



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108472402 A

(43)申请公布日 2018.08.31

(21)申请号 201680066887.1

(22)申请日 2016.09.22

(30)优先权数据

1501990 2015.09.25 FR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.05.16

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/FR2016/000144 2016.09.22

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/051083 FR 2017.03.30

(71)申请人 埃肯有机硅法国简易股份公司

地址 法国里昂

(72)发明人 G·克罗斯 C·莫伊奈

S·玛洛特

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专
利商标事务所 11038

代理人 张力更

(51)Int.Cl.

A61L 15/26(2006.01)

A61L 15/58(2006.01)

权利要求书5页 说明书23页

(54)发明名称

皮肤粘合性制品

(57)摘要

本发明的领域是用于医疗或辅助医疗用途
的皮肤粘合性制品的领域。

1. 皮肤粘合性制品, 包含:

- 载体S, 具有顶面S1和底面S2,
- 任选地, 至少一种粘结底漆C1, 其被施加到所述载体S的顶面S1的至少一部分上或全部上,

- 至少一个层D1, 其被连续或非连续地施加到所述载体S的顶面S1上或者当存在时的所述粘结底漆C1上, 并且其由具有以下性能的皮肤粘合性有机硅凝胶E构成:

a) 使用具有杆和圆锥体并且其重量之和等于62.5g的透度计, 根据标准NF ISO 2137测量的80mm/10至300mm/10、优选80mm/10至200mm/10的透入度, 以及

b) 对于涂覆到厚度为36 μ m的PET载体上的200g/m²的层来说, 并且根据标准ASTM D2979测量的600gf/cm²至900gf/cm²、优选700gf/cm²至850gf/cm²的即时胶粘性或“粘性”,

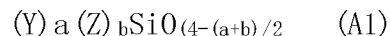
c) 对于涂覆到厚度为36 μ m的PET载体上的200g/m²的层来说, 并且通过在Bristol纸带上以180°的剥离角接触根据测试FINAT no.1的方法测量的1.05N/cm至1.25N/cm、优选1.10N/cm至1.20N/cm的粘合能力, 以及

d) 对于涂覆到厚度为36 μ m的PET载体上的200g/m²的层来说, 根据测试FINAT no.8的方法测量的大于3小时的在23℃下的静态剪切强度或“剪切”; 以及

- 任选地, 至少一个保护层F, 其由可剥离保护材料构成并且被施加到所述层D1上, 所述有机硅凝胶E通过有机硅组合物X的交联而获得, 所述有机硅组合物X包含:

1) 至少一种有机聚硅氧烷A, 其每分子包含至少两个各自结合到硅原子上的C₂-C₆烯基, 并且由以下单元构成:

(i) 至少两种式 (A1) 的单元:



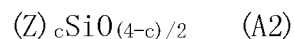
其中:

-Y表示C₂-C₆烯基基团, 并且优选乙烯基基团,

-Z表示单价烃基基团, 选自具有包含端值在内的1-8个碳原子的烷基基团, 例如甲基、乙基、丙基和3,3,3-三氟丙基基团, 环烷基基团, 例如环己基、环庚基、环辛基基团, 以及芳基基团如二甲苯基、甲苯基和苯基基团,

-a和b表示整数, a为1、2或3, b为0、1或2, 并且(a+b)为2或3;

(ii) 并且任选地, 至少一种式 (A2) 的单元:



其中:

-Z具有与如上相同的含义, 并且

-c表示为2或3的整数;

2) 至少一种有机聚硅氧烷B, 其每分子包含至少两个各自结合到硅原子上的氢原子并且优选至少三个各自结合到硅原子上的氢原子,

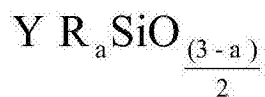
3) 至少一种氢化硅烷化催化剂C,

4) 至少一种氢化硅烷化反应抑制剂D,

5) 任选地, 至少一种添加剂K; 以及

6) 相对于有机硅组合物X的总重量为1.5%-3.5%重量、优选1.75%-3.0%重量的至少一种有机硅树脂Z, 其具有结合到硅原子上的烯基基团并且包含:

a) 至少一种式 (I) 的甲硅烷氧基单元:



(I)

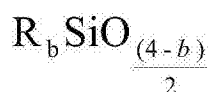
其中:

-Y表示C₂-C₆烯基基团,并且优选乙烯基基团,

-R是单价烃基基团,选自具有包含端值在内的1-8个碳原子的烷基基团,例如甲基、乙基、丙基和3,3,3-三氟丙基基团,环烷基基团,例如环己基、环庚基、环辛基基团,以及芳基基团如二甲苯基、甲苯基和苯基基团,并且

-a=0、1或2,并且优选a=1或2

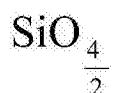
b) 至少一种式 (II) 的甲硅烷氧基单元:



(II)

其中R具有与如上相同的含义,并且b=1、2或3;以及

c) 至少一种式 (III) 的甲硅烷氧基单元Q:



(III)

具有以下的条件:

a) 确定有机聚硅氧烷A、B和Z的重量用量,以使得比率值 $R_{H_{Alk}} = n_H / t_{Alk}$ 在以下范围内:
 $0.10 \leq R_{H_{Alk}} \leq 0.80$, 优选在以下范围内: $0.20 \leq R_{H_{Alk}} \leq 0.80$, 并且更优选在以下范围内:
 $0.20 \leq R_{H_{Alk}} \leq 0.75$, 其中 n_H = 直接结合到有机聚硅氧烷B的硅原子上的氢原子的摩尔数并且
 t_{Alk} = 直接结合到有机聚硅氧烷A和有机硅树脂Z的硅原子上的烯基的摩尔数, 并且

b) 选择有机硅组合物X的成分的重量用量和粘度,以使得有机硅组合物X的粘度为在25℃下的200mPa.s-100000mPa.s, 优选在25℃下的200mPa.s-80000mPa.s。

2. 根据权利要求1所述的皮肤粘合性制品, 包含:

- 载体S, 具有顶面S1和底面S2,
- 至少一种粘结底漆C1, 其被施加到所述载体S的顶面S1的至少一部分上或全部上,
- 至少一个层D1, 其被连续或非连续地施加到所述粘结底漆C1上, 并且其由具有以下

性能的皮肤粘合性有机硅凝胶E构成:

a) 使用具有杆和圆锥体并且其重量之和等于62.5g的透度计, 根据标准NF ISO 2137测量的80mm/10至300mm/10、优选80mm/10至200mm/10的透入度, 以及

b) 对于涂覆到厚度为36μm的PET载体上的200g/m²的层来说, 并且根据标准ASTM D2979测量的600gf/cm²至900gf/cm²、优选700gf/cm²至850gf/cm²的即时胶粘性或“粘性”,

c) 对于涂覆到厚度为36μm的PET载体上的200g/m²的层来说, 并且通过在Bristol纸带上以180°的剥离角接触根据测试FINAT no.1的方法测量的1.05N/cm至1.25N/cm、优选1.10N/

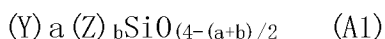
cm至1.20N/cm的粘合能力,以及

d) 对于涂覆到厚度为36 μ m的PET载体上的200g/m²的层来说,根据测试FINAT no.8的方法测量的大于3小时的在23℃下的静态剪切强度或“剪切”;以及

• 任选地,至少一个保护层F,其由可剥离保护材料构成并且被施加到所述层D1上,所述有机硅凝胶E通过有机硅组合物X的交联而获得,所述有机硅组合物X包含:

1) 至少一种有机聚硅氧烷A,其每分子包含至少两个各自结合到硅原子上的C₂-C₆烯基,并且由以下单元构成:

(i) 至少两种式 (A1) 的甲硅烷氧基单元:



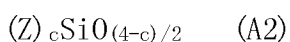
其中:

-Y表示C₂-C₆烯基基团,并且优选乙烯基基团,

-Z表示单价烃基基团,选自具有包含端值在内的1-8个碳原子的烷基基团,例如甲基、乙基、丙基和3,3,3-三氟丙基基团,环烷基基团,例如环己基、环庚基、环辛基基团,以及芳基基团如二甲苯基、甲苯基和苯基基团,

-a和b表示整数,a为1、2或3,b为0、1或2,并且(a+b)为2或3;

(ii) 并且任选地,至少一种式 (A2) 的甲硅烷氧基单元:



其中:

-Z具有与如上相同的含义,并且

-c表示为2或3的整数;

2) 至少一种有机聚硅氧烷B,其每分子包含至少两个各自结合到硅原子上的氢原子并且优选至少三个各自结合到硅原子上的氢原子,

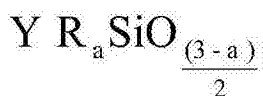
3) 至少一种氢化硅烷化催化剂C,

4) 至少一种氢化硅烷化反应抑制剂D,

5) 任选地,至少一种添加剂K;以及

6) 相对于有机硅组合物X的总重量为1.5%-3.5%重量、优选1.75%-3.0%重量的至少一种有机硅树脂Z,其具有结合到硅原子上的烯基基团并且包含:

a) 至少一种式 (I) 的甲硅烷氧基单元:



(I)

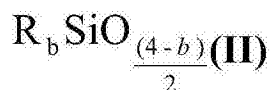
其中:

-Y表示C₂-C₆烯基基团,并且优选乙烯基基团,

-R是单价烃基基团,选自具有包含端值在内的1-8个碳原子的烷基基团,例如甲基、乙基、丙基和3,3,3-三氟丙基基团,环烷基基团,例如环己基、环庚基、环辛基基团,以及芳基基团如二甲苯基、甲苯基和苯基基团,并且

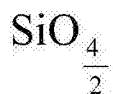
-a=0、1或2,并且优选a=1或2

b) 至少一种式 (II) 的甲硅烷氧基单元:



其中R具有与如上相同的含义,并且b=1、2或3;以及

c) 至少一种式 (III) 的甲硅烷氧基单元Q:



(III)

具有以下条件:

a) 确定有机聚硅氧烷A、B和Z的重量用量,以使得比率值 $\text{RH}_{\text{Alk}} = n_{\text{H}} / t_{\text{Alk}}$ 在以下范围内:
 $0.10 \leq \text{RH}_{\text{Alk}} \leq 0.80$, 优选在以下范围内: $0.20 \leq \text{RH}_{\text{Alk}} \leq 0.80$, 并且更优选在以下范围内:
 $0.20 \leq \text{RH}_{\text{Alk}} \leq 0.75$, 其中 n_{H} = 直接结合到有机聚硅氧烷B的硅原子上的氢原子的摩尔数并且
 t_{Alk} = 直接结合到有机聚硅氧烷A和有机硅树脂Z的硅原子上的烯基的摩尔数, 并且

b) 选择有机硅组合物X的成分的重量用量和粘度,以使得有机硅组合物X的在25℃下的
 动态粘度为200mPa.s-100000mPa.s, 并且优选200mPa.s-80000mPa.s。

3. 根据权利要求1所述的皮肤粘合性制品,其特征在于,具有与硅原子结合的烯基基团的有机硅树脂Z选自:

-式 $\text{MD}^{\text{Vi}}\text{Q}$ 的有机硅树脂 Z^1 , 其中:

- M为式 $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ 的甲硅烷氧基单元,其中R为 C_1 至 C_8 烷基,或者芳基基团如二甲苯基、甲苯基或苯基,

- D^{Vi} 为式 $\text{RR}^1\text{SiO}_{2/2}$ 的甲硅烷氧基单元,其中R为 C_1 至 C_8 烷基,或者芳基基团,并且 R^1 为乙
 烯基基团,并且

- Q是式 $\text{SiO}_{4/2}$ 的甲硅烷氧基单元;

-式 $\text{MM}^{\text{Vi}}\text{Q}$ 的有机硅树脂 Z^2 , 其中:

- M为式 $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ 的甲硅烷氧基单元,其中R为 C_1 至 C_8 烷基,或者芳基基团如二甲苯基、甲苯基或苯基,

