于流泪
	2F	3	2	1	3	革质
	2G	4	3	1	5	革质
	2H	4	1	1	1	易碎

[0255] 实施例3A-3F

[0256] 通过混合表9中列出的DEO(4当量)、PEI 1200(3当量)和短链胺(1当量)的甲醇溶液来制备三组分制剂。如实施例1-2中所述来制备膜并评级。当将一滴去离子水置于这些膜上时,它们会显著膨胀并迅速吸收水,指示它们的亲水性。相比之下,在含有PRIAMINE作为胺组分的一部分的实施例1-2中制备的那些膜疏水得多;当滴到它们的表面上时,水滴仍然为珠状且未被吸收。

[0257] 表9:实施例3A-3F的结果

[0258]	实施例	短链胺	评级	注解
	3A	HD	5+	非常有弹性,稍微发粘
	3B	TRIS	5	有弹性,柔韧

3C	XTA-801	2	脆性膜
3D	MXDA	2	易碎
3E	TTD	2	脆性膜
3F	RFD-270	3	柔韧但脆性的膜

[0259] 实例4A-4G

[0260] 通过混合表10中列出的DEO (5当量)、PEI 1200 (2当量)、PRIAMINE 1075 (2当量)和短链胺 (1当量)的甲醇溶液来制备实施例4制剂。如实施例1至3 中所述来制备膜,并测试拉伸力和伸长率。

[0261] 表10:实例4A-4G的结果

[0262]

实施例编号	4A	4B	4C	4D	4E	4F	4G
短链胺	XTA-801	MXDA	TTD	RFD-270	HD	TRIS	ED
拉伸力 (Kgf)	0.90	0.89	0.34	0.75	0.91	0.65	1.04
伸长率 (%)	92	108	103	97	75	114	204

[0263] 实例5A-5D

[0264] 通过混合DEO (5当量)、PEI 1200 (2当量)、PRIAMINE 1075 (2当量)和 HD (1当量)的甲醇溶液来制备实施例5制剂。在一些制剂中,将辛酸 (可从西格玛-奥德里奇 (Sigma-Aldrich) 购得) 加入PEI的甲醇溶液中以使总胺含量的一定百分比 (5%、10%或25%) 质子化。如上所述来制备膜,并测试拉伸力和伸长率。

[0265] 表11:实例5A-5D的结果

[0266]

实施例编号	5A	5B	5C	5D
-------	----	----	----	----

[0267]

%辛酸	0	5	10	25
拉伸力 (Kgf)	0.91	0.84	0.72	0.22
伸长率 (%)	73	187	167	273

[0268] 实例6A-6D

[0269] 通过混合各种比率的DEO:PEI 1200 (25%用辛酸中和):PRIAMINE 1075:HD的甲醇溶液来制备实施例6制剂。如上所述来制备膜,并测试拉伸力和伸长率。

[0270] 表12:实例6A-6D的结果 [表格格式自上文改变]

[0271]

实施例编号	6A	6B	6C	6D
组分的当量比率 DEO:PEI:PRIAMINE:HD	5:2.5:2:0.5	5:2:2:1	5:1.5:2:1.5	5:1:2:2
拉伸力 (Kgf)	0.089	0.22	1.16	1.23
伸长率 (%)	807	273	593	127

[0272] 实例7A-7BH

[0273] 使用ED作为短链二胺的实施例

[0274] 在实施例7的一些制剂中,添加聚乙二醇200以改善各种组分的相容性。表13-18示出对于由DEO、PEI 1200 (5%用辛酸滴定)、PRIAMINE 1075、ED 和不同量的PEG 200组成的

实施例7制剂获得的数据的结果。用未滴定的PEI 1200和用辛酸(OA)滴定10%和25%的PEI 1200制备附加的实施例7样品。具有各种滴定量的辛酸的这些附加实施例7样品的结果与表13至18中所示的结果类似。

[0275] 表13:实施例7A-7J的结果(每种组分以当量示出)

实施 例	DEO	PEI-1200, 辛酸 5%	PRIAMINE 1075	ED	PEG 200	拉伸力(克 力)	%伸长 率
7A	5	2.5	2	0.5	0	397.9	200
7B	5	2	2	1	0	998.8	151
7C	5	1.5	2	1.5	0	1762.2	141
7D	5	1	2	2	0	无膜	无膜
7E	5	0.5	2	2.5	0	无膜	无膜
7F	5	1	2	1	0	无膜	无膜
7G	5	2	2	0.5	0	1452.8	285
7H	5	0.5	2	1	0	无膜	无膜

