



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104144713 B

(45)授权公告日 2016.11.09

(21)申请号 201280063881.0

谢乔远 大卫·T·阿莫斯

(22)申请日 2012.12.20

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104144713 A

代理人 张爽 郭国清

(43)申请公布日 2014.11.12

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

61/579,064 2011.12.22 US

A61K 47/30(2006.01)

A61L 15/22(2006.01)

A61L 15/26(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.06.23

A61L 15/56(2006.01)

C09J 183/04(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/070772 2012.12.20

C08L 71/02(2006.01)

C08L 83/04(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/096535 EN 2013.06.27

(56)对比文件

JP 平7-227947 A,1995.08.29,

JP 特开2001-179912 A,2001.07.03,

(73)专利权人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

审查员 周丹

(72)发明人 西蒙·S·冯 迈克尔·D·德特曼

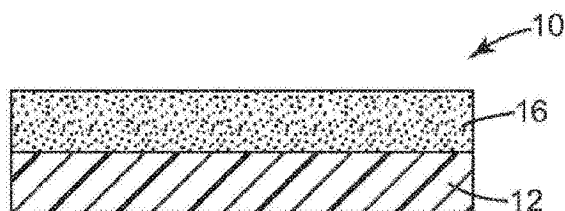
权利要求书2页 说明书19页 附图1页

(54)发明名称

粘合剂制品及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了包括基材和硅氧烷粘合剂的粘合剂制品。所述制品还包括包含聚环氧丙烷单元和任选地聚环氧乙烷单元、并且具有至少1000克/摩尔的数均分子量的聚合物。所述聚合物可掺入基材或可用作基材上的底漆。如果聚合物包括聚环氧乙烷单元,则共聚物通常具有最高至3:1的聚环氧乙烷与聚环氧丙烷的重量比,或如果所述共聚物具有至少10,000克/摩尔的数均分子量,则聚环氧乙烷与聚环氧丙烷的所述重量比为最高至2:1。本发明还公开了制备粘合剂制品的方法。



1. 一种粘合剂制品,其包括:
包含聚合物共混物的基材,所述聚合物共混物包含:
 - i) 具有至少1000克/摩尔的数均分子量的聚合物,其中所述聚合物为聚环氧丙烷,或聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物,和
 - ii) 热塑性聚氨酯或热塑性聚酯中的至少一种;和设置在所述基材上的硅氧烷粘合剂,
其中所述共聚物具有最高至3:1的聚环氧乙烷与聚环氧丙烷的重量比,条件是如果所述共聚物具有至少10,000克/摩尔的数均分子量,则所述聚环氧乙烷与聚环氧丙烷的重量比为最高至2:1。
2. 根据权利要求1所述的粘合剂制品,其中基于所述聚合物共混物的总重量计,所述聚合物共混物包含至少3重量%和最多至15重量%的所述具有至少1000的数均分子量的聚合物。
3. 根据权利要求1所述的粘合剂制品,其中所述共聚物中的所述聚环氧乙烷与聚环氧丙烷的重量比为最高至1:1。
4. 根据权利要求1所述的粘合剂制品,其中所述聚合物为聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的羟基封端的三嵌段共聚物。
5. 一种粘合剂制品,其包括:
基材,所述基材包含热塑性聚氨酯或聚酯中的至少一种;
设置在所述基材上的底漆层,所述底漆层包含聚合物,其中所述聚合物为具有至少1000克/摩尔的数均分子量的聚环氧丙烷,或具有至少1000克/摩尔的数均分子量的聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物,或包含聚环氧丙烷片段的热塑性聚氨酯或热塑性聚酯,或包含共聚的聚环氧乙烷和聚环氧丙烷片段的热塑性聚氨酯或热塑性聚酯;和
设置在所述底漆层上的硅氧烷粘合剂,
其中在所述聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物中,聚环氧乙烷与聚环氧丙烷的重量比为最高至3:1,条件是如果所述共聚物具有至少10,000克/摩尔的数均分子量,则所述聚环氧乙烷与聚环氧丙烷的重量比为最高至2:1,
其中在所述包含共聚的聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的片段的热塑性聚氨酯或热塑性聚酯中,聚环氧乙烷与聚环氧丙烷的重量比为最高至3:1,条件是如果所述共聚的聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的片段具有至少10,000克/摩尔的数均分子量,则所述聚环氧乙烷与聚环氧丙烷的重量比为最高至2:1。
6. 根据权利要求5所述的粘合剂制品,其中所述底漆层中的聚合物为聚环氧丙烷,或仅聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物。
7. 根据权利要求6所述的粘合剂制品,其中所述共聚物中的所述聚环氧乙烷与聚环氧丙烷的重量比为最高至1:1。
8. 根据权利要求6所述的粘合剂制品,其中所述底漆层中的聚合物为聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的羟基封端的三嵌段共聚物。
9. 根据权利要求1至8中任一项所述的粘合剂制品,其中所述硅氧烷粘合剂为辐射交联的硅氧烷粘合剂。
10. 根据权利要求1至8中任一项所述的粘合剂制品,其中所述硅氧烷粘合剂包含交联

的聚二有机基硅氧烷。

11. 根据权利要求1至8中任一项所述的粘合剂制品, 其中所述基材包含聚酯基热塑性聚氨酯或聚醚基热塑性聚氨酯。

12. 根据权利要求1至8中任一项所述的粘合剂制品, 其中所述粘合剂制品为绷带、条带或伤口敷料。

13. 一种制备根据权利要求1至4中任一项所述的粘合剂制品的方法, 所述方法包括:
提供所述基材;

将硅氧烷粘合剂组合物涂布于所述基材上; 以及

交联所述硅氧烷粘合剂组合物以形成所述硅氧烷粘合剂。

14. 一种制备根据权利要求5至8中任一项所述的粘合剂制品的方法, 所述方法包括:

将所述底漆层涂布于所述基材上;

将硅氧烷粘合剂组合物涂布于所述底漆层上; 以及

交联所述硅氧烷粘合剂组合物以形成所述硅氧烷粘合剂。

15. 根据权利要求13所述的方法, 其中交联所述硅氧烷粘合剂组合物包括将所述硅氧烷粘合剂组合物暴露于辐射以形成辐射交联的硅氧烷粘合剂。

粘合剂制品及其制备方法

背景技术

[0001] 硅氧烷粘合剂包括硅氧烷压敏粘合剂,可具有多种所需的特性。在多种应用中,硅氧烷粘合剂可表现出例如宽温度范围内良好的粘附力、对诸如氧化和紫外线的环境因素的抗性、较高的湿气渗透率和良好的电气特性。某些硅氧烷粘合剂可用于医疗条带和敷料,因为该硅氧烷粘合剂在轻轻地从皮肤移除时可提供粘附力,而不会造成创伤或剥除皮肤细胞或毛发。这些硅氧烷粘合剂中的一些描述于美国专利申请公布2011/0212325(Determan等人)和国际专利申请公布W02005/102403(Gantner等人)中。

[0002] 在某些硅氧烷粘合带中,从该条带背衬剥离硅氧烷粘合剂可能是一个难题。此类剥离可使得例如很难从皮肤移除该粘合剂并限制该条带再利用的能力。

发明内容

[0003] 本公开提供了包括设置在热塑性聚氨酯或聚酯基材上的硅氧烷粘合剂的粘合剂制品。该粘合剂制品包括共混在该基材中或在该基材上用作底漆的聚环氧丙烷或聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物。该底漆也可包括具有聚环氧丙烷或共聚的聚环氧乙烷和聚环氧丙烷片段的聚氨酯或聚酯。本文所公开的粘合剂制品在该辐射交联的硅氧烷粘合剂与该基材之间通常具有与不包括该聚环氧丙烷聚合物或共聚物的对比粘合剂制品相比更好的粘附力。即使该聚环氧丙烷聚合物或共聚物不包含可与该基材和/或该硅氧烷粘合剂键合的反应性官能团,该粘附力也得到改善。

[0004] 在一个方面,本公开提供了包括包含聚合物共混物的基材和设置在该基材上的硅氧烷粘合剂的粘合剂制品。该聚合物共混物包括热塑性聚氨酯或热塑性聚酯和具有至少1000克/摩尔的数均分子量的聚合物中的至少一种。该聚合物为聚环氧丙烷,或聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物。该共聚物具有最高至3:1的聚环氧乙烷与聚环氧丙烷的重量比,条件是如果该共聚物具有至少10,000克/摩尔的数均分子量,则聚环氧乙烷至聚环氧丙烷的重量比为最高至2:1。

[0005] 在另一方面,本公开提供了制备此类粘合剂制品的方法。该方法包括提供该基材,将硅氧烷粘合剂组合物涂布至所述基材,并交联该硅氧烷粘合剂组合物以形成该硅氧烷粘合剂。在一些实施例中,交联包括将该硅氧烷粘合剂组合物暴露于辐射以形成辐射交联的硅氧烷粘合剂。在这些实施例的一些中,辐射包括电子束辐射或 γ 辐射中的至少一种。