- M^{Vi} 为式 $\text{R}_2(\text{Vi})\text{SiO}_{1/2}$ 的甲硅烷氧基单元,其中Vi为乙烯基基团并且R为 C_1 至 C_8 烷基,或者芳基基团如二甲苯基、甲苯基或苯基,并且

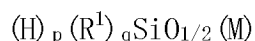
- Q是式 $\text{SiO}_{4/2}$ 的甲硅烷氧基单元;以及

-有机硅树脂 Z^1 和 Z^2 的混合物。

4. 根据权利要求1或2所述的皮肤粘合性制品,其特征在于,有机硅组合物X包含至少两种不同的有机聚硅氧烷B,它们是:

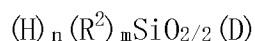
a) 增链剂 B^{a11} , 包含:

- 式 (M) 的相同或不同的末端一价甲硅烷氧基单元:



其中符号 R^1 对应于 C_1 - C_8 烷基;符号H代表氢原子并且其中 $p=0$ 或 1 , $q=2$ 或 3 且 $(p+q)=3$;

- 式 (D) 的相同或不同的二价甲硅烷氧基单元:

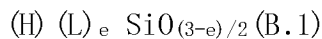


其中基团 R^2 对应于 C_1 - C_8 烷基基团或者芳基基团,符号H代表氢原子并且其中 $n=0$ 或 1 , $m=1$ 或 2 并且 $(n+m)=2$,以及

• 条件是有机聚硅氧烷 B^{a11} 每个聚合物包含两个各自结合到不同硅原子上的氢原子,也即每个聚合物具有两个Si-H官能团;

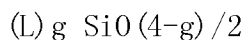
b) 交联剂 B^{ret} ,包含:

• 至少三个式(B.1)的甲硅烷氧基单元:



其中符号H表示氢原子,符号L表示具有包含端值在内的1至8个碳原子的烷基或者芳基如二甲苯基、甲苯基或苯基,并且符号e等于0、1或2;以及

• 任选地,式(B-2)的其它甲硅烷氧基单元:



其中符号L表示具有包含端值在内的1至8个碳原子的烷基并且符号g等于0、1、2或3。

5. 根据权利要求1或2所述的皮肤粘合性制品,其中有机硅组合物X包含至少两种有机聚硅氧烷A1和A2,其每分子包含至少两个各自结合到硅原子上的 C_2 - C_6 烯基,其特征在于:

a) 有机聚硅氧烷A1具有100mPa.s至120000mPa.s的25°C下的动态粘度,并且

b) 有机聚硅氧烷A2是具有500mm/10至1000mm/10的25°C下的稠度的胶。

6. 根据权利要求1或2所述的皮肤粘合性制品,其特征在于,有机硅组合物X包含至少三种有机聚硅氧烷A,其每分子包含至少两个各自结合到硅原子上的 C_2 至 C_6 烯基:

a) 第一种具有100mPa.s至5000mPa.s的粘度,

b) 第二种具有5000mPa.s至15000mPa.s的粘度,并且

c) 第三种具有15000mPa.s至100000mPa.s的粘度。

7. 根据权利要求1或2所述的皮肤粘合性制品,其特征在于,载体S由非织造材料、针织或织造纺织品材料或者塑料膜组成。

8. 根据权利要求7所述的皮肤粘合性制品,其特征在于,载体S是穿孔的柔性聚氨酯膜或连续的柔性聚氨酯膜。

9. 根据权利要求1或8所述的皮肤粘合性制品,其特征在于,它包含一个或多个含有吸收体O的层N,任选地由一个或多个中间层P分开,被置于载体S上的载体S的底面S2一侧。

10. 根据权利要求1、2和8任一项所述的皮肤粘合性制品,其特征在于,载体S是柔性聚氨酯膜并且在底面S2的至少一部分上包含压敏粘合剂。

11. 根据上述权利要求任一项所述的皮肤粘合性制品,其特征在于它是医疗装置或医疗装置的元件。

皮肤粘合性制品

技术领域

[0001] 本发明涉及可用于抵靠皮肤的应用的粘合性制品,并且更特别地作为:

[0002] -皮肤粘合性敷料或者这种敷料的一部分,尤其旨在用于从健康皮肤以及从伤口的无损伤移除,或者

[0003] -传感器、探测器、导管或针类型的用于与皮肤接触的医疗附件的保持装置或者这种装置的一部分。

背景技术

[0004] 有机硅凝胶在旨在与皮肤接触的医疗装置中的使用目前是非常普遍的。这是因为,有机硅凝胶的固有性能意味着它们快速粘附在干燥皮肤上,但不会粘在潮湿的伤口表面,因此在其被移除时不会造成伤害。有机硅凝胶还具有的优点是能够组装到大量的载体上,同时对生物体是惰性的,因而避免了在用于人体时的任何毒性问题。有机硅凝胶尤其用于治疗伤口或疤痕,因为它们赋予医疗装置以下性能:通过维持伤口周围的潮湿环境并且因此使得能够维持受损组织的水合而促进患者的痊愈。这些性能已有充分的文献记录并包括以下的事实:有机硅凝胶不会在伤口中留下颗粒或纤维,在皮肤上是柔软的并且是令人舒适的。

[0005] 因而,众多医疗装置整合了有机硅凝胶作为对皮肤的粘合剂或者作为待治疗伤口的接触层。

[0006] 现有技术描述了包含这些有机硅凝胶的各种类型的医疗装置。

[0007] 例如,Moelnlycke AB公司的专利EP-A-0633758描述了一种敷料,该敷料包含疏水性有机硅凝胶层、载体材料层和置于载体侧上的吸收体,其中载体材料和凝胶层包含至少在吸收体的区域中相互重合的穿透孔。

[0008] Moelnlycke AB公司的专利EP-A-0633757描述了用于生产这种敷料的方法,并且涉及预先步骤,所述预先步骤在于在覆盖有作为有机硅凝胶前体的有机硅液体混合物的穿孔载体材料的底面上吹冷空气,以使得载体材料的穿孔不被堵塞。冷气流确保了作为有机硅凝胶前体的有机硅液体混合物在有时间散布在载体材料上之前不开始硬化。穿过载体材料的冷气流还防止作为有机硅凝胶前体的有机硅液体混合物散布到所述材料的穿孔中。然后在热的作用下通过交联反应形成有机硅凝胶。

[0009] Brightwake Ltd公司的专利EP-A-2001424描述了一种可拆卸粘合性层状材料,其包含结构层,在其一侧的至少一部分上包含疏水性有机硅凝胶,并且在其另一侧的至少一部分上包含压敏粘合剂。压敏粘合剂的存在有助于包含这种类型的层压制品的复合敷料的组装。压敏粘合剂的存在使得能够将敷料次要组分(例如吸收性材料)附着到层压制品,以及还有流体非渗透性阻挡层,以防止流体(例如伤口的渗出液)从敷料逸出。

[0010] Dow Corning SA公司的专利EP-A-0300620描述了一种特别适用于治疗烧伤的外科手术敷料,其包含由有机硅凝胶形成的膜,包括面向伤口的表面并且在另一个表面上层压有有机硅弹性体膜。

[0011] 作为使用有机硅凝胶的在市场上销售的敷料的实例,可以提及:

[0012] -以商标 **Mepitel**[®] 销售的敷料是旨在与皮肤接触的涂覆有有机硅凝胶的聚酰胺针织物敷料;

[0013] -以商标 **Allevyn**[®] Life、**Allevyn**[®] Life Sacrum、**Mepilex**[®] Border 和 **Allevyn**[®] Life Heel 销售的敷料使用复合水力蜂窝泡沫压料 (compresse), 其被置于与伤口接触的基于有机硅凝胶的微穿孔粘合剂界面与水密性的高度透气性的外膜之间;

[0014] -以商标 **Cica-Care**[®] 销售的敷料;

[0015] -以商标 **Urgotul**[®] 销售的敷料; 以及

[0016] -以商标 **Cerederm**[®] 销售的敷料。

[0017] 有机硅凝胶还被广泛地用在传感器、探测器、导管或针类型的用于与皮肤接触的医疗制品的保持装置中。实例在 Zodiac Automotive Division 公司的专利申请 FR-A1-2971971 和 FR-A1-3004990 中示出。作为商业产品的实例,可以提及 **Mepitel**[®] 膜。

[0018] 但是,有机硅凝胶在经历剪切应力时(例如在衣物对应用于患者皮肤上的敷料反复摩擦之后)或者在被用作造瘘袋 (sacs de stomie) 的固定装置中的粘合剂时仍是脆弱的。因而,凝胶所经受的各种应力使其劣化并且导致在医疗装置外周出现凝胶痕迹。静态剪切强度 (résistance au cisaillement statique) (“剪切 (shear)”) 的测量使得能够量化经受剪切应力的有机硅凝胶的强度。静态剪切强度因而被定义为标准接触面积的粘合性有机硅凝胶在经受标准重量 (通过在其应用时在与此表面平行的方向上滑动) 时与标准平面分离所需的时间。这种测量提供了粘合性有机硅凝胶抵抗平面中的静态力的能力的指示,并且根据文献《FINAT Test Method no.8》(FINAT Technical Handbook, 第6版, 2001 年) 中所述的方法来确定。在本文中,测试使用尺寸为 25mm × 45mm 的试样 (涂覆有凝胶的载体) 并且在不锈钢类型的板上进行。这个测试因而使得还能够评价粘合性有机硅凝胶的内聚力 (pouvoir cohésif) 或内聚性 (cohésivité)。有机硅凝胶的内聚性越低,其在受到静态剪切应力时劣化越多,这反映为在医疗装置的外廓上出现凝胶痕迹。医疗装置 (特别是使用皮肤粘合性有机硅凝胶的那些装置) 行业总是期待具有改善的静态剪切强度的有机硅凝胶。

[0019] 但是,有机硅凝胶的内聚性的改善不应损害其对皮肤的粘合力。这是因为,有机硅凝胶很好地粘附到皮肤上是重要的,因为它们还被用作用于将制品固定到使用者的皮肤上以及用于将其保持定位在众多医疗装置中的措施。

[0020] 有机硅凝胶的皮肤粘附力通过以下两个性能来评价:

[0021] -“粘性 (tack)” 或“即时胶粘性 (collant instantané)”, 其评价有机硅凝胶快速粘附到皮肤上的能力, 以及

[0022] -在 180° 的角度下的粘合或剥离能力, 其评价从模拟皮肤行为的材料 (Bristol 纸片) 表面揭下有机硅凝胶所需的力。

[0023] 为了评估和评价即时胶粘性或“粘性”, 所谓“Probe 粘性”的方法是已知的, 并且在标准 ASTM D2979 中进行了描述。这个测试使得能够测量粘合剂的即时粘性。其原理对于在本文中描述的有机硅凝胶来说如下所示: 使具有平面的圆柱形冲头与沉积在基材上的粘

合剂膜接触。然后使冲头在 $100\text{gf}/\text{cm}^2$ 的恒定压力下与粘合剂保持接触1秒的接触时间。然后,冲头以 $10\text{mm}/\text{s}$ 的恒定速度从膜上脱离,并且测量将粘合剂与杆分离所需的力并以 gf/cm^2 表示(脱离能量本身以 mJ/cm^2 表示)。根据上述条件测量的具有大于 $600\text{gf}/\text{cm}^2$ 的粘性的有机硅凝胶是特别期望的有机硅凝胶并且适合用在与皮肤接触的医疗装置中。

[0024] 有机硅凝胶相对于皮肤的粘合或剥离(英文为“peel”)能力是以 180° 的角度并以 $300\text{mm}/\text{min}$ 的恒定速度并且在有机硅凝胶的情况下借助于 10N (牛顿)的测力计从模拟皮肤的尺寸明确限定的Bristol纸片揭下所需的力。它通过文献FINAT Test Method no.1 (FINAT Technical Handbook,第6版,2001年)中描述的方法进行评价。因而,具有有限尺寸(在本文中为 $40\text{mm}\times 150\text{mm}$)并且包含在其上涂覆有有机硅凝胶层的载体的皮肤粘合性制品通过与有机硅凝胶接触而被应用到Bristol纸片上。然后使制品脱离,并且测量力并且将其归并到制品的宽度并以 N/cm 表示。