7I	4.5	2	2	0.5	0	615.7	175
7J	3.5	0.5	2	1	0	无膜	无膜

[0278] 表14:实施例7K-7T的结果(每种组分以当量示出)

实施 例	DEO	PEI-1200, 辛酸 5%	PRIAMINE 1075	ED	PEG 200	拉伸力(克 力)	%伸长 率
7K	5	2.5	2	0.5	0.1	495.6	179
7L	5	2	2	1	0.1	505.7	255
7M	5	1.5	2	1.5	0.1	774.4	73
7N	5	1	2	2	0.1	无膜	无膜
7O	5	0.5	2	2.5	0.1	无膜	无膜
7P	5	1	2	1	0.1	无膜	无膜
7Q	5	2	2	0.5	0.1	1112.7	249
7R	5	0.5	2	1	0.1	无膜	无膜
7S	4.5	2	2	0.5	0.1	498.2	161
7T	3.5	0.5	2	1	0.1	无膜	无膜

[0280] 表15:实施例7U-7AD的结果(每种组分以当量示出)

实施 例	DEO	PEI-1200, 辛酸 5%	PRIAMINE 1075	ED	PEG 200	拉伸力(克 力)	%伸长 率
7U	5	2.5	2	0.5	0.25	499.6	159
7V	5	2	2	1	0.25	855.2	133
7W	5	1.5	2	1.5	0.25	1547.9	183
7X	5	1	2	2	0.25	无膜	无膜
7Y	5	0.5	2	2.5	0.25	无膜	无膜
7Z	5	1	2	1	0.25	991.8	5
7AA	5	2	2	0.5	0.25	791.6	160
7AB	5	0.5	2	1	0.25	无膜	无膜
7AC	4.5	2	2	0.5	0.25	551.4	189
7AD	3.5	0.5	2	1	0.25	无膜	无膜

[0282] 表16:实施例7AE-7AN的结果(每种组分以当量示出)

实施 例	DEO	PEI-1200, 辛酸 5%	PRIAMINE 1075	ED	PEG 200	拉伸力(克 力)	%伸长 率	
[0283]	7AE	5	2.5	2	0.5	0.5	267.3	184
	7AF	5	2	2	1	0.5	628.7	220
	7AG	5	1.5	2	1.5	0.5	968.6	45
	7AH	5	1	2	2	0.5	无膜	无膜
	7AI	5	0.5	2	2.5	0.5	无膜	无膜
	7AJ	5	1	2	1	0.5	1200.1	11
	7AK	5	2	2	0.5	0.5	872.1	231
[0284]	7AL	5	0.5	2	1	0.5	无膜	无膜
	7AM	4.5	2	2	0.5	0.5	412.1	119
	7AN	3.5	0.5	2	1	0.5	无膜	无膜

[0285] 表17: 实施例7A0-7AX的结果(每种组分以当量示出)

实施 例	DEO	PEI-1200, 辛酸 5%	PRIAMINE 1075	ED	PEG 200	拉伸力(克 力)	%伸长 率	
[0286]	7AO	5	2.5	2	0.5	1	263.2	132
	7AP	5	2	2	1	1	532.5	153
	7AQ	5	1.5	2	1.5	1	1176.3	137
	7AR	5	1	2	2	1	无膜	无膜
	7AS	5	0.5	2	2.5	1	无膜	无膜
	7AT	5	1	2	1	1	1278.2	17
	7AU	5	2	2	0.5	1	651.2	168
	7AV	5	0.5	2	1	1	无膜	无膜
	7AW	4.5	2	2	0.5	1	310.2	83
	7AX	3.5	0.5	2	1	1	无膜	无膜

[0287] 表18: 实施例7AY-7BH的结果(每种组分以当量示出)