[0006] 在另一方面,本公开提供了改善硅氧烷粘合剂至包含热塑性聚氨酯或热塑性聚酯的基材的粘附力的方法。该方法包括将聚合物与该热塑性聚氨酯或热塑性聚酯共混以形成该基材。该聚合物具有至少1000克/摩尔的数均分子量,并且为聚环氧丙烷,或具有最高至3:1的聚环氧乙烷与聚环氧丙烷的重量比的聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物,条件是如果该共聚物具有至少10,000克/摩尔的数均分子量,则聚环氧乙烷与聚环氧丙烷的所述重量比为最高至2:1。

[0007] 在另一方面,本公开提供了一种粘合剂制品,所述粘合剂制品包括包含热塑性聚氨酯或热塑性聚酯中的至少一种的基材、设置在该基材上的底漆层和设置在该底漆层上的

硅氧烷粘合剂。该底漆层包括聚合物,其中该聚合物为具有至少1000克/摩尔的数均分子量的聚环氧丙烷,具有至少1000克/摩尔的数均分子量的聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物,或包含聚环氧丙烷片段或共聚的聚环氧乙烷和聚环氧丙烷片段的热塑性聚合物。在聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物中,聚环氧乙烷与聚环氧丙烷的重量比为最高至3:1,条件是如果该共聚物具有至少10,000克/摩尔的数均分子量,则聚环氧乙烷与聚环氧丙烷的重量比为最高至2:1。在一些实施例中,在该底漆层中的热塑性聚合物为包含该聚环氧丙烷片段的热塑性聚氨酯或热塑性聚酯、或为包含共聚的聚环氧乙烷和聚环氧丙烷片段的热塑性聚氨酯或热塑性聚酯。

[0008] 在另一方面,本公开提供了制备此类粘合剂制品的方法。该方法包括将该底漆层涂布至该基材、将硅氧烷粘合剂组合物涂布至该底漆层并交联该硅氧烷粘合剂组合物以形成该硅氧烷粘合剂。该底漆层通常改善该基材和该硅氧烷粘合剂之间的粘附力。在一些实施例中,交联包括将该硅粘合剂组合物暴露于辐射以形成辐射交联的硅氧烷粘合剂。在这些实施例的一些中,辐射包括电子束辐射或 γ 辐射中的至少一种。

[0009] 在本专利申请中,诸如“一种”和“所述”之类的术语并非仅指单一实体,而是包括一般类别,其具体实例可用于举例说明。术语“一种”和“所述”可以与术语“至少一种”互换使用。后接列表的短语“至少一种(一个)”和“包括至少一种(一个)”指列表中的任一项以及列表中两项或更多项的任意组合。除非另外指明,否则所有数值范围均包括它们的端点以及端点之间的非整数。

[0010] “烷基”和前缀“烷”包括直链和支链烷基两者。除非另外指明,否则烷基可具有最多至30个碳(在一些实施例中,最多至20、15、12、10、8、7、6或5个碳)。

[0011] “环烷基”包括具有3至10(在一些实施例中,3至6或5至6)个环碳原子的单环或多环基团。

[0012] “亚烷基”指以上所定义的所述“烷基”基团的多价(如二价)形式。

[0013] “芳基亚烷基”指芳基附接的“亚烷基”部分。

[0014] 如本文所用,术语“芳基”包括芳族碳环或环系,例如具有1、2或3个环并且任选在所述环中包含至少一个杂原子(如O、S或N)。芳基的实例包括苯基、萘基、联苯基、茚基以及呋喃基、噻吩基、吡啶基、喹啉基、异喹啉基、吲哚基、异吲哚基、三唑基、吡咯基、四唑基、咪唑基、吡唑基、噻唑基和噻唑基。

[0015] 如本文所用,术语“聚氨酯”包括具有不止一个氨基甲酸酯和/或脲基的化合物,并且也可包含任何组合的缩二脲、脲基甲酸酯、脲二酮或异氰脲酸酯键。

[0016] 可以使用本领域已知的技术,例如通过凝胶渗透色谱法(即,尺寸排阻色谱法)或核磁共振光谱学来测量数均分子量。

[0017] 如本文所用,术语“压敏粘合剂”是指具有包括以下特性的粘合剂:(1)有力且持久的粘着力;(2)用不超过指压的压力即可粘附;(3)具有足以固定在粘合体上的能力;以及(4)足够的内聚强度,以便能够易于从所述粘合体上移除。已发现在功能上跟PSA一样优秀的材料为被设计和配制成表现出必备的粘弹性的聚合物,该聚合物能够获得所需的粘着力、剥离粘附力以及剪切保持力的平衡。

[0018] 本公开的上述发明内容并非旨在描述本公开的每个公开的实施例或每种实施方式。以下描述更具体地例示了示例性实施例。因此,应当理解,附图和以下描述仅用于举例

说明的目的,而不应被理解为是对本公开范围的不当限制。

附图说明

[0019] 结合附图,参考以下对本公开的多个实施例的详细说明,可以更全面地理解本公开,其中:

[0020] 图1为根据本公开的粘合剂制品的一个实施例的示意性侧视图;和

[0021] 图2为根据本公开的粘合剂制品的另一个实施例的示意性侧视图。

[0022] 虽然以上说明的附图和图片示出了本公开的一些实施例,但正如讨论中所指出的那样,还可以想到其它的实施例。在所有情况下,本公开仅示例性而非限制性地展示了本公开。应当理解,本领域的技术人员可以设计出许多其它的修改和实施例,这些修改和实施例落入本公开的范围和实质内。附图可未按比例绘制。

具体实施方式

[0023] 图1为具有施用至基材12的硅氧烷粘合剂16的制品10的一个实施例的示意性侧视图。图2为粘合剂制品20的另一个实施例的示意性侧视图。在粘合剂制品20中,底漆层24设置在基材22上。硅氧烷粘合剂26设置在底漆层上。

[0024] 根据本公开和/或根据本公开制备的包括在该粘合剂制品中的基材12、22包含热塑性聚氨酯、热塑性聚酯或它们的组合。可选择具有高湿气速率的热塑性聚氨酯或热塑性聚酯。此类基材可用于例如伤口敷料和绷带。在一些实施例中,该基材包含热塑性聚氨酯。多种热塑性聚氨酯可为有用的,包括聚醚基聚氨酯和聚酯基聚氨酯。例如,具有异氰酸酯反应性端基的聚醚或聚酯可与芳族、脂族、芳基亚烷基或脂环族二异氰酸酯反应以提供可用的聚氨酯。示例性合适的聚氨酯包括可以例如以商品名“ESTANE”(如“ESTANE58237”、“ESTANE58309”或“ESTANE58213”)从俄亥俄州威克利夫的路博润公司(Lubrizol, Wickliffe, Ohio)商购获得的那些、和以商品名“IROGRAN”(如“IROGRAN A 60 E 4902”)从德克萨斯州伍德兰兹的亨斯迈公司(Huntsman, The Woodlands, Texas)的购得的那些。多种热塑性聚酯也可有用的。示例性合适的聚酯包括可以例如以商品名“HYTREL”从特拉华州威明斯顿的杜邦公司(E.I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE)商购获得的那些。

[0025] 在一些实施例中,包括图1中示出的实施例,基材12还包含聚合物,所述聚合物可为聚环氧丙烷均聚物或聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物。在这些实施例中,将该聚合物与该热塑性聚氨酯或热塑性聚酯进行物理地共混。通常,所述聚合物不与该基材中的热塑性聚氨酯或热塑性聚酯反应。在一些实施例中,该聚合物的至少一部分未共价附接至该基材中的热塑性聚氨酯或热塑性聚酯。

[0026] 在基材12中包含的聚合物具有至少1000克/摩尔的数均分子量。在一些实施例中,聚合物具有至少1500或2000克/摩尔的数均分子量。聚合物通常具有最多至20,000克/摩尔,在一些实施例中,最多至15,000克/摩尔的数均分子量。例如,所述聚合物可以具有1000至20,000克/摩尔、1000至15,000克/摩尔或2000至13000克/摩尔范围内的数均分子量。至少1000克/摩尔的数均分子量使得该聚合物可用作成膜聚合物并与该基材热塑性塑料相容。

[0027] 当该聚合物为聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物时,该共聚物可为嵌段共聚物、梯度共聚物或无规共聚物。示例性可用的聚环氧乙烷和聚环氧丙烷嵌段共聚物包括具有以下通式的三嵌段共聚物:

[0028] $RO-(CH_2CH_2O)_n-(CH(CH_3)CH_2O)_m-(CH_2CH_2O)_n-R$ 或 $RO-(CH(CH_3)CH_2O)_m-(CH_2CH_2O)_p-(CH(CH_3)CH_2O)_m-R$, 其中每个 n 独立地从 1 至约 40 (在一些实施例中, 为 1 至 40、5 至 39、10 至 35 或 10 至 30); p 在 10 至约 80 (在一些实施例中, 为 10 至 80、10 至 79、15 至 75 或 15 至 70) 的范围内; 每个 m 独立地在 1 至约 80 (在一些实施例中, 1 至 75、1 至 70、1 至 65 或 1 至 60) 的范围内, 并且每个 R 独立地为氢、 C_1 至 C_4 烷基或芳基。在一些实施例中, 每个 R 为氢。聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的若干三嵌段聚合物可以例如以商品名“PLURONIC™”从新泽西州弗洛哈姆公园的巴斯夫公司(BASF, Florham Park, NJ)商购获得。