[0025] 因而,本发明的目的在于提出新的皮肤粘合性制品(articles adhésifs à la peau),其包含载体,在该载体上涂覆有具有改善的静态剪切强度的粘合性有机硅凝胶,以使得能够实现在经历这种类型的应力(例如在衣物对应用于患者皮肤上的敷料反复摩擦之后)或者经历提高的张力(例如在其被用作造瘘袋的固定装置中的粘合剂时)的医疗装置中的延长使用。

[0026] 本发明的另一个目的在于提出新的皮肤粘合性制品,其包含具有良好粘合性能的粘合性有机硅凝胶。

[0027] 这些目的通过本发明来实现,本发明涉及皮肤粘合性制品,包含:

[0028] • 载体S,具有顶面S1和底面S2,

[0029] • 任选地,至少一种粘结底漆(primaire d'accrochage)C1,其被施加到所述载体S的顶面S1的至少一部分上或全部上,

[0030] • 至少一个层D1,其被连续或非连续地施加到所述载体S的顶面S1上或者当存在时的所述粘结底漆C1上,并且其由具有以下性能的皮肤粘合性有机硅凝胶E构成:

[0031] a) 使用具有杆和圆锥体并且其重量之和等于 62.5g 的透度计,根据标准NF ISO 2137测量的 $80\text{mm}/10$ 至 $300\text{mm}/10$ 、优选 $80\text{mm}/10$ 至 $200\text{mm}/10$ 的透入度,以及

[0032] b) 对于涂覆到厚度为 $36\mu\text{m}$ 的PET载体上的 $200\text{g}/\text{m}^2$ 的层来说,并且根据标准ASTM D2979测量的 $600\text{gf}/\text{cm}^2$ 至 $900\text{gf}/\text{cm}^2$ 、优选 $700\text{gf}/\text{cm}^2$ 至 $850\text{gf}/\text{cm}^2$ 的即时胶粘性或“粘性”,

[0033] c) 对于涂覆到厚度为 $36\mu\text{m}$ 的PET载体上的 $200\text{g}/\text{m}^2$ 的层来说,并且通过在Bristol纸带上以 180° 的剥离角接触根据测试FINAT no.1的方法测量的 $1.05\text{N}/\text{cm}$ 至 $1.25\text{N}/\text{cm}$ 、优选 $1.10\text{N}/\text{cm}$ 至 $1.20\text{N}/\text{cm}$ 的粘合能力,以及

[0034] d) 对于涂覆到厚度为 $36\mu\text{m}$ 的PET载体上的 $200\text{g}/\text{m}^2$ 的层来说,根据测试FINAT no.8的方法测量的大于3小时的在 23°C 下的静态剪切强度或“剪切(shear)”;以及

[0035] • 任选地,至少一个保护层F,其由可剥离保护材料构成并且被施加到所述层D1上,

[0036] 所述有机硅凝胶E通过有机硅组合物X的交联而获得,所述有机硅组合物X包含:

[0037] 1) 至少一种有机聚硅氧烷A,其每分子包含至少两个各自结合到硅原子上的 $\text{C}_2\text{-C}_6$ 烯基,并且由以下单元构成:

[0038] (i) 至少两种式(A1)的单元:

[0039] (Y)_a(Z)_bSiO_{(4-(a+b))/2} (A1)

[0040] 其中:

[0041] -Y表示C₂-C₆烯基基团,并且优选乙烯基基团,

[0042] -Z表示单价烃基基团,选自具有包含端值在内的1-8个碳原子的烷基基团,例如甲基、乙基、丙基和3,3,3-三氟丙基基团,环烷基基团,例如环己基、环庚基、环辛基基团,以及芳基基团如二甲苯基、甲苯基和苯基基团,

[0043] -a和b表示整数,a为1、2或3,b为0、1或2,并且(a+b)为2或3;

[0044] (ii)并且任选地,至少一种式(A2)的单元:

[0045] (Z)_cSiO_{(4-c)/2} (A2)

[0046] 其中:

[0047] -Z具有与如上相同的含义,并且

[0048] -c表示为2或3的整数;

[0049] 2)至少一种有机聚硅氧烷B,其每分子包含至少两个各自结合到硅原子上的氢原子并且优选至少三个各自结合到硅原子上的氢原子,

[0050] 3)至少一种氢化硅烷化催化剂C,

[0051] 4)至少一种氢化硅烷化反应抑制剂D,

[0052] 5)任选地,至少一种添加剂K;以及

[0053] 6)相对于有机硅组合物X的总重量为1.5%-3.5%重量、优选1.75%-3.0%重量的至少一种有机硅树脂Z,其具有结合到硅原子上的烯基基团并且包含:

[0054] a)至少一种式(I)的甲硅烷氧基单元:



[0055]

(I)

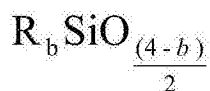
[0056] 其中:

[0057] -Y表示C₂-C₆烯基基团,并且优选乙烯基基团,

[0058] -R是单价烃基基团,选自具有包含端值在内的1-8个碳原子的烷基基团,例如甲基、乙基、丙基和3,3,3-三氟丙基基团,环烷基基团,例如环己基、环庚基、环辛基基团,以及芳基基团如二甲苯基、甲苯基和苯基基团,并且

[0059] -a=0、1或2,并且优选a=1或2

[0060] b)至少一种式(II)的甲硅烷氧基单元:

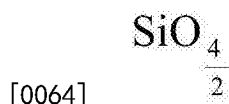


[0061]

(II)

[0062] 其中R具有与如上相同的含义,并且b=1、2或3;以及

[0063] c)至少一种式(III)的甲硅烷氧基单元Q:



(III)

[0065] 具有以下条件：

[0066] a) 确定有机聚硅氧烷A、B和Z的重量用量，以使得比率值 $RH_{Alk} = n_H / t_{Alk}$ 在以下范围内： $0.10 \leq RH_{Alk} \leq 0.80$ ，优选在以下范围内： $0.20 \leq RH_{Alk} \leq 0.80$ ，并且更优选在以下范围内： $0.20 \leq RH_{Alk} \leq 0.75$ ，其中 n_H = 直接结合到有机聚硅氧烷B的硅原子上的氢原子的摩尔数并且 t_{Alk} = 直接结合到有机聚硅氧烷A和有机硅树脂Z的硅原子上的烯基的摩尔数，并且

[0067] b) 选择有机硅组合物X的组成的重量用量和粘度，以使得有机硅组合物X的粘度为在25°C下的200mPa.s-100000mPa.s，优选在25°C下的200mPa.s-80000mPa.s。

[0068] 申请人已经实施了相当多的研究手段和大量的实验来尤其实现此目的。并且在此之后，申请人的贡献在于完全令人吃惊且出人意料地发现，通过向作为通过聚加成反应的有机硅凝胶的前体的有机硅组合物中添加在特定范围内选择的重量用量的具有式(III)的甲硅烷氧基单元Q和与硅原子结合的烯基基团的有机硅树脂，不仅能够非常显著地改善其所获得的有机硅凝胶的静态剪切强度，而且还能够改善其粘附到皮肤上的能力。

[0069] 根据本发明的有机硅凝胶可达到10倍的剪切强度(“剪切(shear)”)以及粘附到皮肤上的能力的改善使得能够在经历静态剪切应力(例如在衣物对应用于患者皮肤上的敷料反复摩擦之后)的医疗装置中或者在其被用作造瘘袋的固定装置中的粘合剂时实现有效且延长的使用。它因而具有不会在皮肤上留下残余物的优点，即使是在其被用在经历大的静态剪切应力的医疗装置中时也是如此。

[0070] 出于本发明的目的，表述“有机硅凝胶”表示交联的有机硅产品，其特征尤其在于透入度(或“透入性”)为十分之50至500mm。它是使用型号为PNR 12Petrotest的透度计，根据标准NF ISO 2137的透度测定法测量的，其中杆和圆锥体的总重量固定在62.5g。通过测量圆锥体透入样品中的深度在25°C下测定有机硅凝胶的圆锥体透入性，所述透入性通过释放透度计的圆锥体组件并使圆锥体作用5秒而获得。

[0071] 根据本发明的有机硅凝胶本身具有80mm/10至300mm/10并且优选80mm/10至200mm/10的透入度。

[0072] 在本公开中所考虑的所有粘度均对应于25°C下的所谓“牛顿”动态粘度量，即在使得所测量的粘度与速度梯度无关的足够低剪切速度梯度下利用Brookfield粘度计以本身已知的方式测量的动态粘度。

[0073] 根据一种优选的实施方案，本发明涉及皮肤粘合性制品，包含：

[0074] • 载体S，具有顶面S1和底面S2，

[0075] • 至少一种粘结底漆C1，其被施加到所述载体S的顶面S1的至少一部分上或全部上，

[0076] • 至少一个层D1，其被连续或非连续地施加到所述粘结底漆C1上，并且其由具有以下性能的皮肤粘合性有机硅凝胶E构成：

[0077] a) 使用具有杆和圆锥体并且其重量之和等于62.5g的透度计，根据标准NF ISO 2137测量的80mm/10至300mm/10、优选80mm/10至200mm/10的透入度，以及

[0078] b) 对于涂覆到厚度为36 μ m的PET载体上的200g/m²的层来说,并且根据标准ASTM D2979测量的600gf/cm²至900gf/cm²、优选700gf/cm²至850gf/cm²的即时胶粘性或“粘性”,

[0079] c) 对于涂覆到厚度为36 μ m的PET载体上的200g/m²的层来说,并且通过在Bristol纸带上以180°的剥离角接触根据测试FINAT no.1的方法测量的1.05N/cm至1.25N/cm、优选1.10N/cm至1.20N/cm的粘合能力,以及

[0080] d) 对于涂覆到厚度为36 μ m的PET载体上的200g/m²的层来说,根据测试FINAT no.8的方法测量的大于3小时的在23℃下的静态剪切强度或“剪切(shear)”;

[0081] • 任选地,至少一个保护层F,其由可剥离保护材料构成并且被施加到所述层D1上,

[0082] 所述有机硅凝胶E通过有机硅组合物X的交联而获得,所述有机硅组合物X包含:

[0083] 1) 至少一种有机聚硅氧烷A,其每分子包含至少两个各自结合到硅原子上的C₂-C₆烯基,并且由以下单元构成:

[0084] (i) 至少两种式(A1)的甲硅烷氧基单元:

[0085] (Y)_a(Z)_bSiO_{(4-(a+b))/2} (A1)

[0086] 其中:

[0087] -Y表示C₂-C₆烯基基团,并且优选乙烯基基团,

[0088] -Z表示单价烃基基团,选自具有包含端值在内的1-8个碳原子的烷基基团,例如甲基、乙基、丙基和3,3,3-三氟丙基基团,环烷基基团,例如环己基、环庚基、环辛基基团,以及芳基基团如二甲苯基、甲苯基和苯基基团,

[0089] -a和b表示整数,a为1、2或3,b为0、1或2,并且(a+b)为2或3;

[0090] (ii) 并且任选地,至少一种式(A2)的甲硅烷氧基单元:

[0091] (Z)_cSiO_{(4-c)/2} (A2)

[0092] 其中:

[0093] -Z具有与如上相同的含义,并且

[0094] -c表示为2或3的整数;

[0095] 2) 至少一种有机聚硅氧烷B,其每分子包含至少两个各自结合到硅原子上的氢原子并且优选至少三个各自结合到硅原子上的氢原子,

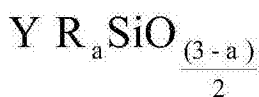
[0096] 3) 至少一种氢化硅烷化催化剂C,

[0097] 4) 至少一种氢化硅烷化反应抑制剂D,

[0098] 5) 任选地,至少一种添加剂K;以及

[0099] 6) 相对于有机硅组合物X的总重量为1.5%-3.5%重量、优选1.75%-3.0%重量的至少一种有机硅树脂Z,其具有结合到硅原子上的烯基基团并且包含:

[0100] a) 至少一种式(I)的甲硅烷氧基单元:



[0101]

(I)

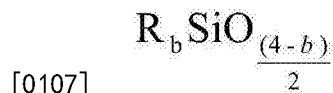
[0102] 其中:

[0103] -Y表示C₂-C₆烯基基团,并且优选乙烯基基团,

[0104] -R是单价烃基基团,选自具有包含端值在内的1-8个碳原子的烷基基团,例如甲基、乙基、丙基和3,3,3-三氟丙基基团,环烷基基团,例如环己基、环庚基、环辛基基团,以及芳基基团如二甲苯基、甲苯基和苯基基团,并且

[0105] -a=0、1或2,并且优选a=1或2

[0106] b) 至少一种式(II)的甲硅烷氧基单元:

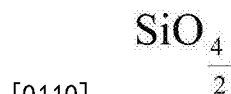


[0107]

(II)

[0108] 其中R具有与如上相同的含义,并且b=1、2或3;以及

[0109] c) 至少一种式(III)的甲硅烷氧基单元Q:



[0110]

(III)

[0111] 具有以下的条件:

[0112] a) 确定有机聚硅氧烷A、B和Z的重量用量,以使得比率值 $R_{\text{HAlk}} = n_{\text{H}} / t_{\text{Alk}}$ 在以下范围内: $0.10 \leq R_{\text{HAlk}} \leq 0.80$,优选在以下范围内: $0.20 \leq R_{\text{HAlk}} \leq 0.80$,并且更优选在以下范围内: $0.20 \leq R_{\text{HAlk}} \leq 0.75$,其中 n_{H} =直接结合到有机聚硅氧烷B的硅原子上的氢原子的摩尔数并且 t_{Alk} =直接结合到有机聚硅氧烷A和有机硅树脂Z的硅原子上的烯基的摩尔数,并且

[0113] b) 选择有机硅组合物X的成分的重量用量和粘度,以使得有机硅组合物X的在25℃下的动态粘度为200mPa.s-100000mPa.s,并且优选200mPa.s-80000mPa.s。

[0114] 根据一种优选实施方案,载体S是织造、非织造或针织纺织品,或者塑料膜。

[0115] 术语“非织造(non-tissé)”是指由纺织材料如纤维、连续长丝或切断纱(无论其性质或来源如何)构成的任何结构,其通过任何方式成形为网状物(voile)并且通过任何方式连接,排除纱的交织。

[0116] 非织造纺织品是下述这样的产品:该产品具有主要由纤维组成的多孔纺织品的外观,并且通过除纺纱、编织、针织或打结之外的方法生产。

[0117] 众多种塑料材料可适合作为根据本发明的载体S。实例包括:聚氯乙烯,聚丙烯,再生纤维素,聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和聚氨酯,特别是吹制熔融聚氨酯。

[0118] 优选地,载体S是穿孔的柔性聚氨酯膜或连续的柔性聚氨酯膜。这种柔性聚氨酯膜可由吹制熔融聚氨酯生产。

[0119] 优选地,使用透明或半透明的柔性聚氨酯膜。当该粘合性制品用作敷料时,透明或半透明膜的使用具有以下优点:可以观察伤口、损伤或者敷料在其上必须居中的导管的进入部位。

[0120] 优选地,所述载体S是厚度为5至600μm、优选5至250μm并且更优选10至100μm的柔性聚氨酯膜。

[0121] 作为柔性聚氨酯膜的实例,可以提及由Smith&Nephew公司以商标**Opsite®**或由3M公司以商标**Tegaderm®**或者由Laboratoires URGO以商标**Optiskin®**销售的敷料中使

用的那些。这些敷料由粘合性聚氨酯的透明薄膜(约20至50 μm)构成。它们的透明度使得能够对待治疗区域进行视觉检查。

[0122] 作为柔性聚氨酯膜的另一实例,还可以提及由Bayer Material Science公司销售的商标为**Platilon**[®]以及由Coveris Advanced Coatings公司销售的商标为**Inspire**[®]的那些。

[0123] 根据一种优选的实施方案,载体S是连续柔性膜,其对空气是可渗透的并且对流体是不可渗透的。

[0124] 该膜可具有根据目标应用而可变的湿气传输率(MVTR:Moisture Vapor Transmission Rate)。在标准NF-EN 13726-2中描述了用于测量与液体接触的湿气传输率的技术。优选地,将选择柔性聚氨酯膜以获得具有大于300g/m²/24小时、优选大于或等于600g/m²/24小时、更优选大于或等于1000g/m²/24小时的湿气传输率的敷料。

[0125] 根据另一特定实施方案,本发明涉及皮肤粘合性制品,其特征在于,载体S是柔性聚氨酯膜并且在底面S2的至少一部分上包含压敏粘合剂。

[0126] 根据本发明的一种有利变化形式,该连续的柔性聚氨酯膜被穿孔以便能够促进渗出物的流通。

[0127] 因此,根据本发明的粘合性制品根据一种特定的实施方案是可拆卸粘合性层状材料(stratifié adhésif amovible),并且具有能够在各种类型的医疗装置如敷料中用作与皮肤接触的层的优点。

[0128] 压敏粘合剂可以是本领域已知的众多压敏粘合剂中的任何一种。通常为无水且无溶剂形式的这些粘合剂在环境温度下是持久胶粘性的,并且在简单接触时牢固地粘附到各种不同表面上,而不需要使用大于手指或手的压力。它们不需要用水、溶剂或热量进行活化来具有强的保持粘合力。压敏粘合剂的实例包括橡胶/树脂粘合剂,其是橡胶材料和硬树脂的混合物,以及丙烯酸系(或丙烯酸酯)粘合剂。目前优选用于本发明的压敏粘合剂的类别为丙烯酸系粘合剂的类别。

[0129] 根据一种特定的实施方案,载体S是穿孔的柔性聚氨酯膜或连续的柔性聚氨酯膜,其具有顶面S1和底面S2,并且对于穿孔之间的部分中的流体以及空气是不可渗透的。

[0130] 在这种特定的实施方案中,有利地,载体S的穿孔是圆形的且具有50 μm -10mm的直径。

[0131] 作为粘结底漆C1或粘附底漆的实例,可以提及:

[0132] -在溶剂介质中配制的底漆。一个实例被描述于法国Bluestar Silicones公司的专利申请W02011/092404中,其中底漆由在有机硅溶剂(环戊硅氧烷)中稀释的活性物质(具有氢甲硅烷基官能团(SiH)和Si-烯基的有机聚硅氧烷油或具有氢甲硅烷基官能团的有机硅树脂)构成。

[0133] -由Bluestar Silicones公司以n° FR 1501350申请的法国专利申请中描述的底漆,以及

[0134] -由通过氢化硅烷化反应交联的前体组合物制备的有机硅弹性体底漆,包含粘合促进剂,所述粘合促进剂通常为能够改善对各种基材(聚酰胺、聚酯或聚氨酯基材)的粘合性的硅烷。

[0135] 由可剥离保护材料构成的保护层F可由一个或多个在使用前可剥离的部分构成。

这种保护层优选覆盖粘合性制品的整个凝胶表面,并且可以由本领域技术人员在敷料领域中通常用作保护的任材料制成。它可以例如为膜的形式,例如聚烯烃膜,如聚乙烯或聚丙烯膜,或者聚酯膜。这个膜可以有利地在其至少一个面上用含硅化合物(composé siliconé)如硅烷、氟化化合物或含硅和氟化化合物进行处理。材料的选择通常根据有机硅凝胶的性质进行调整。由可剥离保护材料构成的保护层F优选具有10至100 μm 如约50 μm 的厚度。

[0136] 根据另一特定的实施方案,根据本发明的皮肤粘合性制品的特征在于它包含一个或多个含有吸收体O的层N,任选地由一个或多个中间层P分开,被置于载体S上的载体S的底面S2一侧。

[0137] 优选地,吸收体O选自:亲水性泡沫,织物垫,水凝胶,水胶体和藻酸盐。优选地,吸收体O是聚氨酯泡沫。

[0138] 优选地,根据本发明的有机硅凝胶E的量被确定以获得具有20-500g/m²载体、优选40-250g/m²并且甚至更优选80-350g/m²的有机硅凝胶含量的涂层(enductions)。

[0139] 作为用于沉积根据本发明的组合物X的技术,可以提及例如通过如下方式实施的涂布技术:使用刮刀,尤其是辊衬刮刀,空气浮刀(racle en l'air)和带衬刮刀,或者通过浸轧(fouillardage),也即通过在两个辊之间的挤压,或者通过舐液辊,旋转机器,反转辊("reverse roll"),转印或喷射。

[0140] 作为其它涂布技术,可以提及幕涂技术。幕涂是将涂布液施加到制品或载体上的方法。幕涂的特征在于形成从料斗的唇部落下的涂布液自由落下的帘幕,并且在重力作用下遇到移动穿过帘幕的制品以形成涂层(或涂布层)。这项技术已经广泛用于制备多层光敏银载体的领域(参见例如专利US-3508947,US3508947或EP537086)。

[0141] 已知的是,涂层的质量取决于自由下落的帘幕的质量。优选地,帘幕具有从其形成位置到与移动的载体相遇的线的稳定层流。如果情况并非如此,则表面张力将导致帘幕向内部收缩并中断层流。为了避免这种问题,已知的做法是使用边缘导向件来抓住其边缘处的自由下落的帘幕,并且阻止其由于表面张力而向内部收缩。这种系统的实例在专利US4933215,US4479987,US4974533,US3632374,US4479987,EP537086和US4830887中进行了描述。

[0142] 根据本发明,有机聚硅氧烷A每分子包含至少两个各自结合到硅原子上的C₂-C₆烯基,并且由以下单元构成:

[0143] (i) 至少两种式(A1)的单元:

[0144] (Y)_a(Z)_bSiO_{(4-(a+b))/2} (A1)

[0145] 其中:

[0146] -Y表示具有至少一个烯基基团的包含2-6个碳原子的单价基团,

[0147] -Z表示包含1-20个碳原子并且不含烯基基团的单价基团;

[0148] -a和b表示整数,a为1、2或3,b为0、1或2,并且(a+b)为2或3;

[0149] (ii) 并且任选地,至少一种式(A2)的单元:

[0150] (Z)_cSiO_{(4-c)/2} (A2)

[0151] 其中:

[0152] -Z具有与如上相同的含义,并且

[0153] -c表示为2或3的整数。

[0154] 要理解,在以上的式(A1)以及式(A2)中,如果存在多个Y和Z基团,则它们可以是彼此相同或不同的。

[0155] 在式(A1)中,符号a可优选是1或2,更优选1。而且,在式(A1)以及式(A2)中,Z可优选表示一价基团,选自具有1-8个碳原子的烷基基团,其任选地用至少一个卤素原子取代,以及芳基基团。Z可有利地表示一价基团,选自甲基,乙基,丙基,3,3,3-三氟丙基,二甲苯基,甲苯基和苯基。另外,在式(A1)中,Y可有利地表示选自以下的基团:乙烯基,丙烯基,3-丁烯基以及5-己烯基。优选地,符号Y是乙烯基且符号Z是甲基。

[0156] 当其为线性有机聚硅氧烷时,有机聚硅氧烷A基本上由以下单元构成:

[0157] -甲硅烷氧基单元“D”,选自式 $(Y)_2SiO_{2/2}$ 、 $(Y)(Z)SiO_{2/2}$ 和 $(Z)_2SiO_{2/2}$ 的单元;

