



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113272401 B

(45) 授权公告日 2023.05.26

(21) 申请号 201980084288.6

(22) 申请日 2019.12.17

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113272401 A

(43) 申请公布日 2021.08.17

(30) 优先权数据
62/782,431 2018.12.20 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.06.18

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/IB2019/060946 2019.12.17

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/128851 EN 2020.06.25

(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 克里斯托夫·T·R·许勒尔

奥德利·A·谢尔曼 刘军航
西格弗里德·K·韦尔克

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219
专利代理师 王潜 郭国清

(51) Int.Cl.
C09J 183/04 (2006.01)
C09J 183/10 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 103130966 A, 2013.06.05
CN 102203190 A, 2011.09.28
CN 101506308 A, 2009.08.12
CN 104968749 A, 2015.10.07
WO 2018017554 A1, 2018.01.25
US 2012095159 A1, 2012.04.19

审查员 周颖

权利要求书2页 说明书14页

(54) 发明名称

硅氧烷基凝胶粘合剂和制品

(57) 摘要

由可固化组合物制备具有改善的剪切保持力的硅氧烷基凝胶粘合剂。该可固化组合物包含具有至少1,000,000厘泊的粘度的硅氧烷流体、硅氧烷-(甲基)丙烯酸酯共聚物和硅氧烷增粘树脂。该可固化组合物可含有引发剂或者可在无引发剂的情况下通过电子束辐射来固化。该硅氧烷-(甲基)丙烯酸酯共聚物为烯键式不饱和的含硅氧烷大分子单体、(甲基)丙烯酸烷基酯单体的反应混合物的反应产物;任选的加强单体和引发剂。

1. 一种可固化组合物,所述可固化组合物包含:
 - 63重量份至80重量份的至少一种硅氧烷流体,所述至少一种硅氧烷流体具有至少1,000,000厘泊的粘度;
 - 1重量份至20重量份的至少一种硅氧烷-(甲基)丙烯酸酯共聚物;以及
 - 16重量份至20重量份的硅氧烷增粘树脂,其中所述可固化组合物在接受光化辐射时可固化成硅氧烷凝胶粘合剂,所述硅氧烷凝胶粘合剂包含硅氧烷基交联基质和可萃取的硅氧烷流体。
2. 根据权利要求1所述的可固化组合物,其中所述硅氧烷-(甲基)丙烯酸酯共聚物包含反应混合物的反应产物,所述反应混合物包含:
 - 至少一种烯键式不饱和的含硅氧烷大分子单体;
 - 至少一种(甲基)丙烯酸烷基酯单体;以及
 - 引发剂。
3. 根据权利要求2所述的可固化组合物,其中所述反应混合物还包含加强单体,所述加强单体选自酸官能的(甲基)丙烯酸酯单体或碱官能的(甲基)丙烯酸酯单体。
4. 根据权利要求1所述的可固化组合物,其中具有至少1,000,000厘泊的粘度的所述硅氧烷流体包含直链聚二甲基硅氧烷流体。
5. 根据权利要求1所述的可固化组合物,其中所述可固化组合物还包含过氧化物引发剂。
6. 一种凝胶粘合剂制品,所述凝胶粘合剂制品包括:
 - 基底,所述基底具有第一主表面和第二主表面;以及
 - 硅氧烷基凝胶粘合剂组合物,所述硅氧烷基凝胶粘合剂组合物设置在所述基底的所述第一主表面的至少一部分上,其中所述硅氧烷基凝胶粘合剂组合物包含可固化组合物的经固化的反应产物,所述可固化组合物包含:
 - 63重量份至80重量份的至少一种硅氧烷流体,所述至少一种硅氧烷流体具有至少1,000,000厘泊的粘度;
 - 1重量份至20重量份的至少一种硅氧烷-(甲基)丙烯酸酯共聚物;以及
 - 16重量份至20重量份的硅氧烷增粘树脂。
7. 根据权利要求6所述的凝胶粘合剂制品,其中所述基底包括聚合物膜、织物、非织造物、泡沫、纸张、网片、粘合剂或剥离衬垫。
8. 根据权利要求6所述的凝胶粘合剂制品,其中所述硅氧烷-(甲基)丙烯酸共聚物包含反应混合物的反应产物,所述反应混合物包含:
 - 至少一种烯键式不饱和的含硅氧烷大分子单体;
 - 至少一种(甲基)丙烯酸烷基酯单体;以及
 - 引发剂。
9. 根据权利要求8所述的凝胶粘合剂制品,其中所述反应混合物还包含加强单体,所述加强单体选自酸官能的(甲基)丙烯酸酯单体或碱官能的(甲基)丙烯酸酯单体。
10. 根据权利要求6所述的凝胶粘合剂制品,其中所述凝胶粘合剂制品对不锈钢具有至少3.0牛顿/英寸的180°剥离粘附力值。