[0029] 聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的无规共聚物也为有用的, 并且购自多种商业来源(如, 密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇(Sigma-Aldrich, St. Louis, MO))。这些无规共聚物也可用羟基、烷氧基、芳氧基或它们的组合封端。

[0030] 当可用于实施本公开的该聚合物为聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物(如, 无规共聚物或嵌段共聚物)时, 该共聚物通常具有最高至 3:1 的聚环氧乙烷与聚环氧丙烷的重量比。在一些实施例中, 包括其中该共聚物具有至少 10,000 克/摩尔的数均分子量的实施例中, 聚环氧乙烷与聚环氧丙烷的该重量比为最高至 2:1。在一些实施例中, 聚环氧乙烷与聚环氧丙烷的重量比为最高至 1:1, 以及在一些实施例中, 在该共聚物中的聚环氧丙烷的重量百分比超过聚环氧乙烷的重量百分比。当聚环氧乙烷与聚环氧丙烷的该重量比在分子量高于 10,000 克/摩尔处超过 3:1 或 2:1 时, 该共聚物中的结晶度可变得过高。在这些情况下, 该基材可变得太硬, 并且该基材和该硅氧烷粘合剂之间的粘附力可降低。然而, 如以下实例所示, 当聚环氧乙烷与聚环氧丙烷的该重量比在分子量高于 10,000 克/摩尔处为最高至 3:1 或 2:1 时, 在该基材和该硅氧烷粘合剂之间获得了良好的粘附力。

[0031] 在一些实施例中, 包括图 1 中示出的实施例, 包含基材 12 的聚合物共混物包括该聚环氧丙烷均聚物, 或在以上描述的任何实施例中的聚环氧乙烷/聚环氧丙烷共聚物包括最多至 15 重量% 的量的该聚合物或共聚物。在一些实施例中, 在该聚合物共混物中聚合物或共聚物的量为最多至 12 重量% 或 10 重量%。在一些实施例中, 在该聚合物共混物中聚合物或共聚物的量为大于 2.5 重量%。在一些实施例中, 基于该基材的总重量计, 该聚合物共混物中的聚合物或共聚物的量为至少 3 重量%、4 重量% 或 5 重量%。

[0032] 可以多种方式制备包含该聚环氧丙烷均聚物或聚环氧乙烷/聚环氧丙烷共聚物和热塑性聚氨酯或热塑性聚酯中至少一种的该基材。例如, 该聚合物和该热塑性聚氨酯或聚酯以及任何其它所需组分的混合物可为如下溶液, 通过将该聚合物共混物溶解于合适的溶剂(如四氢呋喃或乙酸乙酯), 将所得溶液涂布至膜(如, 诸如聚对苯二甲酸乙二醇酯的聚酯膜、纸膜或聚合物涂布的纸膜)并干燥以除去溶剂而浇铸该溶液。在一些实施例中该基材可从膜中移除。或者, 在其它实施例中, 该基材可保持在膜上或保持在膜的一部分上。还可能的是可使用无溶剂工艺(如, 熔融浇铸)将该聚合物共混物浇铸入膜。

[0033] 在图 2 中所示的实施例中, 底漆层 24 设置在基材 22 上, 并且粘合剂组合物 26 设置在该底漆层上。在一些实施例中, 底漆层 24 包括聚环氧丙烷均聚物、聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物、包括聚环氧丙烷片段或包括共聚的聚环氧丙烷和聚环氧乙烷片段的热塑性聚氨

酯,或包括聚环氧丙烷片段或包括共聚的聚环氧丙烷和聚环氧乙烷片段封端的热塑性聚酯。在底漆层24中,该聚环氧丙烷均聚物或聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的该共聚物具有至少1000克/摩尔的数均分子量,并且可具有如以上结合该基材描述的聚环氧丙烷均聚物或聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的该共聚物的任一实施例的任何数均分子量。聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的该共聚物可为具有任何比率的聚环氧乙烷与聚环氧丙烷,或以上结合该基材描述的任何端基的无规共聚物、梯度共聚物或嵌段共聚物。

[0034] 在一些实施例中,底漆层24包含热塑性聚氨酯,该热塑性聚氨酯包括聚环氧丙烷片段、或包括共聚的聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的片段。例如,该热塑性聚氨酯可为双官能的异氰酸酯和羟基封端的聚环氧丙烷或聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的羟基封端的共聚物的加聚物。在其它实施例中,底漆层24还可包含热塑性聚酯,该热塑性聚酯包括聚环氧丙烷片段或包括共聚的聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的片段。例如,该热塑性聚酯可为双官能的羧酸等同物和羟基封端的或氨基封端的聚环氧丙烷,或羟基封端的或氨基封端的聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物的加聚物。根据该片段与该双官能的异氰酸酯或双官能的羧酸等同物的摩尔比,在加聚物中可存在聚环氧丙烷或共聚的聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的多个片段。在一些实施例中,聚环氧丙烷或聚环氧乙烷/聚环氧丙烷的每个片段具有至少1000克/摩尔的数均分子量。在一些实施例中,每个片段具有至少1500或2000克/摩尔的数均分子量。在一些实施例中,每个片段通常具有最多至20,000克/摩尔,在一些实施例中,最多至15,000克/摩尔的数均分子量。例如,每个片段可具有1000至20,000克/摩尔、1000至15,000克/摩尔或2000至13000克/摩尔范围内的数均分子量。在这些实施例中的任一者中,包含此类片段的热塑性聚氨酯或聚酯可具有至少1,000克/摩尔,在一些实施例中,5,000克/摩尔至100,000克/摩尔范围内的数均分子量。在一些实施例中,该热塑性聚氨酯或聚酯具有10,000克/摩尔至100,000克/摩尔或15,000克/摩尔至85,000克/摩尔范围内的数均分子量。

[0035] 当该片段包括共聚的聚环氧乙烷和聚环氧丙烷时,该共聚的单元可为嵌段式、梯度式或无规式。可用于制备该热塑性聚氨酯或热塑性聚酯的示例性聚环氧乙烷和聚环氧丙烷嵌段共聚物包括具有以下通式的三嵌段共聚物:

[0036] $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_m-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$ 或 $\text{HO}-(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_m-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_p-(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_m-\text{H}$,其中每个n独立地从1至约40(在一些实施例中,为1至40、5至39、10至35或10至30);p在10至约80(在一些实施例中,为10至80、10至79、15至75或15至70)的范围内;并且每个m独立地在1至约80(在一些实施例中,为1至75、1至70、1至65或1至60)的范围内。

[0037] 双官能的氨基封端的聚环氧丙烷和聚环氧乙烷/聚环氧丙烷化合物也可用于在该底漆层中制备热塑性聚氨酯。这些二胺中的若干个能够例如以商品名“JEFFAMINE”从位于德克萨斯林地的亨斯迈公司(Huntsman Corp., The Woodlands, Texas)商购获得。

[0038] 可用于制备该热塑性聚氨酯或热塑性聚酯的示例性聚环氧乙烷和聚环氧丙烷共聚物(如,嵌段共聚物、梯度共聚物或无规共聚物)具有最高至3:1的聚环氧乙烷与聚环氧丙烷的重量比。在一些实施例中,包括其中该共聚物具有至少10,000克/摩尔的数均分子量的实施例中,聚环氧乙烷与聚环氧丙烷的该重量比为最高至2:1。在一些实施例中,聚环氧乙烷与聚环氧丙烷的该重量比为最高至1:1,并且在一些实施例中,该共聚物中聚环氧丙烷的重量百分比超过聚环氧乙烷的重量百分比。当聚环氧乙烷与聚环氧丙烷的该重量比在分子量高于10,000克/摩尔处超过3:1或2:1时,该共聚物中的结晶度可变得过高。在这些情况

下,底漆层24可变得太硬,并且基材22和硅氧烷粘合剂26之间的粘附力可降低。

[0039] 在其中底漆层24中的热塑性聚合物为热塑性聚氨酯的实施例中,该热塑性聚氨酯可由多种二异氰酸酯例如芳族、脂族、芳基亚烷基、脂环族二异氰酸酯或它们的组合制备。应当理解,该热塑性聚氨酯和源自其的该二异氰酸酯不需要与在该基材聚氨酯中相同。用于制备该底漆层中热塑性聚氨酯的示例性可用的二异氰酸酯包括六亚甲基1,6-二异氰酸酯(HDI)、1,12-十二烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯和二苯甲烷4,4'-二异氰酸酯(MDI)。