[0158] -甲硅烷氧基单元“M”,选自式 $(Y)_3SiO_{1/2}$ 、 $(Y)_2(Z)SiO_{1/2}$ 、 $(Y)(Z)_2SiO_{1/2}$ 和 $(Z)_3SiO_{1/2}$ 的单元

[0159] -条件是至少两个包含基团Y的甲硅烷氧基单元存在于有机聚硅氧烷A的化学结构中,

[0160] -并且符号Y和Z如以上所定义。

[0161] 作为单元“D”的实例,可以提及二甲基甲硅烷氧基,甲基苯基甲硅烷氧基,甲基乙烯基甲硅烷氧基,甲基丁烯基甲硅烷氧基,甲基己烯基甲硅烷氧基,甲基癸烯基甲硅烷氧基以及甲基癸二烯基甲硅烷氧基基团。

[0162] 作为单元“M”的实例,可以提及三甲基甲硅烷氧基,二甲基苯基甲硅烷氧基,二甲基乙烯基甲硅烷氧基以及二甲基己烯基甲硅烷氧基基团。

[0163] 这些有机聚硅氧烷尤其在为线性是可以是在25℃下动态粘度在50mPa.s至120000mPa.s之间、优选在100mPa.s至80000mPa.s之间的油。

[0164] 当涉及环状有机聚硅氧烷时,它们可以由选自式 $Y_2SiO_{2/2}$ 、 $YZSiO_{2/2}$ 和 $Z_2SiO_{2/2}$ 的单元的甲硅烷氧基单元“D”构成,条件是至少两个包含基团Y的甲硅烷氧基单元存在于有机聚硅氧烷A的化学结构中。这种单元“D”的实例如上所述。这种环状聚有机硅氧烷可具有在25℃下1mPa.s至5000mPa.s之间的动态粘度。

[0165] 有机聚硅氧烷A的实例是:

[0166] -具有二甲基乙烯基甲硅烷基末端的聚二甲基硅氧烷;

[0167] -具有二甲基乙烯基甲硅烷基末端的聚(甲基苯基硅氧烷-共-二甲基硅氧烷);

[0168] -具有二甲基乙烯基甲硅烷基末端的聚(乙烯基甲基硅氧烷-共-二甲基硅氧烷);

[0169] -具有三甲基甲硅烷基末端的聚(二甲基硅氧烷-共-乙烯基甲基硅氧烷);以及

[0170] -环状聚甲基乙烯基硅氧烷。

[0171] 特别有利的是下述这样的有机聚硅氧烷A,其是具有二甲基乙烯基甲硅烷基末端的聚二甲基硅氧烷,具有在25℃下为50mPa.s至120000mPa.s,并且优选100mPa.s至80000mPa.s的动态粘度。特别有利的这种类型的有机聚硅氧烷A是 $M^{Vi}D_xM^{Vi}$,在该式中:

[0172] $-M^{Vi}$ =下式的甲硅烷氧基单元:(乙烯基) $(CH_3)_2SiO_{1/2}$

[0173] $-D$ =下式的甲硅烷氧基单元: $(CH_3)_2SiO_{2/2}$,并且

[0174] x是0-1000并且优选5-1000的数。

[0175] 根据本发明的有机聚硅氧烷B带有至少两个结合到硅原子的氢原子,并且优选至少三个结合到硅原子的氢原子。根据一种优选实施方案,这种有机聚硅氧烷B包含:

[0176] (i) 至少两个式 (B1) 的单元, 并且优选至少三个式 (B1) 的单元:

[0177] $(H)_d (L)_e SiO_{(4-(d+e))/2}$ (B1)

[0178] 其中:

[0179] -L 表示不同于氢原子的一价基团,

[0180] -H 表示氢原子,

[0181] -d 和 e 表示整数, d 是 1 或 2, e 是 0、1 或 2 并且 (d+e) 是 1、2 或 3; 并且优选地, (d+e) 之和等于 2 或 3

[0182] 并且任选地包含式 (B2) 的其它单元:

[0183] $(L)_f SiO_{(4-f)/2}$ (B2)

[0184] 其中:

[0185] -L 具有与以上相同的含义, 并且

[0186] -f 表示 0、1、2 或 3 的整数, 并且优选地, f 等于 2 或 3。

[0187] 要理解, 在以上的式 (B1) 以及式 (B2) 中, 如果存在多个 L 基团, 则它们可以是彼此相同或不同的。在式 (B1) 中, 符号 d 可优选为 1。而且, 在式 (B1) 以及式 (B2) 中, L 可优选表示一价基团, 选自具有 1-8 个碳原子的烷基基团, 其任选地用至少一个卤素原子取代, 以及芳基基团。L 可有利地表示一价基团, 选自甲基, 乙基, 丙基, 3,3,3-三氟丙基, 二甲苯基, 甲苯基和苯基。式 (B1) 的单元的实例如下: $H(CH_3)_2SiO_{1/2}$ 、 $H(CH_3)SiO_{2/2}$ 和 $H(C_6H_5)SiO_{2/2}$ 。

[0188] 有机聚硅氧烷 B 可具有线性、支化、环状或网状结构。

[0189] 当涉及线性聚有机硅氧烷时, 它们可基本上由以下单元构成:

[0190] -甲硅烷氧基单元“D”, 选自式 $(H)(L)SiO_{2/2}$ 和 $(L)_2SiO_{2/2}$ 的单元;

[0191] -甲硅烷氧基单元“M”, 选自式 $(H)(L)_2SiO_{1/2}$ 和 $(L)_3SiO_{2/2}$ 的单元。

[0192] -其中符号 L 具有与以上相同的含义, 并且符号 H 表示氢原子。

[0193] 这些线性聚有机硅氧烷可以是在 25℃ 下动态粘度在 1mPa.s 至 5000mPa.s 之间、优选在 1mPa.s 至 1000mPa.s 之间、并且更优选在 1mPa.s 至 500mPa.s 之间的油。

[0194] 当涉及环状聚有机硅氧烷时, 它们可以由选自式 $HSiO_{2/2}$ 和 $L_2SiO_{2/2}$ 的单元的甲硅烷氧基单元“D”构成, 或者仅由式 $HSiO_{2/2}$ 的甲硅烷氧基单元构成。式 $L_2SiO_{2/2}$ 的单元可尤其是二烷基甲硅烷氧基或烷基芳基甲硅烷氧基。这些环状聚有机硅氧烷可具有在 25℃ 下 1mPa.s 至 5000mPa.s 之间的动态粘度。

[0195] 有机聚硅氧烷 B 的实例是:

[0196] -具有氢基二甲基甲硅烷基末端的聚二甲基硅氧烷;

[0197] -具有三甲基甲硅烷基末端的聚(二甲基硅氧烷-共-氢基甲基硅氧烷);

[0198] -具有氢基二甲基甲硅烷基末端的聚(二甲基硅氧烷-共-氢基甲基硅氧烷);

[0199] -具有三甲基甲硅烷基末端的聚氢基甲基硅氧烷;

[0200] -环状氢基甲基聚硅氧烷。

[0201] 当涉及支化或网状聚有机硅氧烷时, 它们还可包含:

[0202] -甲硅烷氧基单元“T”, 选自式 $(H)SiO_{3/2}$ 和 $(L)SiO_{3/2}$ 的单元;

[0203] -式 $SiO_{4/2}$ 的甲硅烷氧基单元“Q”,

[0204] -其中符号 H 表示氢原子并且 L 具有与以上相同的含义。

[0205] 根据一种特别有利的实施方案, 有机硅组合物 X 包含至少两种不同的有机聚硅氧

烷B,它们是:

[0206] a) 增链剂 B^{a11} ,包含:

[0207] • 式(M)的相同或不同的末端一价甲硅烷氧基单元:

[0208] $(H)_p (R^1)_q SiO_{1/2} (M)$

[0209] 其中符号 R^1 对应于 C_1 - C_8 烷基;符号H代表氢原子并且其中 $p=0$ 或 1 , $q=2$ 或 3 且 $(p+q)=3$;

[0210] • 式(D)的相同或不同的二价甲硅烷氧基单元:

[0211] $(H)_n (R^2)_m SiO_{2/2} (D)$

[0212] 其中基团 R^2 对应于 C_1 - C_8 烷基基团或者芳基基团,符号H代表氢原子并且其中 $n=0$ 或 1 , $m=1$ 或 2 并且 $(n+m)=2$,以及

[0213] • 条件是有机聚硅氧烷 B^{a11} 每个聚合物包含两个各自结合到不同硅原子上的氢原子,也即每个聚合物具有两个Si-H官能团;

[0214] b) 交联剂 B^{ret} ,包含:

[0215] • 至少三个式(B.1)的甲硅烷氧基单元:

[0216] $(H) (L)_e SiO_{(3-e)/2} (B.1)$

[0217] 其中符号H表示氢原子,符号L表示具有包含端值在内的1至8个碳原子的烷基或者芳基如二甲苯基、甲苯基或苯基,并且符号e等于0、1或2;以及

[0218] • 任选地,式(B-2)的其它甲硅烷氧基单元:

[0219] $(L)_g SiO_{(4-g)/2}$

[0220] 其中符号L表示具有包含端值在内的1至8个碳原子的烷基并且符号g等于0、1、2或3。

[0221] 这种使用起到增链剂(B^{a11})作用的有机聚硅氧烷B和起到交联剂 B^{ret} 作用的有机聚硅氧烷的混合物的实施方案使得能够获得具有改善的粘合性能的凝胶,特别是对所使用的载体S的粘合性能。本领域技术人员根据所使用的载体的类型将知道如何改变每种起到增链剂(B^{a11})作用的有机聚硅氧烷和起到交联剂 B^{ret} 作用的有机聚硅氧烷A的重量含量。例如可参考由Rhodia Chimie公司提交的专利申请EP-0737721-B1中描述的教导。

[0222] 特别有利的增链剂有机聚硅氧烷 B^{a11} 是具有二甲基氢基甲硅烷基末端的聚二甲基硅氧烷,其在 $25^\circ C$ 下的动态粘度为 $1mPa \cdot s$ 至 $500mPa \cdot s$,优选 $1mPa \cdot s$ 至 $250mPa \cdot s$,更优选1至 $50mPa \cdot s$ 。这些特别有利的有机聚硅氧烷 B^{a1} 的化学式为 $M^H D_x M^H$,在该式中:

[0223] $-M^H$ =下式的甲硅烷氧基单元: $(H) (CH_3)_2 SiO_{1/2}$

[0224] $-D$ =下式的甲硅烷氧基单元: $(CH_3)_2 SiO_{2/2}$,并且

[0225] x是0至100之间、优选1至50之间并且甚至更优选3至30之间的整数。

[0226] 特别有利的交联剂有机聚硅氧烷 B^{ret} 是具有二甲基氢基甲硅烷基末端的聚二甲基硅氧烷,其在 $25^\circ C$ 下的动态粘度为 $1mPa \cdot s$ 至 $2000mPa \cdot s$,优选为 $1mPa \cdot s$ 至 $1000mPa \cdot s$,甚至更优选为1至 $500mPa \cdot s$ 。这些特别有利的有机聚硅氧烷 B^{a1} 的化学式为:

[0227] $-M^H D_x D_w^H M^H$

[0228] $-M^H D_x D_y^H M$

[0229] $-M D_x D_z^H M$

[0230] 在这些式中:

[0231] $-M^H$ = 下式的甲硅烷氧基单元: $(H)(CH_3)_2SiO_{1/2}$

[0232] $-D^H$ = 下式的甲硅烷氧基单元: $(H)(CH_3)SiO_{2/2}$

[0233] $-D$ = 下式的甲硅烷氧基单元: $(CH_3)_2SiO_{2/2}$, 和

[0234] $-M$ = 下式的甲硅烷氧基单元: $(CH_3)_3SiO_{1/2}$

[0235] -其中

[0236] • x是0-500之间、优选10-250之间、更优选50-150之间的数;

[0237] • w是1至500之间、优选1至250之间或1至100之间、并且甚至更优选1至20之间的数;