实施 例	DEO	PEI-1200, 辛酸 5%	PRIAMINE 1075	ED	PEG 200	拉伸力(克 力)	%伸长 率	
[0288]	7AY	5	2.5	2	0.5	2	208.3	105
	7AZ	5	2	2	1	2	367	89
	7BA	5	1.5	2	1.5	2	728.9	96
	7BB	5	1	2	2	2	无膜	无膜
	7BC	5	0.5	2	2.5	2	无膜	无膜
	7BD	5	1	2	1	2	无膜	无膜
	7BE	5	2	2	0.5	2	500.6	113
	7BF	5	0.5	2	1	2	无膜	无膜
	7BG	4.5	2	2	0.5	2	204.1	62
	7BH	3.5	0.5	2	1	2	无膜	无膜

[0289] 表13至18中的几种实施例7制剂指示“无膜”形成。这是由于随着溶剂蒸发而快速结晶或相分离。然而,当配制成无溶剂材料并且用适当混合设备如用双筒注射器分配时,这些制剂中的大多数仍然可用作粘合剂。

[0290] 由DEO、PEI1200(0%、5%、10%、25%用辛酸滴定)、PRIAMINE和下列短链胺:HD、TRIS、MXDA、TTD、XTA-801、RFD-270、IPDA、EDR-176 和TCD制备附加的实施例7制剂(无表)。获得的所得膜表现出27至2283克力的拉伸强度,伸长率范围为6%至807%。

[0291] 制备其它附加的实施例7制剂(无表),其中PRIAMINE 1075用 PRIAMINE 1071、

PRIAMINE 1073或PRIAMINE 1074替代。这些附加实施例7制剂的所得膜表现出与表13至18中类似的拉伸强度和伸长率。

[0292] 实施例8A-8D:用异硬脂酸滴定的PEI

[0293] 如实施例7中所述来制备实施例8制剂,不同之处在于PEI 1200用异硬脂酸而不是辛酸滴定。如前所述,评估通过流延甲醇溶液而获得的膜的拉伸力和伸长率。用实施例8A-8D形成的膜韧性极强且比使用辛酸的相应实施例 7制剂坚固,指示可通过选择中和酸来控制物理性质。

[0294] 表19:实施例8A-8D的结果(每种组分以当量示出)

实施 例	DEO	PEI-1200, 异硬脂酸 5%	PRIAMINE 1075	ED	PEG 200	拉伸力(克 力)	%伸长 率
[0295] 8A	5	2.5	2	0.5	0.1	897.2	267
8B	5	2	2	1	0.1	1168.5	145
8C	5	2	2	0.5	0.1	1821.6	167
8D	4.5	2	2	0.5	0.1	795	107

[0296] 实施例9A-9E:掺入聚胺官能的丙烯酸酯

[0297] 向250mL琥珀色瓶中添加C18Acr (44.1g)、VDM (0.90g)、IOTG (1.125g) 和Vazo 67 (0.090g)。将乙酸乙酯加入最终组合物中以提供30%固体。瓶中的组分用氮气彻底脱气,然后密封。反应在65°C下的耐洗牢度试验仪 (LAUNDER-OMETER) 中进行24小时。从耐洗牢度试验仪中取出瓶子,并且在惰性条件下添加附加量的Vazo 67 (0.045g)。反应在65°C下的耐洗牢度试验仪中继续附加24小时。使用旋转蒸发器从所得产物中除去乙酸乙酯,并将所得聚合物 (40g, $5.75e^{-2}mol$ VDM) 溶解于80mL THF以准备后功能化反应。然后在室温下将共聚物滴加到1,3-丙二胺 (42.6g, $5.75e^{-1}mol$) 在10mL THF中的搅拌溶液中。10分钟后,将溶液真空加热至80°C以除去溶剂。通过沉淀到乙腈中除去过量的二胺。通过将聚合物溶液缓慢加入含有乙腈 (500mL) 的快速搅拌的烧杯中进行共聚物的纯化。使澄清的无色共聚物沉降,并且倾析溶剂。将共聚物在65°C下真空干燥,并附加重复该工序三次以除去残余杂质。

[0298] 将该制备的聚胺官能的丙烯酸酯 (大约0.69g/meq的胺, 3.09克) 称为“制备9”,并将其溶解于甲苯 (7.65克) 中以制备28.8%重量/重量溶液。根据表 20,该溶液用于如实施例7中所述来制备几种流延溶液。由每种实施例9制剂流延膜。所有实施例9制剂都产生橡胶状柔性膜材料,指示它们作为粘合剂的潜在用途。

[0299] 表20:实施例9A-9E的结果(每种组分以当量示出)