[0040] 通常,聚氨酯在催化剂的存在下制备,所述催化剂例如二价锡盐或四价锡盐(例如二月桂酸二丁基锡、辛酸亚锡、油酸亚锡、二丁基二-(2-乙基己酸)锡、2-乙基己酸锡(II)和氯化亚锡)或者叔胺(例如三乙胺、三丁胺、三乙烯二胺、三丙胺、双(二甲基氨基乙基)醚、乙基吗啉、2,2'-二吗啉代二乙基醚、1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷(DABCO)和1,8-二氮杂二环[5.4.0.]十一碳-7-烯(DBU)。在一些实施例中使用锡盐。催化剂的存在量将取决于具体的反应。然而,通常,基于反应物的总重量,合适的催化剂浓度为约0.001重量%至约10重量%(在一些实施例中,约0.1重量%至约5重量%或约0.1重量%至约1重量%)。

[0041] 在其中底漆层24中的热塑性聚合物为热塑性聚酯的实施例中,该热塑性聚酯可由多种双官能的羧酸或它们的等同物制备。例如,具有芳基、烷基、芳基亚烷基或环烷基或它们的组合的羧酸可为有用的。用于提供热塑性聚酯的示例性可用的二羧酸包括:2,6-萘二甲酸;对苯二甲酸;间苯二甲酸;邻苯二甲酸;壬二酸;己二酸;癸二酸;降冰片烯二羧酸;双环辛烷二羧酸;1,6-环己烷二羧酸;叔丁基间苯二甲酸;偏苯三酸;间苯二甲酸磺酸钠;和4,4'-联苯二羧酸。这些酸的酰卤和低级烷基(即, C_{1-4})酯(诸如甲基或乙基酯)也可用作官能等同物。

[0042] 可将底漆层24以多种方式施用于该基材,底漆层24可包括如以上任一实施例描述的聚环氧丙烷均聚物、聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物、或热塑性塑料,该热塑性塑料包括聚环氧丙烷片段或包括共聚的聚环氧丙烷和聚环氧乙烷的片段。例如,该底漆聚合物可为通过将该聚合物溶解于合适的溶剂(如四氢呋喃或乙酸乙酯)、将所得溶液涂布至基材22并干燥以除去溶剂而浇铸的溶液。还可能的是可使用无溶剂工艺(如,熔融浇铸)将该底漆浇铸入膜中。底漆层24(在一些实施例中,在干燥之后)可具有0.01微米至1.0微米(在一些实施例中,50纳米至100纳米)的厚度。在一些实施例中,该底漆层可为该基材上的不连续层,该不连续层可例如通过图案涂布沉积于该基材上。

[0043] 可用于实施本公开的硅氧烷粘合剂16、26可为硅氧烷凝胶粘合剂或硅氧烷压敏粘合剂。可用于实施本公开的一些硅氧烷压敏粘合剂组合物可例如以商品名“7735”从密歇根州米德兰的道康宁公司(Dow Corning, Midland, MI)商购获得以及以商品名“SILGRIP6574”从俄亥俄州哥伦布的迈图高新材料公司(Momentive Performance Materials, Columbus, OH)商购获得。用于医学应用的合适的硅氧烷粘合剂包括轻微交联的硅氧烷凝胶粘合剂,该硅氧烷凝胶粘合剂为具有适度粘附强度的柔软的发粘的弹性材料。硅氧烷凝胶粘合剂由于其内在的低玻璃化转变温度、低表面能和较低的储能模量而通常具有优异的润湿特性。硅氧烷材料的惰性和反应性缺乏使得硅氧烷凝胶适用于对皮肤温和的粘合剂应用。另外,交联凝胶的弹性性质以及与其毛发表面的相互作用的缺乏使得粘合剂通过拉伸释放而与皮肤脱粘,并且进一步减少了在移除时产生疼痛的情况。可用于实施本公开的一些硅氧烷粘合

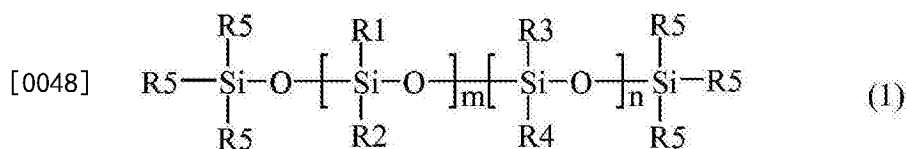
剂(如,硅氧烷凝胶粘合剂)可以例如以商品名“MG7-9850”从道康宁公司(Dow Corning)商购获得;以商品名“SILPURAN2130”从德国慕尼黑的瓦克化学品公司(Wacker Chemie AG, Munich, Germany)购得;以商品名“RT GEL4317”和“SILBIONE RT GEL4320”从纽约东布朗斯维克的星火硅氧烷(Bluestar Silicones, East Brunswick, NJ)购得;和以商品名“MED-6345”和“MED-6350”从加利福尼亚州卡平特里亚的NuSIL硅氧烷技术公司(NuSIL Silicone Technology, Carpinteria, CA)购得。

[0044] 在一些实施例中,可用于实施本公开的硅氧烷粘合剂通过乙烯基封端的聚(二甲基硅氧烷)(PDMS)与氢封端的PDMS之间存在硅氢化反应催化剂(如,铂复合物)的情况下的加成固化反应而形成。乙烯基封端的和氢封端的PDMS链由于其特定的化学部分而被称为“官能化的”硅氧烷。单独地,此类官能化的硅氧烷通常不具有反应性;然而,它们在一起时会形成反应性的硅氧烷体系。另外,可配制硅酸盐树脂增粘剂,诸如以下进一步详细描述的那些,和具有多个氢官能团的PDMS(交联剂),以使该硅氧烷粘合剂的粘合性能改性。如果硅氧烷粘合剂为具有一定含量的游离(未交联)PDMS流体以及不含或只含较低量的增粘树脂的非常轻微交联的聚二甲基硅氧烷(PDMS)网络,则得自该加成反应的硅氧烷粘合剂通常称为硅氧烷凝胶粘合剂。相比之下,硅氧烷压敏粘合剂通常用较高含量的增粘树脂(如,45-60重量%)配制。增粘树脂的量和对交联密度的控制(该交联物之间聚合物的链长)为在可用于将附着于皮肤的医学制品的硅氧烷粘合剂中被小心控制的特征。可用于实施本公开的硅氧烷粘合剂(如,硅氧烷凝胶粘合剂)也可包括羟基官能团。此类粘合剂的实例公开于国际专利申请公布W02005/102403(Gantner等人)中。

[0045] 在一些实施例中,该硅氧烷粘合剂为辐射交联的硅氧烷粘合剂,诸如公开于美国专利申请公布2011/0212325(Determan等人)中的那些,该专利的公开内容以引用方式并入本文。辐射交联工艺通常比催化的热固化工艺需要更小的空间和更少的固定设备。另外,辐射交联通常为比热固化更快的工艺,这导致较高的通过量和较低的制造成本。辐射固化通常通过诸如电子束或 γ 射线辐射的高能辐射来实现,如美国专利申请公布2011/0212325(Determan等人)中所描述。在该粘合剂组合物中不需要反应性的官能团来制备辐射交联的硅氧烷粘合剂。

[0046] 硅氧烷粘合剂组合物可包括硅油、流体、树胶、弹性体或树脂,该硅氧烷粘合剂组合物可进行交联以形成本文所公开的该粘合剂制品和制备该粘合剂制品的方法的一些实施例中的硅氧烷粘合剂。通常,较低分子量、较低粘度的硅氧烷材料被称为流体或油,而较高分子量、较高粘度的材料被称为胶。然而,这些术语之间没有明显的差别。硅氧烷弹性体通常具有提供该弹性的交联(如,极性阻断经由氢键或相分离的缔合)。如本文所用,术语“流体”或“油”是指在25°C下的动态粘度不高于1,000,000mPa $\cdot$ sec(如低于600,000mPa $\cdot$ sec)的材料,而在25°C下的动态粘度高于1,000,000mPa $\cdot$ sec(如,至少10,000,000mPa $\cdot$ sec)的材料被称为“胶”。

[0047] 可用于制备本文所公开的该制品和方法中的硅氧烷粘合剂的有用的粘合剂组合物包括聚二有机基硅氧烷,即,包含聚硅氧烷主链的材料。在一些实施例中,有用的二有机基硅氧烷可由下式描述,下式示出具有脂族和/或芳族取代基的硅氧烷主链:



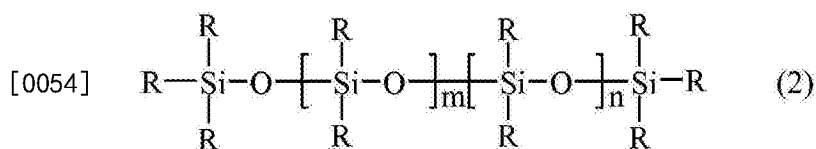
[0049] 其中R1、R2、R3和R4独立地选自烷基或芳基，每个R5为烷基，n和m为整数，并且m或n中的至少一者不为零。在一些实施例中，烷基或芳基中的一者或多者可包含卤素取代基，如氟。例如，在一些实施例中，烷基中的一者或多者可为-CH₂CH₂C₄F₉。