[0238] • y是2至500之间、优选2至250之间或2至100之间、并且甚至更优选2至20之间的数;并且

[0239] • z是3至500之间、优选3至250之间或3至100之间、并且甚至更优选3至20之间的数。

[0240] 根据一种优选实施方案, 实施增链剂有机聚硅氧烷 B^{all} 和交联剂有机聚硅氧烷 B^{ret} 的选择和用量, 使得下述比率 r_1 小于或等于80%:

增链剂 B^{all} 的 SiH 官能团的摩尔数

[0241] $r_1 = \frac{\text{增链剂 } B^{all} \text{ 的 SiH 官能团的摩尔数}}{\text{(增链剂 } B^{all} + \text{交联剂 } B^{ret}) \text{ SiH 官能团的总摩尔数}} \times 100$

(增链剂 B^{all} + 交联剂 B^{ret}) SiH 官能团的总摩尔数

[0242] 有机硅树脂Z是包含甲硅烷氧基单元Q($SiO_{4/2}$)的支化有机聚硅氧烷聚合物, 是众所周知的且可商购的。它以稀释的形式使用, 优选稀释在可以具有乙烯基官能团的有机硅油中或有机硅油与有机硅胶的混合物中(如本文中所述)。在这种情况下, 将进行有机硅油和/或胶的选择以使得具有在25℃下动态粘度(稀释形式)为1000mPa.s至100000mPa.s的混合物。

[0243] 根据另一种变化形式, 有机硅树脂Z以这种树脂在有机硅胶中的混合物的形式被引入。

[0244] 根据本发明特别有用的有机硅树脂Z是具有至少一个甲硅烷氧基单元Q并且在其结构中包含0.1%重量至20%重量的烯基基团的有机硅树脂。在这种树脂中, 烯基基团可位于甲硅烷氧基单元M、D或T上。这些树脂可以例如根据专利US-A-2 676 182中描述的方法制备。一定数量的这些树脂可商购获得, 通常为溶液的形式, 例如在二甲苯中。

[0245] 在本发明的一种优选实施方案中, 有机硅树脂Z选自由下式的有机硅树脂构成的组:

[0246] $-MD^{Vi}Q$, 其中乙烯基基团被包含在单元D中,

[0247] $-MD^{Vi}TQ$, 其中乙烯基基团被包含在单元D中,

[0248] $-MM^{Vi}Q$, 其中乙烯基基团被包含在单元M的一部分中,

[0249] $-MM^{Vi}TQ$, 其中乙烯基基团被包含在单元M的一部分中,

[0250] $-MM^{Vi}DD^{Vi}Q$, 其中乙烯基基团被包含在单元M和D中,

[0251] -以及其混合物,

[0252] 其中:

[0253] $-M$ = 式 $R_3SiO_{1/2}$ 的甲硅烷氧基单元

[0254] $-M^{Vi}$ = 式 (R₂) (乙烯基) SiO_{1/2} 的甲硅烷氧基单元

[0255] $-D$ = 式 R₂SiO_{2/2} 的甲硅烷氧基单元

[0256] $-D^{Vi}$ = 式 (R) (乙烯基) SiO_{2/2} 的甲硅烷氧基单元

[0257] $-Q$ = 式 SiO_{4/2} 的甲硅烷氧基单元;

[0258] $-T$ = 式 RSiO_{3/2} 的甲硅烷氧基单元, 并且

[0259] $-$ 基团 R 是相同或不同的单价烃基基团, 选自具有包含端值在内的 1-8 个碳原子的烷基基团, 例如甲基、乙基、丙基和 3,3,3-三氟丙基基团, 以及芳基基团如二甲苯基、甲苯基和苯基基团。优选地, 基团 R 是甲基。

[0260] 根据本发明的另一特定实施方案, 有机硅树脂 Z 以混合物的形式加入到根据本发明的组合物中, 所述混合物为在至少一种有机聚硅氧烷油 (例如对应于以上所述的有机聚硅氧烷 A 的定义) 中或者在至少一种烃基溶剂 (如甲苯, 二甲苯或被称为 **Exxsol**[®] 并由 Exxon Mobil 公司销售的衍生物) 中的混合物。

[0261] 优选地, 具有与硅原子结合的烯基基团的有机硅树脂 Z 选自:

[0262] $-$ 式 MD^{Vi}Q 的有机硅树脂 Z¹, 其中:

[0263] • M 为式 R₃SiO_{1/2} 的甲硅烷氧基单元, 其中 R 为 C₁ 至 C₈ 烷基, 或者芳基基团如二甲苯基、甲苯基或苯基,

[0264] • D^{Vi} 为式 RR¹SiO_{2/2} 的甲硅烷氧基单元, 其中 R 为 C₁ 至 C₈ 烷基, 或者芳基基团, 并且 R¹ 为乙烯基基团, 并且

[0265] • Q 是式 SiO_{4/2} 的甲硅烷氧基单元;

[0266] $-$ 式 MM^{Vi}Q 的有机硅树脂 Z², 其中:

[0267] • M 为式 R₃SiO_{1/2} 的甲硅烷氧基单元, 其中 R 为 C₁ 至 C₈ 烷基, 或者芳基基团如二甲苯基、甲苯基或苯基,

[0268] • M^{Vi} 为式 R₂(Vi) SiO_{1/2} 的甲硅烷氧基单元, 其中 Vi 为乙烯基基团并且 R 为 C₁ 至 C₈ 烷基, 或者芳基基团如二甲苯基、甲苯基或苯基, 并且

[0269] • Q 是式 SiO_{4/2} 的甲硅烷氧基单元; 以及

[0270] $-$ 有机硅树脂 Z¹ 和 Z² 的混合物。

[0271] 作为根据本发明使用的氢化硅烷化催化剂 C, 可以提及本领域技术人员公知的属于铂族的金属的化合物。铂族金属是称为铂系金属的那些, 铂系金属是除了铂以外还将钌、铑、钯、铱和锇合在一起的术语。优选使用铂和铑化合物。可以特别使用在专利 US-A-3 159 601、US-A-3 159 602、US-A-3 220 972 和欧洲专利 EP-A-0 057 459、EP-A-0 188 978 和 EP-A-0 190 530 中所述的铂和有机产品的络合物, 在专利 US-A-3 419 593 中所述的铂和乙烯基化的有机硅氧烷的络合物。通常优选的催化剂是铂。举例来说, 尤其可以提及铂黑, 氯铂酸, 醇改性的氯铂酸, 氯铂酸与烯烃的络合物, 醛, 乙烯基硅氧烷或炔醇。优选 Karstedt 溶液或络合物, 如专利 US-A-3 775 452 中所述, 氯铂酸六水合物或包含卡宾配体的铂催化剂。

[0272] 作为根据本发明使用的氢化硅烷化反应抑制剂 D, 可以提及选自以下的那些: α -炔属醇, α, α' -炔属二酯, 共轭烯-炔化合物, α -炔属酮, 丙烯腈, 马来酸酯, 富马酸酯, 以及其混合物。这些能够起到氢化硅烷化抑制剂的作用的化合物对于本领域技术人员来说是众所周知的。它们可被单独使用或者作为混合物使用。

[0273] α -炔属醇类型的抑制剂 D 可选自下式 (D1) 的化合物:

[0274] $(R^1)(R^2)C(OH)-C\equiv CH$ (D1)

[0275] 其中:

[0276] -基团 R^1 表示烷基基团,环烷基基团,(环烷基)烷基基团,芳基基团或芳基烷基基团,

[0277] -基团 R^2 表示氢原子,烷基基团,环烷基基团,(环烷基)烷基基团,芳基基团或芳基烷基基团,

[0278] -或者 R^1 和 R^2 与它们所连接的碳原子一起构成5、6、7或8元脂族环,任选地被取代一次或多次。

[0279] 根据式(D1):

[0280] -术语“烷基”是指包含1-20个碳原子、优选1-8个碳原子的饱和烃链。烷基基团可选自甲基、乙基、异丙基、正丙基、叔丁基、异丁基、正丁基、正戊基、异戊基和1,1-二甲基丙基;

[0281] -根据本发明的术语“环烷基”是指包含3-20个碳原子、优选5-8个碳原子的单环或多环、优选单环或双环的饱和烃基基团。当环烷基基团为多环时,多个环状核可通过共价键和/或通过自旋(spinanque)原子彼此连接,和/或彼此稠合。环烷基基团可选自环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、金刚烷和降冰片烷;

[0282] -根据本发明的术语“(环烷基)烷基”是指与如上限定的烷基基团连接的也如上限定的环烷基基团;

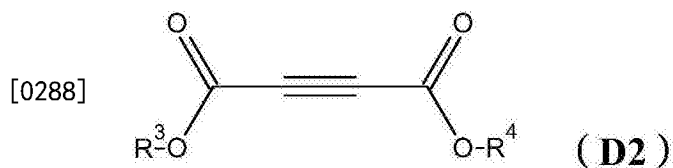
[0283] -根据本发明的“芳基”是指包含5-18个碳原子的单环或多环的芳族烃基基团。芳基基团可选自苯基、萘基、蒽基和菲基;

[0284] -根据本发明的术语“芳基烷基”是指与如上限定的烷基基团连接的也如上限定的芳基基团。

[0285] 根据一种优选实施方案,在式(D1)中, R^1 和 R^2 与它们所连接的碳原子一起构成未取代的5、6、7或8元脂族环。根据另一种优选实施方案, R^1 和 R^2 相同或不同,彼此独立地表示一价 C_1 - C_{12} 、优选 C_1 - C_6 烷基基团。

[0286] 作为根据本发明可用的 α -炔属醇的抑制剂D可选自以下化合物:1-乙炔基-1-环戊醇;1-乙炔基-1-环己醇(也被称作ECH);1-乙炔基-1-环庚醇;1-乙炔基-1-环辛醇;3-甲基-1-丁炔-3-醇(也被称作MBT);3-甲基-1-戊炔-3-醇;3-甲基-1-己炔-3-醇;3-甲基-1-庚炔-3-醇;3-甲基-1-辛炔-3-醇;3-甲基-1-壬炔-3-醇;3-甲基-1-癸炔-3-醇;3-甲基-1-十二炔-3-醇;3-甲基-1-十五炔-3-醇;3-乙基-1-戊炔-3-醇;3-乙基-1-己炔-3-醇;3-乙基-1-庚炔-3-醇;3,5-二甲基-1-己炔-3-醇;3-异丁基-5-甲基-1-己炔-3-醇;3,4,4-三甲基-1-戊炔-3-醇;3-乙基-5-甲基-1-庚炔-3-醇;3,6-二乙基-1-壬炔-3-醇;3,7,11-三甲基-1-十二炔-3-醇(也被称作TMDDO);1,1-二苯基-2-丙炔-1-醇;3-丁炔-2-醇;1-戊炔-3-醇;1-己炔-3-醇;1-庚炔-3-醇;5-甲基-1-己炔-3-醇;4-乙基-1-辛炔-3-醇以及9-乙炔基-9-苻醇。

[0287] α, α' -炔属二酯类型的抑制剂D可选自下式(D2)的化合物:

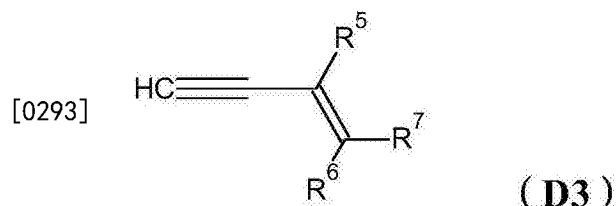


[0289] 其中基团 R^3 和 R^4 相同或不同,彼此独立地表示烷基基团,环烷基基团,(环烷基)烷基基团,芳基基团,芳基烷基基团或者甲硅烷基基团。

[0290] 根据本发明的术语“甲硅烷基”是指式 $-SiR_3$ 的基团,每个R独立地表示包含1-20个碳原子、优选1-8个碳原子的烷基基团。甲硅烷基基团可例如是三甲基甲硅烷基基团。