实施 例 编号	DEO	PEI 1200, 25%用 辛酸滴定	PRIAMINE 1075	乙 二 胺	“Prep 9”, 当量(28.8% 重 量/重量溶液的克数)
[0300] 9A	5	2	2	1	0 (0)
9B	5	1.75	2	1	0.25 (0.60)
9C	5	1.5	2	1	0.5 (1.21)
9D	5	1	2	1	1 (2.41)
9E	5	0	2	1	2 (4.83)

[0301] 实施例10:筛选表面活性剂和相容剂

[0302] 将PEI 1200 (10克) 和PRIAMINE 1075 (10克) 加入螺旋盖玻璃小瓶中以产生两相混合物。添加添加剂 (表面活性剂或相容剂, 1克) 以评估混溶性。将小磁力搅拌棒加到小瓶中,

将小瓶盖上盖,然后在搅拌下在热板上加热混合物以获得紧密混合物。将混合物从热板上除去,涡旋数秒,然后在环境温度下放置。静置过夜(大约18小时)后,目视检查混合物,结果如下。

[0303] 表21:实施例10的结果

结果	添加剂	来源
完全混溶	聚乙二醇 200	美国威斯康星州密尔沃基的西格玛奥德里奇公司 (Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI, USA)
	聚乙二醇 400	美国威斯康星州密尔沃基的西格玛奥德里奇公司 (Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI, USA)
	PRIPOL 2033 二聚体二醇	美国新泽西州爱迪生的禾大公司 (Croda, Edison, NJ, USA)
	单异硬脂酸甘油酯	美国俄亥俄州威克利夫的路博润公司 (Lubrizol, Wickliffe, OH, USA)
几乎可混溶	TBC, NF(柠檬酸三丁酯)	美国北卡罗莱纳州格林斯博罗的摩弗莱公司 (Morflex Inc., Greensboro, NC, USA)
	ESTOL1526	西班牙乌尼歇马国际公司 (Unichema International, Spain)
	EUTANOL G	德国莱茵河畔林茨蒙海姆的科宁公司 (Cognis, Monheim am Rhein, Germany)
	SPAN 80	美国俄勒冈州波特兰的 TCI 美国公司 (TCI America, Portland, OR, USA)

[0304]

	BRIJ-L4-LQ-AP	美国新泽西州爱迪生的禾大公司(Croda, Edison, NJ, USA)	
[0305]	不混溶	CARBOWAX 750	美国密歇根州米德兰市的陶氏化学公司(Dow Chemical Co., Midland MI, USA)
		2-8566 氨基流体	美国密歇根州米德兰市的陶氏化学公司(Dow Chemical Co., Midland, MI, USA)
		柠檬酸三乙酯	美国北卡罗莱纳州格林斯博罗的摩弗莱公司(Morflex Inc., Greensboro, NC, USA)
		癸二酸二丁酯	西班牙乌尼歇马国际公司(Unichema International, Spain)
		异硬脂酸异丙酯	西班牙乌尼歇马国际公司(Unichema International, Spain)
		甘油三辛酸酯/癸酸酯	西班牙乌尼歇马国际公司(Unichema International, Spain)
		PRIPURE 3759	西班牙乌尼歇马国际公司(Unichema International, Spain)
		ABIL QUAT 3272	德国赢创-高施米特公司(Evonik-Goldschmidt, Germany)
		月桂基吡咯烷酮	美国密歇根州沃特福德的 ISP 技术公司(ISP technologies, Waterford Twp, MI, USA)
		COSCAP G-7MC	美国马萨诸塞州萨默维尔的凤凰化学公司(Phoenix Chemical Inc., Somerville, NJ, USA)
		PEL-SIL AMOD	美国伊利诺斯州麦库克的 El é 公司(El é Corporation, McCook, IL, USA)
		RHODACAL DS-10	法国拉德芳斯的罗地亚公司(Rhodia, La D é fense, France)
		GLUCOPAN 225 DK	美国新泽西州弗洛勒姆帕克的巴斯夫公司(BASF, Florham Park, NJ, USA)
		GLUCOPAN 215 UP	美国新泽西州弗洛勒姆帕克的巴斯夫公司(BASF, Florham Park, NJ, USA)
		GLUCOPAN 425 N	美国新泽西州弗洛勒姆帕克的巴斯夫公司(BASF, Florham Park, NJ, USA)
		GLUCOPAN 625 UP	美国新泽西州弗洛勒姆帕克的巴斯夫公司(BASF, Florham Park, NJ, USA)
		PLANTACARE 818 UP	美国新泽西州弗洛勒姆帕克的巴斯夫公司(BASF, Florham Park, NJ, USA)
		PRIPLAST 3190	美国新泽西州爱迪生的禾大公司(Croda, Edison, NJ, USA)
		SPAN 120 LQ (脱水山梨糖醇异硬脂酸酯)	美国新泽西州爱迪生的禾大公司(Croda, Edison, NJ, USA)
		PRIPLAST 3196	美国新泽西州爱迪生的禾大公司(Croda, Edison, NJ, USA)
胆固醇	美国威斯康星州密尔沃基的西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI, USA)		
NIKKOL-TL-40	日本东京的日光化学公司(Nikko Chemicals, Tokyo, Japan)		