[0050] 在一些实施例中，R5为甲基，即，所述聚二有机基硅氧烷材料由三甲基硅氧基基团封端。在一些实施例中，R1和R2为烷基并且n为零，即该材料为聚二烷基硅氧烷。在一些实施例中，所述烷基为甲基，即聚二甲基硅氧烷（“PDMS”）。在一些实施例中，R1为烷基，R2为芳基，并且n为0，即该材料为聚烷基芳基硅氧烷。在一些实施例中，R1为甲基，并且R2为苯基，即该材料为聚甲基苯基硅氧烷。在一些实施例中，R1和R2为烷基，并且R3和R4为芳基，即该材料为聚二烷基二芳基硅氧烷。在一些实施例中，R1和R2为甲基，并且R3和R4为苯基，即该材料为聚二甲基二苯基硅氧烷。

[0051] 在一些实施例中，该聚二有机基硅氧烷可为支化的。例如，R1、R2、R3和/或R4基团中的一者或多者可为具有烷基或芳基（包括卤代烷基或芳基）取代基和R5端基的直链或支化硅氧烷。

[0052] 以上描述的该聚二有机基硅氧烷被认为是“非官能化的”，因为该R1、R2、R3、R4和R5基团为非官能团（如，由碳、氢组成的烷基或芳基并且在一些实施例中为卤素（如，氟）原子）。

[0053] 在一些实施例中，可用于制备本文所公开的制品和方法中的硅氧烷粘合剂的该聚硅氧烷可为官能聚硅氧烷。官能聚硅氧烷包含附接到所述原料的聚硅氧烷主链的特定反应性基团（如氢、羟基、乙烯基、烯丙基或丙烯酸基团）。如本文所用，“官能化聚二有机基硅氧烷材料”为其中式2的R基团中的至少一个为官能团的一种聚二有机基硅氧烷材料。



[0055] 在一些实施例中，官能聚二有机基硅氧烷材料为其中所述R基团中的至少2个为官能团的聚二有机基硅氧烷材料。通常，式2的所述R基团可独立地选择。在一些实施例中，至少一个官能团选自：氢化物基团、羟基、烷氧基、乙烯基、环氧基和丙烯酸酯基团。通常，官能聚二有机基硅氧烷在该聚硅氧烷主链上将具有反应性基团和非官能团的混合物。即，在式2中，一些R基为反应性基团，其它为非官能团。在一些实施例中，所述官能化聚二有机基硅氧烷材料可为支化的。例如，所述R基团中的一者或多者可为具有官能和/或非官能取代基的直链或支化硅氧烷。

[0056] 在一些实施例中，可用于本公开制品和方法的硅氧烷粘合剂可通过以下制备：将一种或多种聚二有机基硅氧烷材料（如，硅油或流体）任选地与适当的增粘树脂混合，将所得粘合剂组合物涂布至该基材或底漆上并交联该粘合剂组合物以形成该硅氧烷粘合剂。在一些实施例中，涂布该硅氧烷粘合剂组合物包括图案涂布。通常，也可包含任何已知的可用于配制粘合剂的添加剂。

[0057] 如果包含,通常可使用任何已知的增粘树脂,例如在一些实施例中可使用增粘性的硅酸盐树脂。在一些示例性粘合剂组合物中,可使用多种增粘性的硅酸盐树脂来获得所需的性能。

[0058] 合适的增粘性的硅酸盐树脂包括那些由以下结构单元构成的树脂:M(即单价 $R'SiO_{1/2}$ 单元)、D(即二价 $R'_2SiO_{2/2}$ 单元)、T(即三价 $R'_3SiO_{3/2}$ 单元)和Q(即四价 $SiO_{4/2}$ 单元),以及它们的组合。典型的示例性硅酸盐树脂包括MQ增粘性的硅酸盐树脂、MQD增粘性的硅酸盐树脂和MQT增粘性的硅酸盐树脂。这些增粘性的硅酸盐树脂的数均分子量通常在100至50,000克/摩尔的范围内(如500至15,000克/摩尔),并且 R' 基团通常是甲基。

[0059] MQ增粘性的硅酸盐树脂为共聚树脂,其中每个M单元与Q单元键合,并且每个Q单元与至少一个其它Q单元键合。Q单元中的一些仅与其它Q单元键合。然而,一些Q单元与羟基键合得到 $HOSiO_{3/2}$ 单元(即“ T^{OH} ”单元),从而导致了增粘性的硅酸盐树脂中含有一些硅键合的羟基。

[0060] 此类树脂在例如Encyclopedia of Polymer Science and Engineering(聚合物科学与工程百科全书),第15卷,John Wiley&Sons,纽约(New York),(1989),第265-270页以及美国专利2,676,182(Daudt等人)、3,627,851(Brady)、3,772,247(Flannigan)、和5,248,739(Schmidt等人)中有所描述。其它实例在美国专利5,082,706(Tangney)中有所公开。通常在溶剂中制备上述树脂。可按照美国专利5,319,040(Wengrovius等人)、5,302,685(Tsumura等人)和4,935,484(Wolfgruber等人)中所述的方法制备干燥或无溶剂的M增粘性的硅氧烷树脂。可按照美国专利2,676,182(Daudt等人)中所述的二氧化硅水溶胶封端工艺(silica hydrosol capping process)(其根据美国专利3,627,851(Brady)和美国专利3,772,247(Flannigan)中的方法改进而来)来制备某些MQ增粘性的硅酸盐树脂。

[0061] 可将MQ树脂上硅键合的羟基(即,硅烷醇)的含量降低至基于所述增粘性的硅酸盐树脂重量计不大于1.5重量%、不大于1.2重量%、不大于1.0重量%、或不大于0.8重量%。这可通过例如使六甲基二硅氮烷与增粘性的硅酸盐树脂反应来实现。此类反应可用例如三氟乙酸来催化。作为另外一种选择,可以使三甲基氯硅烷或三甲硅基乙酰胺与增粘性的硅酸盐树脂反应,在这种情况下无需催化剂。

[0062] MQD增粘性的硅氧烷树脂为具有M、Q和D单元的三元共聚物。在一些实施例中,D单元中的一些甲基 R' 基团可用乙烯基($CH_2=CH-$)代替(“ D^{vi} ”单元)。MQD增粘性的硅氧烷树脂为具有 $R_3SiO_{1/2}$ 单元(“M”单元)、 $SiO_{4/2}$ 单元(“Q”单元)和 $R_2SiO_{2/2}$ 单元(“D”单元)的三元共聚物,诸如美国专利2,736,721(Dexter)中所教导。MQT增粘性的硅酸盐树脂为具有M、Q和T单元的三元共聚物。MQT增粘性的硅酸盐树脂为具有 $R_3SiO_{1/2}$ 单元、 $SiO_{4/2}$ 单元和 $RSiO_{3/2}$ 单元(“T”单元)的三元共聚物,诸如美国专利5,110,890(Butler)和日本公开HE2-36234中所教导。

[0063] 合适的增粘性的硅酸盐树脂可从诸如道康宁公司(Dow Corning)(如以商品名“DC2-7066”)、迈图性能材料(Momentive Performance Materials)(如以商品名“SR545”和“SR1000”)和威凯化学品公司AG(Wacker Chemie AG)(如以商品名“BELSIL TMS-803”)商购获得。

[0064] 在涂布和固化之前,可通过多种已知的方法中的任一种将该聚硅氧烷材料、该增粘树脂(如果存在)和任何可选的添加剂(如,填料、颜料、用于改善粘附力的添加剂、药剂、

美容剂、天然提取物、硅氧烷蜡和流变改性剂)混合。例如,在一些实施例中,可使用常见设备,诸如搅拌机、共混机、碾磨机和挤出机来预混各种组分。

[0065] 在一些实施例中,可将材料溶解在溶剂中、涂布并干燥,然后进行固化。在一些实施例中,可使用无溶剂配混和涂布工艺。在一些实施例中,无溶剂涂布可在大约室温下进行。例如,在一些实施例中,材料可具有不大于100,000厘沱(cSt)(如不大于50,000cSt)的运动粘度。然而,在一些实施例中,可使用热熔融涂布工艺诸如挤出,以例如将较高分子量的材料的粘度降低至更适于涂布的数值。各种组分可一起以各种组合或单独地通过挤出机的一个或多个单独的口加入,并在挤出机内共混(如,熔融混合),然后挤出以形成热熔融涂布的组合物。

[0066] 在根据本公开制备粘合剂制品的方法的一些实施例中,交联该硅氧烷粘合剂组合物包括将该粘合剂组合物暴露于辐射以形成辐射交联的硅氧烷粘合剂。同样,在根据本公开的粘合剂制品的一些实施例中,该硅氧烷粘合剂为辐射交联的硅氧烷粘合剂。在一些实施例中,该硅氧烷粘合剂可通过暴露于电子束辐射而交联。在一些实施例中,该硅氧烷粘合剂可通过暴露于 γ 辐射而交联。在一些实施例中,可使用电子束固化和 γ 射线固化的组合。例如,在一些实施例中,该硅氧烷粘合剂可通过暴露于电子束辐射而部分交联。随后,该硅氧烷粘合剂可通过 γ 辐射而进一步交联。