[0291] 根据一种特定的实施方案,在式(D2)中, R^3 和 R^4 相同或不同,彼此独立地表示 C_1 - C_{12} 、优选 C_1 - C_6 烷基基团,或者三甲基甲硅烷基基团。作为根据本发明可用的 α,α' -炔属二酯的抑制剂D可选自以下化合物:乙炔-二羧酸二甲酯(DMAD),乙炔-二羧酸二乙酯,乙炔-二羧酸叔丁酯以及乙炔-二羧酸双(三甲基甲硅烷基)酯。

[0292] 共轭烯-炔化合物类型的抑制剂D可选自下式(D3)的化合物:



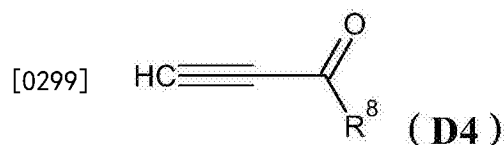
[0294] 其中:

[0295] -基团 R^5 、 R^6 和 R^7 彼此独立地表示氢原子,烷基基团,环烷基基团,(环烷基)烷基基团,芳基基团或芳基烷基基团,

[0296] -或者来自基团 R^5 、 R^6 和 R^7 的至少两个基团与它们所连接的碳原子一起构成5、6、7或8元脂族环,任选地被取代一次或多次

[0297] 根据一种特定的实施方案,基团 R^5 、 R^6 和 R^7 彼此独立地表示氢原子, C_1 - C_{12} 、优选 C_1 - C_6 烷基基团,或者芳基基团。作为根据本发明可用的共轭烯-炔化合物的抑制剂D可选自以下的化合物:3-甲基-3-戊烯-1-炔;3-甲基-3-己烯-1-炔;2,5-二甲基-3-己烯-1-炔;3-乙基-3-丁烯-1-炔;以及3-苯基-3-丁烯-1-炔。根据另一种特定的实施方案,选自基团 R^5 、 R^6 和 R^7 的两个基团与它们所连接的碳原子一起构成未取代的5、6、7或8元脂族环并且剩余的第三基团表示氢原子或 C_1 - C_{12} 、优选 C_1 - C_6 烷基基团。作为根据本发明可用的共轭烯-炔化合物的抑制剂D可以是1-乙炔基-1-环己烯。

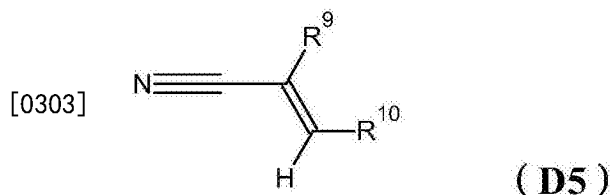
[0298] α -炔属酮类型的抑制剂D可选自下式(D4)的化合物:



[0300] 其中 R^8 表示烷基基团,环烷基基团,(环烷基)烷基基团,芳基基团或芳基烷基基团,该烷基基团、环烷基基团、(环烷基)烷基基团、芳基基团或芳基烷基基团可任选地被氯、溴或碘原子取代一次或多次。

[0301] 根据一种优选实施方案, R^8 表示一价 C_1 - C_{12} 、优选 C_1 - C_6 烷基基团,任选地被氯或溴原子取代一次或多次,或者环烷基基团,或者芳基基团。作为根据本发明可用的 α -炔属酮的抑制剂D可选自以下化合物:1-辛炔-3-酮,8-氯-1-辛炔-3-酮;8-溴-1-辛炔-3-酮;4,4-二甲基-1-辛炔-3-酮;7-氯-1-庚炔-3-酮;1-己炔-3-酮;1-戊炔-3-酮;4-甲基-1-戊炔-3-酮;4,4-二甲基-1-戊炔-3-酮;1-环己基-1-丙炔-3-酮;苯并乙炔(benzoacetylene)和邻氯苯甲酰基乙炔。

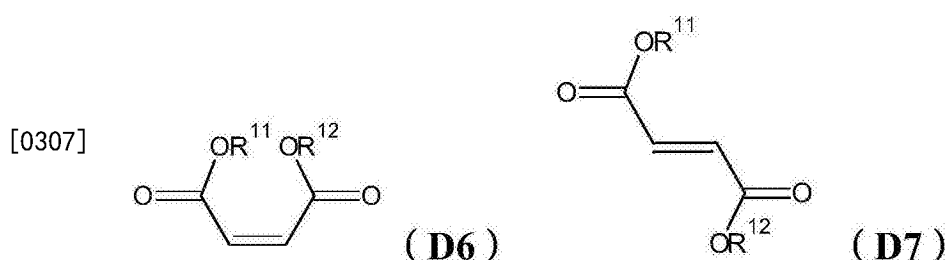
[0302] 丙烯腈类型的抑制剂D可选自下式 (D5) 的化合物:



[0304] 其中 R^9 和 R^{10} 彼此独立地表示氢原子,氯,溴或碘原子,烷基基团,环烷基基团,(环烷基)烷基基团,芳基基团或芳基烷基基团,该烷基基团、环烷基基团、(环烷基)烷基基团、芳基基团或芳基烷基基团可任选地被氯、溴或碘原子取代一次或多次。

[0305] 作为根据本发明可用的丙烯腈的抑制剂D可选自以下化合物:丙烯腈;甲基丙烯腈;2-氯丙烯腈(chloroacrylonitrile);巴豆腈和肉桂腈。

[0306] 马来酸酯或富马酸酯类型的抑制剂D可选自下式 (D6) 和 (D7) 的化合物:



[0308] 其中 R^{11} 和 R^{12} 相同或不同,彼此独立地表示烷基或烯基基团,环烷基基团,(环烷基)烷基基团,芳基基团或芳基烷基基团,所述烷基、烯基、环烷基、(环烷基)烷基、芳基和芳基烷基基团可被烷氧基基团取代。

[0309] 根据本发明,术语“烯基”是指包含1-20个碳原子、优选1-6个碳原子并且包含至少一个双不饱和度的饱和烃链。优选地,烯基基团选自乙烯基或烯丙基。

[0310] 根据式 (D6) 或 (D7),术语“烷氧基”是指与氧原子结合的如上限定的烷基基团。烷氧基基团可选自甲氧基,乙氧基,丙氧基和丁氧基。

[0311] 根据一种特定的实施方案, R^{11} 和 R^{12} 相同或不同,彼此独立地表示 C_1 - C_{12} 、优选 C_1 - C_6 烷基或烯基基团,任选地被 C_1 - C_6 烷氧基基团取代。

[0312] 作为根据本发明可用的马来酸酯或富马酸酯的抑制剂D可选自富马酸二乙酯,马来酸二乙酯,富马酸二烯丙酯,马来酸二烯丙酯以及马来酸双(甲氧基异丙基)酯。

[0313] 选自 α -炔属醇、 α,α' -炔属二酯、共轭烯-炔化合物、 α -炔属酮、丙烯腈、马来酸酯、富马酸酯的抑制剂D是可商业获得的。尤其可提及可由BASF商业获得的ECH(1-乙炔基-1-环己醇),可由DMS商业获得的马来酸二甲酯以及可由City Chemical LLC获得的乙炔-二羧酸二甲酯。

[0314] 相对于总有机硅组合物的重量计,这些抑制剂的添加量以重量计为1-50 000ppm,特别是10-10 000ppm,优选20-2000ppm,甚至更优选20-500ppm。

[0315] 作为稳定化添加剂K的实例,例如可以提及磷酸的甲硅烷基化衍生物,例如磷酸的甲硅烷基化酯。

[0316] 当有机硅组合物X包含以下物质时获得特别有利的结果:

[0317] 1) 至少一种有机聚硅氧烷A,其是具有二甲基乙烯基甲硅烷基末端的聚二甲基硅氧烷,具有在25℃下为50mPa.s至120 000mPa.s并且优选100mPa.s至80000mPa.s的动态粘

度并且具有化学式 $M^{Vi}D_xM^{Vi}$,在该式中:

[0318] $-M^{Vi}$ =下式的甲硅烷氧基单元:(乙烯基) $(CH_3)_2SiO_{1/2}$

[0319] $-D$ =下式的甲硅烷氧基单元: $(CH_3)_2SiO_{2/2}$,并且

[0320] $-x$ 是0至1000之间并且优选5至1000之间的数,

[0321] 2) 式 $M^H D_x M^H$ 的增链剂有机聚硅氧烷 B^{all} :

[0322] $-M^H$ =下式的甲硅烷氧基单元:(H) $(CH_3)_2SiO_{1/2}$

[0323] $-D$ =下式的甲硅烷氧基单元: $(CH_3)_2SiO_{2/2}$,并且

[0324] x 是3至30之间的数,

[0325] 3) 式 $M^H D_x D_w^H M^H$ 或 $M^H D_x D_y^H M$ 的交联剂有机聚硅氧烷 B^{ret} ,在所述式中:

[0326] $-M^H$ =下式的甲硅烷氧基单元:(H) $(CH_3)_2SiO_{1/2}$

[0327] $-M$ =下式的甲硅烷氧基单元: $(CH_3)_3SiO_{1/2}$

[0328] $-D$ =下式的甲硅烷氧基单元: $(CH_3)_2SiO_{2/2}$,和

[0329] $-D^H$ =下式的甲硅烷氧基单元: $(CH_3)(H)SiO_{2/2}$,并且

[0330] o x 是50-150之间的数,

[0331] o w 是1至20之间的数;并且

[0332] o y 是2至20之间的数;

[0333] 4) 至少一种氢化硅烷化催化剂C,

[0334] 5) 至少一种氢化硅烷化反应抑制剂D,

[0335] 6) 任选地,至少一种添加剂K,以及

[0336] 7) 相对于有机硅组合物X的总重量计为1.5%-3.5%重量并且优选1.75%-3.0%重量的至少一种如上所述的式 $MD^{Vi}Q$ 的有机硅树脂 Z^1 和/或至少一种如上所述的式 $MM^{Vi}Q$ 的有机硅树脂 Z^2 ,

[0337] 具有以下条件:

[0338] a) 确定有机聚硅氧烷A、B、 Z^1 和 Z^2 的重量用量,以使得比率值 $RH_{alk} = n_H / t_{alk}$ 在以下范围内: $0.10 \leq RH_{alk} \leq 0.80$,优选在以下范围内: $0.20 \leq RH_{alk} \leq 0.80$,并且更优选在以下范围内: $0.20 \leq RH_{alk} \leq 0.75$,其中 n_H =直接结合到有机聚硅氧烷 B^{all} 和 B^{ret} 的硅原子上的氢原子的摩尔数并且 t_{alk} =直接结合到有机聚硅氧烷A和有机硅树脂 Z^1 或 Z^2 或树脂 Z^1 和 Z^2 的混合物的硅原子上的烯基的摩尔数,并且

[0339] b) 选择有机硅组合物X的成份的重量用量和粘度,以使得有机硅组合物X的动态粘度为在25°C下的200mPa.s-100000mPa.s,优选200mPa.s-80000mPa.s。

[0340] 根据一种特别有利的实施方案,有机硅组合物X包含作为有机聚硅氧烷A的至少两种有机聚硅氧烷A1和A2,其每分子包含至少两个各自结合到硅原子上的 C_2-C_6 烯基,其特征在于:

[0341] a) 有机聚硅氧烷A1具有100mPa.s至120000mPa.s的25°C下的动态粘度,并且

[0342] b) 有机聚硅氧烷A2是具有500mm/10至1000mm/10的25°C下的稠度的胶。

[0343] 优选地,两种有机聚硅氧烷A1和A2是具有二甲基乙烯基甲硅烷基末端的聚二甲基硅氧烷,并且其特征在于:

[0344] a) 有机聚硅氧烷A1具有100mPa.s至120000mPa.s的25°C下的动态粘度,并且

[0345] b) 有机聚硅氧烷A2是具有500mm/10至1000mm/10的25°C下的稠度的胶。

[0346] 术语“胶”被用于具有典型地大于 $\sim 600000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的粘度(这对应于大于 260000g/mol 的分子量)的有机含硅化合物。使用PNR12型或同等型号(使得能够在标准化条件下在样品上应用圆柱头)的透度计在 25°C 下测定胶的稠度。胶的稠度是以十分之一毫米表示的经校准的圆柱体在一分钟内透入到样品中的深度。为此,将胶样品引入到直径 40mm 且高 60mm 的铝制料斗中。青铜或黄铜圆柱头的直径为 6.35mm 并且高为 4.76mm ,并且由适用于透度计的 51mm 长且 3mm 直径的金属杆承载。这个杆压载 100g 的额外负荷。组合件的总重量为 151.8g 。将容纳胶样品的料斗放置在 $25^\circ\text{C}\pm 0.5^\circ\text{C}$ 的恒温浴中至少30分钟。该测量按照制造商的说明书来进行。

[0347] 根据一种优选变化形式,有机硅组合物X包含至少三种如上所述的有机聚硅氧烷A并且每分子包含至少两个各自结合到硅原子上的 C_2 至 C_6 烯基:

[0348] a) 第一种具有 $100\text{mPa}\cdot\text{s}$ 至 $5000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的粘度,

[0349] b) 第二种具有 $5000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 至 $15000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的粘度,并且

[0350] c) 第三种具有 $15000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 至 $100000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的粘度。

[0351] 根据本发明的最后一个主题涉及皮肤粘合性制品,其特征在于它是医疗装置或医疗装置的元件。

[0352] 作为医疗装置的实例,可以提及皮肤粘合性敷料,尤其旨在用于从健康皮肤以及从伤口的无损伤移除,或者传感器、探测器、导管或针类型的用于与皮肤接触的医疗附件的保持装置。

具体实施方式

[0353] 下面的非限制性实施例显示了根据本发明的组合物的配方的各种可能性以及通过交联所述组合物获得的有机硅凝胶的特性和性能。

[0354] 实施例

[0355] 1) 即时胶粘性或“粘性”的测量:

[0356] 该测试根据标准ASTM D2979利用PROBE TACK装置(PT-1000)来进行。使具有平面的圆柱形冲头与待测试的复合材料的凝胶接触(与凝胶接触的面积 $=0.2\text{cm}^2$)。该复合材料由涂覆有 $200\text{g}/\text{m}^2$ 的作为凝胶前体的有机硅组合物的PET载体(厚度为 $36\mu\text{m}$)构成。然后使冲头在 $100\text{gf}/\text{cm}^2$ 的恒定压力下与凝胶保持接触1秒的接触时间。然后,冲头以 $10\text{mm}/\text{s}$ 的恒定速度从凝胶脱离,并且测量将凝胶与杆分离所需的力并以 gf/cm^2 表示。

[0357] 2) 180° 下的粘合能力或 180° 下的剥离测试(英文为“peel”)

[0358] 该复合材料由涂覆有 $200\text{g}/\text{m}^2$ 的作为凝胶前体的有机硅组合物的PET载体(厚度为 $36\mu\text{m}$)构成。 180° 下的粘合能力通过文献FINAT TestMethod no.1(FINAT Technical Handbook,第6版,2001年)中描述的方法进行评价。因而,待测试的复合材料(尺寸 $=15\text{cm}$ 长和 4cm 宽)的有机硅凝胶与Bristol纸片(商品名**Exacompta**[®])接触。然后以 180° 的角度并以 $300\text{mm}/\text{min}$ 的恒定速度并且借助于 10N 的测力计揭下该复合材料。测量力并且将其归并到制品的宽度并以 N/cm 表示。

[0359] 3) 静态剪切强度(Shear)

[0360] 该复合材料由涂覆有 $200\text{g}/\text{m}^2$ 的作为凝胶前体的有机硅组合物的PET载体(厚度为 $36\mu\text{m}$)构成。

[0361] 静态剪切强度或“剪切”通过文献《FINAT Test Method no.8》(FINAT Technical Handbook, 第6版, 2001年)中描述的方法进行评价。

[0362] 将复合材料(尺寸:4.5cm×2.5cm)胶粘到金属(不锈钢)板上并经受1kg的重量。以小时测量一直到重量下降所需的时间并且其对应于“剪切(shear)”。

[0363] 4) 比率 r_1 的计算

增链剂 B^{all} 的 SiH 官能团的摩尔数

[0364] $r_1 = \frac{\text{增链剂 } B^{all} \text{ 的 SiH 官能团的摩尔数}}{\text{(增链剂 } B^{all} + \text{交联剂 } B^{ret}) \text{ SiH 官能团的总摩尔数}} \times 100$

(增链剂 B^{all} + 交联剂 B^{ret}) SiH 官能团的总摩尔数

[0365] 5) 根据本发明的胶凝前体有机硅组合物的制备

[0366] a) 所用原料

[0367] • POS A1 = α, ω - (二甲基乙烯基甲硅烷氧基) 聚二甲基硅氧烷油, 具有25℃下的动态粘度等于60000mPa.s。

[0368] • POS A2 = α, ω - (二甲基乙烯基甲硅烷氧基) 聚二甲基硅氧烷油, 具有25℃下的动态粘度等于10000mPa.s。

[0369] • POS A3 = α, ω - (二甲基乙烯基甲硅烷氧基) 聚二甲基硅氧烷油, 具有25℃下的动态粘度等于3500mPa.s。

[0370] • 具有式 $MD^{Vi}Q$ 的有机硅树脂 Z^1 , 其中:

[0371] -M是下式的甲硅烷氧基单元: $(CH_3)_3SiO_{1/2}$

[0372] -D^{Vi}是式 $(CH_3)(\text{乙烯基})SiO_{2/2}$ 的甲硅烷氧基单元

[0373] -Q是式 $SiO_{4/2}$ 的甲硅烷氧基单元

[0374] • 具有式 $MM^{Vi}Q$ 的有机硅树脂 Z^2 , 其中:

[0375] -M是式 $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ 的甲硅烷氧基单元

[0376] -M^{Vi}是下式的甲硅烷氧基单元: $(CH_3)_2(\text{乙烯基})SiO_{1/2}$; 且

[0377] -Q是式 $SiO_{4/2}$ 的甲硅烷氧基单元,

[0378] • EXT = POS B1^{all}: 聚(二甲基甲硅烷氧基)- α, ω -二甲基氢基甲硅烷氧基油, 具有大约8.5mPa.s的粘度并且包含平均5.7%重量的SiH单元; 下述类型的结构:

[0379] -M^HD_xM^H, 其中x平均为7至15;

[0380] • XL = POS B1^{ret}: 聚(二甲基甲硅烷氧基)(甲基氢基甲硅烷氧基) α, ω -二甲基氢基甲硅烷氧基油, 具有70mPa.s的平均粘度并且包含大约1.9%重量的SiH基团; 下述类型的结构:

[0381] -M^HD_xD_wM^H, 其中x平均为70至80并且w平均为1至3;

[0382] • Cata. (C) = 用作反应催化剂的铂有机金属络合物。

[0383] • ECH = 氢化硅烷化反应抑制剂 = 1-乙炔基-1-环己醇

[0384] • 稳定剂K = 磷酸的甲硅烷基化酯。

[0385] b) 复合材料 (= 涂覆了有机硅凝胶的载体) 的制备

[0386] 所测试的有机硅组合物为双组分的形式。称为部分A和部分B的部分然后以1:1的重量比混合。然后使用涂布刮刀以200g/m²的重量将作为凝胶前体的有机硅组合物施加到PET载体(厚度36μm)上。在涂布之后, 在120℃下在通风烘箱中进行复合材料的交联30分钟

以获得涂覆有凝胶的载体。

[0387] -对于复合材料n°1,使用的凝胶由凝胶前体有机硅组合物获得并且由Bluestar Silicones公司以名称《Gel silicone **Silbione**® HC2 2022》销售。

[0388] -对于复合材料n°2,使用的凝胶由以下有机硅组合物(部分A和B的混合物,质量比1:1)获得

[0389]

部分 A		部分 B	
成分	%重量	成分	%重量
POS A1	2.989	POS A1	26.65
POS A2	97.000	POS A2	55.90
Cata. (C)	0.066	ECH	0.012
		有机硅树脂 Z ¹	2.50
		POS A3	7.50
		稳定剂 K	0.04
		XL	5.70
		EXT	1.74

[0390] 表1:用于复合材料n°2的凝胶的组成

[0391] • 配方n°2:RH_{alk}=0.62,有机硅树脂Z¹的重量=1.25%重量,相对于组合物的总重量,并且r1=45%,部分A和B混合之后的粘度=12000mPa.s

[0392] -对于复合材料n°3,使用的凝胶由以下有机硅组合物(部分A和B的混合物,质量比1:1)获得

[0393]

部分 A		部分 B	
成分	%重量	成分	%重量
POS A1	2.989	POS A1	21.96
POS A2	97.000	POS A2	49.41
Cata. (C)	0.066	ECH	0.012
		有机硅树脂 Z ¹	5.00
		POS A3	15.00
		稳定剂 K	0.04
		XL	6.60
		EXT	2.01

[0394] 表2:用于复合材料n°3的凝胶的组成

[0395] • 配方n°3:RH_{alk}=0.62,有机硅树脂Z¹的重量=2.50%重量,相对于组合物的总重量,并且r1=45%,部分A和B混合之后的粘度=10 000mPa.s

[0396] -对于复合材料n°4,使用的凝胶由以下有机硅组合物(部分A和B的混合物,质量比1:1)获得

[0397]

部分 A		部分 B	
成分	%重量	成分	%重量
POS A1	2.989	POS A1	25.29
POS A2	97.000	POS A2	56.08
Cata. (C)	0.011	ECH	0.012
		有机硅树脂 Z ²	4.00
		POS A3	2.00
		POS A1	4.00
		稳定剂 K	0.04
		XL	6.60
		EXT	2.00

[0398] 表3:用于复合材料n°4的凝胶的组成

[0399] • 配方n°4: $RH_{alk}=0.62$, 有机硅树脂Z²的重量=2%重量, 相对于组合物的总重量, 并且 $r_1=45\%$, 部分A和B混合之后的粘度=15 000mPa.s

[0400] -对于复合材料n°5, 使用的凝胶由以下有机硅组合物(部分A和B的混合物, 质量比1:1)获得

[0401]

部分 A		部分 B	
成分	%重量	成分	%重量
POS A1	2.989	POS A1	21.29
POS A2	97.000	POS A2	47.77
Cata. (C)	0.011	ECH	0.012
		有机硅树脂 Z ²	8.00
		POS A3	4.00
		POS A1	8.00
		稳定剂 K	0.04
		XL	8.38
		EXT	2.55

[0402] 表4:用于复合材料n°5的凝胶的组成

[0403] • 配方n°5: $RH_{alk}=0.62$, 有机硅树脂Z²的重量=4%重量, 相对于组合物的总重量, 并且 $r_1=45\%$, 部分A和B混合之后的粘度=15 000mPa.s

[0404]

复合材料(涂覆了有机硅凝胶的载体)	测试的有机硅树脂	有机硅组合物中的比率(%)	渗透(mm/10)	剥离 200g/m ² (N/cm)	粘性(gf/cm ²)	剪切(小时)
n°1 对比		0	155	1.03	600	<1
n°2 对比	有机硅树脂 Z ¹	1.25	154	1.19	758	3
n°3 本发明		2.50	132	1.16	832	11
n°4 本发明	有机硅树脂 Z ²	2.00	118	1.14	780	16
n°5 对比		4.00	未测	0.3	292	13.7

[0405] 表5:测试的复合材料的性能

[0406] 相对于组合物总重量为2.50%重量树脂Z¹和相对于组合物总重量为2%重量树脂Z²的引入使得能够达到最佳的性能(所有的性能与对比复合材料n°1相比均得到了改善,尤其是剪切强度),同时保持最佳的粘性性能。