[0306] 实施例11:100%固体的两部分粘合剂的制备

[0307] 制备两部分粘合剂制剂,使得它们在混合时将由草酸酯(6当量)、PEI 1200(2当量)、PRIAMINE 1075(2当量)和短链胺(1当量)组成。使用相容添加剂以将两部分调整为相

等的重量。

[0308] A部分:将DEO(1克)与PRIAMINE 1075(1.23克)混合,

[0309] B部分:将PEI 1200(0.79克)与TRIS(0.11克)和PEG 200(1.33克)混合,

[0310] 双筒注射器在一个筒中装有A部分,并且B部分在第二筒中。将混合尖端和柱塞附接到注射器上,并将注射器的内容物排出到铝盘中。看起来内容物是充分混合的,并且盘中的混合物在室温条件下快速交联以提供坚韧的非粘性凝胶,它是适用于许多不同应用的粘合剂。

[0311] 通过用PEG 400、单异硬脂酸甘油酯或Pripol 2033替代PEG 200获得类似的结果。

[0312] 当TRIS被MXDA、IPDA、TCD或TTD替代时,仍然发生快速交联,但最终的凝胶非常粘,这可能是由于大量的非反应性添加剂。

[0313] 实施例12A-12E:100%固体的两部分粘合剂的制备并应用到刚性基材

[0314] 根据表22,以与实施例11相同的方式使用少量的添加剂制备两部分粘合剂制剂。双筒注射器装有实施例12A-12E:A部分在一个筒中,并且B部分在第二筒中。混合尖端和柱塞附接到注射器。将混合的粘合剂应用到各种基材的测试板上并根据美国专利8,729,197(Kropp,3M)中所述的重叠剪切粘合力测试方法评估重叠剪切粘合力。剪切强度(lbf/英寸²)报告在表23中。

[0315] 表22:实施例12A-12E的制备

实施例编号	A 部分		B 部分				
	DEO	PRIAMINE 1075	PEI 1200, 5% OA	PEI 1200, 25% OA	PRIAMINE 1075	ED	PEG 200
[0316] 12A	5.00	4.88	6.88	-	2.52	0.20	0.25
12B	5.00	4.19	5.51	-	3.21	0.20	0.25
12C	5.00	6.85	-	10.82	0.55	0.20	0.25
12D	5.00	5.75	-	8.66	1.63	0.20	0.25
12E	5.00	4.75	-	2.16	4.77	0.40	0.25

[0317] 表23:实施例12A-12E的重叠剪切粘合力测试结果

实施例编号	基底			
	玻璃纤维	PC/ABS	钢	尼龙
[0319] 12A	220	24	32	46
12B	204	1.4	14	30
12C	-	8	-	102
12D	290	30	94	100
12E	270	42	46	52

[0320] 实施例13:两部分粘合剂。作为皮肤粘合剂的应用

[0321] 实施例12C和12D的两部分制剂用于闭合猪的背部或膝部的切口。粘合剂显示出良好的粘合性和柔韧性,并且最终可剥离掉而不损伤皮肤。

[0322] 以上申请中所有引用的参考文献、专利或专利申请以一致的方式全文以引用方式并入本文。在并入的参考文献部分与本申请之间存在不一致或矛盾的情况下,应以前述说明中的信息为准。为了使本领域中的普通技术人员能够实践受权利要求书保护的本公开而给出的前述说明不应理解为是对本公开范围的限制,本公开的范围由权利要求书及其所有

等同形式限定。