[0067] 多种电子束固化和 γ 射线固化的工序可为有用的。交联取决于所用的具体设备,并且本领域技术人员可为具体设备、几何形状和线速度以及其它的工艺参数来定义剂量校正模型。

[0068] 可商购获得的电子束产生设备是易得的。通常,支撑膜(如,聚对苯二甲酸酯支撑膜)延伸通过腔室,并且在一些实施例中,具有其上涂布粘合剂组合物的底漆的基材附接至该支撑膜。通常,当该样品为电子束交联时,特别是当开口面固化时(如,在该粘合剂的顶部不存在隔离衬片时),所述腔室为惰性的(如,含氧室内空气被惰性气体例如氮气替换)。单次或多次通过该腔室可为有用的。

[0069] 可商购获得的 γ 照射设备包括常用于对医用产品进行 γ 照射消毒的设备。在一些实施例中,此类设备可用于交联或部分地交联本文所公开的该粘合剂组合物。在一些实施例中,此类固化可与对半成品或成品(例如条带或伤口敷料)的消毒处理同时进行。

[0070] 根据本公开,该粘合剂制品中的硅氧烷粘合剂的厚度并不特别受限。在一些实施例中,厚度将为至少10微米,并且在一些实施例中至少为20微米。在一些实施例中,厚度将不大于400微米,并且在一些实施例中不大于200微米。

[0071] 在一些实施例中,该粘合剂制品适于涂敷于皮肤。因此,粘合剂制品10或20可以为医疗条带、绷带或伤口敷料。在一些实施例中,该粘合剂制品可以为IV位点敷料、颊面贴剂或透皮贴剂。在一些实施例中,根据本公开的粘合剂制品可附着于人类和/或动物的皮肤。根据本公开的该粘合剂制品可包括其它材料,诸如聚合物材料、塑料、天然大分子材料(如,胶原、木材、软木和皮革)、纸材、膜、泡沫、机织布和非织造布以及这些材料的组合。

[0072] 如下实例显示,在粘合剂制品的基材或背衬中或作为该基材上的底漆,本文所公开的聚环氧丙烷,聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物,或包括此类(共)聚物片段的热塑性聚氨酯的加入增加了硅氧烷粘合剂和基材之间的粘结强度。该硅氧烷粘合剂和该基材之间的粘附强度被增强,使得其超过该硅氧烷粘合剂的内聚强度或该硅氧烷粘合剂和该测试

条带(3M™聚酯条带8403)之间的粘附强度。

[0073] 通常,可用的底漆可含有反应性官能团(如,环氧树脂、丙烯酸类树脂、异氰酸酯、乙烯基或可水解硅烷),以与基材和/或涂布至该基材上的粘合剂形成共价键。另外,底漆可包含与该基材或粘合剂中的那些互补的酸性基团或碱性基团以改善粘附力。用于改善粘合剂和基材之间粘附力的其它方法包括基材表面的等离子处理、电晕处理或火焰处理以清洁该表面,或使该表面粗糙化和/或在该表面上提供极性官能团。相比之下,在根据本公开的粘合剂制品中和/或根据本公开制备的粘合剂制品中,即使含有聚环氧丙烷聚合物、共聚物或聚氨酯或聚酯的这些粘合剂制品不含促进与该基材或该粘合剂交互作用反应性官能团、酸或碱,该基材和该粘合剂之间的粘附强度也得到改善。本文所公开的粘合剂制品并不需要该基材表面的等离子处理、电晕处理或火焰处理的额外步骤。

[0074] 此外,如以下实例所示,并非所有聚环氧丙烷聚合物或聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物改善该基材与该粘合剂之间的粘附强度。如上所述,当聚环氧乙烷与聚环氧丙烷的该重量比在分子量高于10,000克/摩尔处超过3:1或2:1时,该基材与该硅氧烷粘合剂的粘附力可降低。

[0075] 本公开的一些实施例

[0076] 在第一实施例中,本公开提供了一种粘合剂制品,所述粘合剂制品包括:

[0077] 包含聚合物共混物的基材,所述聚合物共混物包含:

[0078] 具有至少1000克/摩尔的数均分子量的聚合物,其中所述聚合物为聚环氧丙烷或聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物,以及

[0079] 热塑性聚氨酯或热塑性聚酯中的至少一种;和

[0080] 设置于所述基材上的硅氧烷粘合剂,

[0081] 其中所述共聚物具有最高至3:1的聚环氧乙烷与聚环氧丙烷的重量比,条件是如果所述共聚物具有至少10,000克/摩尔的数均分子量,则聚环氧乙烷与聚环氧丙烷的所述重量比为最高至2:1。

[0082] 在第二实施例中,本公开提供了根据第一实施例所述的粘合剂制品,其中基于所述聚合物共混物的总重量计,所述聚合物共混物包含最多至15重量%的、具有至少1000的数均分子量的所述聚合物。在这些实施例中的任一者中,基于所述聚合物共混物的总重量计,所述聚合物共混物可包含至少3重量%的、具有至少1000的数均分子量的所述聚合物。

[0083] 在第三实施例中,本公开提供了根据第一或第二实施例所述的粘合剂制品,其中所述共聚物中聚环氧乙烷与聚环氧丙烷的所述重量比为最高至1:1。

[0084] 在第四实施例中,本公开提供了根据第一至第三实施例中任一项中所述的粘合剂制品,其中所述聚合物为聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的羟基封端的三嵌段共聚物。

[0085] 在第五实施例中,本公开提供了一种粘合剂制品,所述粘合剂制品包括:

[0086] 包含热塑性聚氨酯或聚酯中的至少一种的基材;

[0087] 设置在所述基材上的底漆层,所述底漆层包含聚合物,其中所述聚合物为具有至少1000克/摩尔的数均分子量的聚环氧丙烷,具有至少1000克/摩尔的数均分子量的聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物,或包含聚环氧丙烷片段或共聚的聚环氧乙烷和聚环氧丙烷片段的热塑性聚合物;和

[0088] 设置在所述底漆层上的硅氧烷粘合剂,

[0089] 其中在聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的所述共聚物中,聚环氧乙烷与聚环氧丙烷的所述重量比为最高至3:1,条件是如果所述共聚物具有至少10,000克/摩尔的数均分子量,则聚环氧乙烷与聚环氧丙烷的所述重量比为最高至2:1。

[0090] 在第六实施例中,本公开提供了根据第五实施例所述的粘合剂制品,其中所述底漆层中的所述热塑性聚合物为包含聚环氧丙烷片段的热塑性聚氨酯或热塑性聚酯、或包含具有最高至3:1的聚环氧乙烷与聚环氧丙烷的重量比的共聚的聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的片段的热塑性聚氨酯或热塑性聚酯,条件是如果共聚的聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的所述片段具有至少10,000克/摩尔的数均分子量,则纳米聚环氧乙烷与聚环氧丙烷的所述重量比为最高至2:1。

[0091] 在第七实施例中,本公开提供了根据第六实施例所述的粘合剂制品,其中在共聚的聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的所述片段中,聚环氧乙烷与聚环氧丙烷的所述重量比为最高至1:1。

[0092] 在第八实施例中,本公开提供了根据第五实施例所述的粘合剂制品,其中所述底漆层中的所述聚合物为聚环氧丙烷,或仅聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物。

[0093] 在第九实施例中,本公开提供了根据第八实施例所述的粘合剂制品,其中所述共聚物中聚环氧乙烷与聚环氧丙烷的所述重量比为最高至1:1。

[0094] 在第十实施例中,本公开提供了根据第八或第九实施例所述的粘合剂制品,其中所述底漆层中的所述聚合物为聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的羟基封端的三嵌段共聚物。

[0095] 在第十一实施例中,本公开提供了根据第一至第十实施例中任一项所述的粘合剂制品,其中所述聚合物具有多至20,000克/摩尔的数均分子量。

[0096] 在第十二实施例中,本公开提供了根据第十一实施例所述的粘合剂制品,其中所述聚合物具有最多至5000克/摩尔的数均分子量。

[0097] 在第十三实施例中,本公开提供了根据第一至第十二实施例中任一项所述的粘合剂制品,其中所述硅氧烷粘合剂为辐射交联的硅氧烷粘合剂。

[0098] 在第十四实施例中,本公开提供了根据第一至第十三实施例中任一项所述的粘合剂制品,其中所述硅氧烷粘合剂包含交联的聚二有机基硅氧烷。

[0099] 在第十五实施例中,本公开提供了根据第十四实施例所述的粘合剂制品,其中所述交联的聚二有机基硅氧烷包含硅烷醇、烷基或芳基端基或它们的组合,并且其中烷基和芳基为任选地卤代的。

[0100] 在第十六实施例中,本公开提供了根据第一至第十五实施例中任一项所述的粘合剂制品,其中所述硅氧烷粘合剂包含硅酸盐树脂增粘剂。

[0101] 在第十七实施例中,本公开提供了第一至第十六实施例中任一项所述的粘合剂制品,其中所述基材包含聚酯基热塑性聚氨酯或聚醚基热塑性聚氨酯。

[0102] 在第十八实施例中,本公开提供了根据第一至第十七实施例中任一项所述的粘合剂制品,其中所述粘合剂制品为绷带、条带或伤口敷料。

[0103] 在第十九实施例中,本公开提供了一种制备根据第一至第四实施例中任一项所述或根据从属于第一至第四实施例中任一项的第十一至第十八实施例中任一项所述的粘合剂制品的方法,所述方法包括:

[0104] 提供所述基材;

- [0105] 将硅氧烷粘合剂组合物涂布于所述基材上；和
- [0106] 交联所述硅氧烷粘合剂组合物以形成所述硅氧烷粘合剂。
- [0107] 在第二十实施例中，本公开提供了根据第十九实施例所述的方法，其中所述聚合物共混物为涂布于膜上以形成所述基材的溶液。
- [0108] 在第二十一实施例中，本公开提供了一种制备根据第五至第十实施例中任一项所述或根据从属于第五至第十实施例中任一项的第十一至第十八实施例中任一项所述的粘合剂制品的方法，所述方法包括：
- [0109] 将所述底漆层涂布于所述基材上；
- [0110] 将硅氧烷粘合剂组合物涂布于所述底漆层上；和
- [0111] 交联所述硅氧烷粘合剂组合物以形成所述硅氧烷粘合剂。
- [0112] 在第二十二实施例中，本公开提供了根据第二十一实施例所述的方法，其中将所述底漆层涂布于所述基材上包括图案涂布。
- [0113] 在第二十三实施例中，本公开提供了根据第二十一或第二十二实施例所述的方法，其中所述底漆层改善了所述基材和所述硅氧烷粘合剂之间的所述粘附力。
- [0114] 在第二十四实施例中，本公开提供了根据第十九至第二十三实施例中任一项所述的方法，其中涂布所述硅氧烷粘合剂组合物包括图案涂布。
- [0115] 在第二十五实施例中，本公开提供了根据第十九至第二十四实施例中任一项所述的方法，其中交联所述硅氧烷粘合剂组合物包括将所述硅氧烷粘合剂组合物暴露于辐射以形成辐射交联的硅氧烷粘合剂。
- [0116] 在第二十六实施例中，本公开提供了第二十五实施例所述的方法，其中所述辐射包括电子束辐射或 γ 辐射中的至少一种。
- [0117] 在第二十七实施例中，本公开提供了改善硅氧烷粘合剂至包含热塑性聚氨酯或热塑性聚酯的基材的粘附力的方法，所述方法包括将聚合物与所述热塑性聚氨酯或热塑性聚酯共混以形成所述基材，其中所述聚合物具有至少1000克/摩尔的数均分子量，其中所述聚合物为聚环氧丙烷或具有最高至3:1的聚环氧乙烷与聚环氧丙烷的重量比的聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物，条件是如果所述共聚物具有至少10,000克/摩尔的数均分子量，则聚环氧乙烷与聚环氧丙烷的所述重量比为最高至2:1。
- [0118] 实例
- [0119] 通过下面的实例进一步说明了本公开，但这些实例中列举的特定材料和及其量以及其它条件和细节不应解释为是对本公开的不当限定。
- [0120] 材料
- [0121] 以下实例中使用的材料示于表1中。
- [0122] 表1材料

[0123]

组分	来源	说明
“PLURONIC™ F127”	新泽西州弗洛哈姆公园的巴斯夫公司 (BASF, Florham Park, NJ)	Mn 为约 13000g/mol 并且 PEO 与 PPO 比率为 70/30 的三嵌段共聚物
“PLURONIC™ P65”	新泽西州弗洛哈姆公园的巴斯夫公司	Mn 为约 4000g/mol 并且 PEO 与 PPO 比率为 50/50 的三嵌段共聚物
“PLURONIC™ F68”	新泽西州弗洛哈姆公园的巴斯夫公司	Mn 为约 9850g/mol 并且 PEO 与 PPO 比率为 80/20 的三嵌段共聚物
“PLURONIC™ F108”	新泽西州弗洛哈姆公园的巴斯夫公司	Mn 为约 16700g/mol 并且 PEO 与 PPO 比率为 80/20 的三嵌段共聚物
“PLURONIC™ P85”	新泽西州弗洛哈姆公园的巴斯夫公司	Mn 为约 5300g/mol 并且 PEO 与 PPO 比率为 50/50 的三嵌段共聚物
“PLURONIC™ L101”	新泽西州弗洛哈姆公园的巴斯夫公司	Mn 为约 3700g/mol 并且 PEO 与 PPO 比率为 10/90 的三嵌段共聚物
“PLURONIC™ L61”	新泽西州弗洛哈姆公园的巴斯夫公司	Mn 为约 2200g/mol 并且 PEO 与 PPO 比率为 10/90 的三嵌段共聚物
“PLURONIC™ L103”	新泽西州弗洛哈姆公园的巴斯夫公司	Mn 为约 4800g/mol 并且 PEO 与 PPO 比率为 30/70 的三嵌段共聚物
“PLURONIC™ L121”	新泽西州弗洛哈姆公园的巴斯夫公司	Mn 为约 4500g/mol 并且 PEO 与 PPO 比率为 10/90 的三嵌段共聚物
“PLURONIC™ F87”	新泽西州弗洛哈姆公园的巴斯夫公司	Mn 为约 8800g/mol 并且 PEO 与 PPO 比率为 70/30 的三嵌段共聚物
“PLURONIC™ P105”	新泽西州弗洛哈姆公园的巴斯夫公司	Mn 为约 6700g/mol 并且 PEO 与 PPO 比率为 50/50 的三嵌段共聚物

[0124]

PPO-ran-PEO	密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich, St. Louis, MO)	聚(乙二醇)-无规-聚(丙二醇), Mn 为 12000g/mol
PPO 2500	密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司	分子量为 2500g/mol 的聚(丙二醇)单丁基醚均聚物
PPO 425	伊利诺伊州格尼市的 PPG 工业公司 (PPG industries, Gurnee, IL)	分子量为 425g/mol 的聚环氧丙烷均聚物
“ESTANE™ 58237”	俄亥俄州威克里夫的路博润公司 (Lubrizol, Wickliffe, OH)	芳族聚醚基热塑性聚氨酯, 90A 的肖氏硬度
“ESTANE™ 58309”	俄亥俄州威克里夫的路博润公司	芳族聚醚基热塑性聚氨酯, 85A 的肖氏硬度
“ESTANE™ 58213”	俄亥俄州威克里夫的路博润公司	芳族聚醚基热塑性聚氨酯, 75A 的肖氏硬度
“IROGRAN™ A 60 E 4902”	美国德克萨斯州伍德兰的亨斯迈公司 (Huntsman, The Woodlands, TX)	聚酯基热塑性聚氨酯, 55A 的肖氏硬度
“XIAMETER™ OHX-4070”	密歇根州米德兰的道康宁公司 (Dow Corning, Midland, MI)	硅氧烷液, 50,000 厘沱粘度
“MQ803TF”	密歇根州艾德里安的瓦克化学公司 (Wacker Chemical Corp., Adrian, MI)	四烷氧硅烷 (Q 单元) 和三甲基-乙氧基硅烷 (M 单元) 的共水解产物
H12MDI	宾西法尼亚州匹兹堡的拜耳材料科技 (Bayer Materials Science, Pittsburgh, PA)	二环己基甲烷二异氰酸酯
DBU	西格玛奥德里奇公司	1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯

[0125] 制备性实例1

[0126] 实例E-20的聚氨酯的制备:将“PLURONIC™ L61”共聚物(28克)溶解于乙酸乙酯并加热至50℃。向该混合物加入4克的H12MDI。加入DBU催化剂(0.06克),并将该混合物加热至80℃。使该混合物反应过夜或直至耗尽所有OH。然后将该异氰酸酯封端的预聚物用甲醇(1克)处理并搅拌直至已经耗尽所有的异氰酸酯(如通过IR光谱测量)。然后测量该溶液的固体%,将该溶液稀释至5固体%以制备该涂料溶液。

[0127] 制备性实例2

[0128] 实例E-21的聚氨酯的制备:将“PLURONIC™ L101”共聚物(20克)溶解于乙酸乙酯并加热至50℃。向该混合物加入1.5克的H12MDI。加入DBU催化剂(0.04克)并将该混合物加热

至80℃。使该混合物反应过夜或直至耗尽所有OH。然后将该异氰酸酯封端的预聚物用甲醇(1克)处理并搅拌直至已经耗尽所有的异氰酸酯(如通过IR光谱测量)。然后测量该溶液的固体%,将该溶液稀释至5固体%以制备该涂料溶液。

[0129] 外观

[0130] 将2-4英寸的3M™聚酯条带“8403”的片段层合至样品条带的粘合侧。将该“8403”条带以30.5cm/分钟通过2kg辊2次,并允许停留5-30分钟。将该“8403”条带在30.5cm/分钟下以180度移除。在从该样品粘合剂中剥离该条带后,对该背衬检查粘合剂残余。“失败”表明该粘合剂从该背衬干净地移除,在该背衬上未留下粘合剂残余。“通过”表明该粘合剂黏合地分离,在该背衬和该“8403”条带上保留有残余。“通过”表明该粘合剂和该背衬之间的粘结强度大于该粘合剂的内聚强度。

[0131] 实例1(E-1)

[0132] 背衬

[0133] 该背衬通过将19重量%的“ESTANE™58309”聚氨酯和1重量%的PP02500添加剂溶解于80重量%的四氢呋喃(20%的总固体)中来制备。以固体计该添加剂浓度为5%。将该溶液用刮刀涂布机在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)上浇铸并在70℃下干燥10分钟。干燥之后所得背衬为约0.05mm厚。如下所述在用粘合剂涂布之前,该背衬并不从该PET膜移除。

[0134] 粘合剂

[0135] 该粘合剂通过共混重量比为69/31的“OHX-4070”和“MQ803TF”来制备。将该粘合剂使用常规的涂布方法被涂布在该背衬上,并进一步用电子束辐射交联以形成发粘膜。该辐射处理在型号40767电子束生成装置(PCT,爱荷华达文波特(Davenport, IA))上进行。支撑膜(PET)延伸通过该装置的惰性腔室。将涂布在该背衬上的粘合剂附接于该支撑膜,并以约9米/分钟的固定速度输送通过该电子束装置。该粘合剂和方法描述于美国专利申请公布2011/0212325(Determan等人)中。该粘合剂用于所有实例和比较例。

[0136] 实例2至实例6(E-2至E-6)

[0137] 实例2至6如实例1所述制备,其中该聚氨酯和添加剂示于表2中。

[0138] 实例7(E-7)

[0139] 背衬上的底漆层

[0140] 该背衬通过将“ESTANE™58213”聚氨酯熔融浇铸到0.05mm的膜中制备。将乙酸乙酯(95重量%)和“PLURONIC™ L101”共聚物(5重量%)在广口瓶中混合并使其溶解。将该溶液使用#10梅耶杆(Meyer rod)涂布至该“ESTANE™58213”聚氨酯膜上,并在70℃下干燥10分钟以形成底漆层。该粘合剂如实例1制备。

[0141] 实例8至19(E-8至E-19)

[0142] 该背衬和底漆如实例7制备,其中材料示于表3中。该粘合剂如E-1制备。

[0143] 实例20(E-20)

[0144] 根据实例7描述的方法由“ESTANE™58309”聚氨酯制成的背衬用根据实例7所述的方法在制备性实例1中制备的该聚氨酯进行涂底漆。该粘合剂如实例1制备。

[0145] 实例21(E-21)

[0146] 根据实例7描述的方法,由“ESTANE™58309”聚氨酯制成的背衬用根据实例7描述的方法在制备性实例2中制备的所述聚氨酯进行涂底漆。该粘合剂如实例1制备。

[0147] 实例22

[0148] 根据实例7(不含底漆层)描述的方法,由“ESTANE™58213”聚氨酯制成的背衬用如实例1中的粘合剂进行涂布。如实例7中描述,将该粘合剂涂层层合至以“PLURONIC™P65”共聚物涂底漆的“ESTANE™58309”聚氨酯的膜并在测试之前停留48小时。在移除该“ESTANE™58213”膜后,将该粘合剂完全地转移至涂底漆的“ESTANE™58309”膜。然后将所得粘合剂制品根据以上描述的该“外观”测试方法进行测试并发现通过测试。

[0149] 实例23

[0150] 实例23如实例22描述进行,其中改变的是使用“PLURONIC™ L61”共聚物代替“PLURONIC™ P65”共聚物。然后将所得粘合剂制品根据以上描述的该“外观”测试方法进行测试并发现通过测试。

[0151] 比较例1至3(C-1至C-3)

[0152] 除了未使用添加剂之外,比较例1至3如实例1描述进行制备。所用的聚氨酯示于表2中。

[0153] 例证性实例1至8(I-1至I-8)

[0154] 例证性实例1至8如实例1所述制备,其中所述聚氨酯和添加剂示于表2中。

[0155] 比较例4和5(C-4和C-5)

[0156] 除了未使用底漆层之外,所述背衬和粘合剂如实例7制备。该背衬使用的聚氨酯示于表3中。

[0157] 示例性实例9和10(I-9和I-10)

[0158] 使用示于表3中的关于该背衬和该底漆层的材料如实例7来制备例证性实例9和10。

[0159] 结果

[0160] 对于实例、例证性实例和比较例所用的材料和该外观测试方法结果示于表2和表3中。添加剂%基于该涂层溶液中的固体%。

[0161] 表2含有添加剂的背衬

[0162]

样品	背衬	添加剂	添加剂 (重量%)	外观
E-1	“ESTANE™ 58309”	PPO 2500	5	通过
E-2	“ESTANE™ 58309”	“PLURONIC™ P65”	5	通过
E-3	“IROGRAN™ A60 E4902”	“PLURONIC™ P65”	5	通过
E-4	“ESTANE™ 58237”	“PLURONIC™ P65”	10	通过
E-5	“ESTANE™ 58237”	“PLURONIC™ P65”	5	通过
E-6	“ESTANE™ 58309”	PEO-ran-PPO	5	通过
C-1	“ESTANE™ 58237”	无	无	失败
C-2	“ESTANE™ 58309”	无	无	失败
C-3	“IROGRAN™ A60 E4902”	无	无	失败
I-1	“ESTANE™ 58237”	“PLURONIC™ F127”	5	失败
I-2	“ESTANE™ 58309”	“PLURONIC™ F127”	5	失败
I-3	“ESTANE™ 58237”	PPO 425	5	失败
I-4	“ESTANE™ 58309”	PPO 425	5	失败
I-5	“IROGRAN™ A60 E4902”	“PLURONIC™ F127”	5	失败
I-6	“ESTANE™ 58237”	“PLURONIC™ P65”	2.5	失败
I-7	“ESTANE™ 58237”	“PLURONIC™ P65”	1	失败
I-8	“ESTANE™ 58237”	“PLURONIC™ P65”	0.5	失败

[0163] 表3具有底漆的背衬

[0164]

样品	背衬	底漆	外观
E-7	“ESTANE™ 58213”	“PLURONIC™ L101”	通过
E-8	“ESTANE™ 58213”	“PLURONIC™ P65”	通过
E-9	“ESTANE™ 58213”	“PLURONIC™ L61”	通过
E-10	“ESTANE™ 58213”	“PLURONIC™ P103”	通过
E-11	“ESTANE™ 58213”	“PLURONIC™ L121”	通过
E-12	“ESTANE™ 58213”	“PLURONIC™ F87”	通过
E-13	“ESTANE™ 58213”	“PLURONIC™ L105”	通过
E-14	“ESTANE™ 58213”	“PLURONIC™ P85”	通过
E-15	“ESTANE™ 58309”	“PLURONIC™ L61”	通过
E-16	“ESTANE™ 58309”	“PLURONIC™ P65”	通过
E-17	“ESTANE™ 58309”	“PLURONIC™ P103”	通过
E-18	“ESTANE™ 58309”	“PLURONIC™ L121”	通过
E-19	“ESTANE™ 58309”	PP02500	通过

E-20	“ESTANE™58309”	制备性实例1	通过
E-21	“ESTANE™58309”	制备性实例2	通过
C-4	“ESTANE™58309”	--	失败
C-5	“ESTANE™58213”	--	失败
I-9	“ESTANE™58213”	“PLURONIC™ F68”	失败
I-10	“ESTANE™58213”	“PLURONIC™108”	失败

[0165] 在不脱离本公开的实质和范围的前提下,可对本公开进行各种修改和更改。因此,本公开不限于上述实施例,但应受以下权利要求书及其任何等同物中提及的条件的控制。本公开可在不存在本文中未具体公开的任何元件的情况下以适当方式实施。

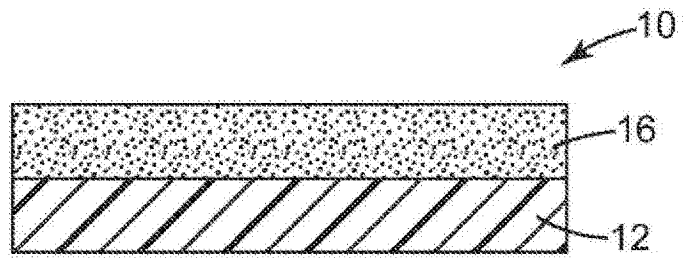


图1

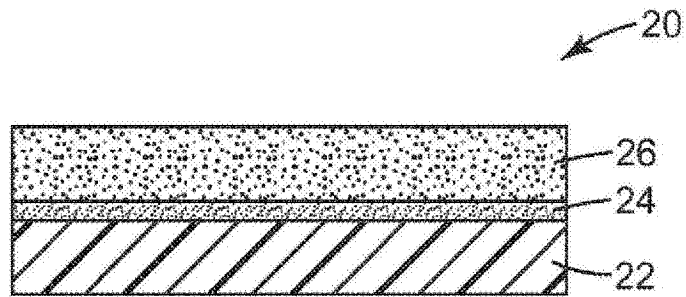


图2