11. 根据权利要求6所述的凝胶粘合剂制品, 其中所述凝胶粘合剂组合物具有用500克砝码至少10,000分钟的静态剪切保持力值。

12. 一种用于制备凝胶粘合剂制品的方法, 所述方法包括:

提供具有第一主表面和第二主表面的基底;

提供可固化组合物, 所述可固化组合物在固化时形成硅氧烷基凝胶粘合剂组合物, 其中所述可固化组合物包含:

63重量份至80重量份的至少一种硅氧烷流体, 所述至少一种硅氧烷流体具有至少1,000,000厘泊的粘度;

1重量份至20重量份的至少一种硅氧烷-(甲基)丙烯酸酯共聚物; 以及

16重量份至20重量份的硅氧烷增粘树脂;

将所述可固化组合物设置在所述基底的所述第一主表面的至少一部分上;

并且

固化所述可固化组合物以形成硅氧烷基凝胶粘合剂。

13. 根据权利要求12所述的方法, 其中所述硅氧烷-(甲基)丙烯酸酯共聚物包含反应混合物的反应产物, 所述反应混合物包含:

至少一种烯键式不饱和的含硅氧烷大分子单体;

至少一种(甲基)丙烯酸烷基酯单体; 以及

引发剂。

14. 根据权利要求13所述的方法, 其中所述反应混合物还包含加强单体, 所述加强单体选自酸官能的(甲基)丙烯酸酯单体或碱官能的(甲基)丙烯酸酯单体。

15. 根据权利要求12所述的方法, 其中固化所述可固化组合物包括接受光化辐射。

16. 根据权利要求12所述的方法, 其中所述可固化组合物还包含过氧化物引发剂, 并且其中固化所述可固化组合物包括接受足以活化所述过氧化物引发剂的热量。

硅氧烷基凝胶粘合剂和制品

技术领域

[0001] 本公开涉及可用于形成粘合剂制品诸如可用于医疗应用中的胶带和其他医疗制品的硅氧烷基凝胶。

背景技术

[0002] 各种粘合剂制品用于医疗应用中。这些粘合剂制品包括用于将电极和其他感测装置附接到患者的皮肤的凝胶、用于将医疗装置固定到患者的各种胶带、以及用于覆盖和保护伤口的粘合剂敷料。

[0003] 许多粘合剂制品使用压敏粘合剂。压敏粘合剂是本领域普通技术人员所熟知的，其在室温下具有某些包括以下的特性：(1) 有力且持久的粘性，(2) 不超过指压进行粘附，(3) 足够的保持到粘附体上的能力，和(4) 足够的内聚强度以从粘附体上干净地移除。已发现很好地用作压敏粘合剂的材料为经设计和配制而表现出所需粘弹特性，从而使得粘性、剥离粘附力和剪切强度达到期望平衡的聚合物。用于制备压敏粘合剂的最常用的聚合物为天然橡胶、合成橡胶(例如，苯乙烯/丁二烯共聚物(SBR)和苯乙烯/异戊二烯/苯乙烯(SIS)嵌段共聚物)、各种(甲基)丙烯酸酯(例如，丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯)共聚物和有机硅。

[0004] 将粘合剂制品用于医疗应用的一个问题是移除粘合剂制品可对皮肤造成创伤。这对于具有敏感性皮肤的患者(诸如婴儿和老年人)而言是特别麻烦的，并且对于长期反复附接和移除粘合剂制品的慢性患者而言可能变得严重。

[0005] 已经进行了各种尝试来减轻粘合剂制品的这种问题。具体地讲，保健专业人员利用移除技术来减轻皮肤创伤。减轻对皮肤的创伤的一种方式是以高角度使用缓慢剥离来移除粘合剂制品以避免拉伸皮肤。当粘合剂制品是可拉伸的时，减轻创伤的另一种方式是笔直拉出(尽可能接近0°的角度)以引起粘合剂层从皮肤的拉伸剥离。另外，粘合剂制品的制造商已开发出通过降低对皮肤的粘附力来减轻皮肤创伤的制品。已开发出所谓的“对皮肤温和的粘合剂”，其在移除时不会显著地剥离皮肤细胞。

[0006] 已描述了使用对皮肤温和的粘合剂的多种对皮肤温和的制品和敷料。对皮肤温和的粘合剂在美国专利公布2011/0212325(Determan等人)中有所描述，该专利公布描述了可使用非官能的或官能的聚二有机硅氧烷的电子束和 γ 辐射交联的有机硅凝胶粘合剂。在美国专利4,838,253(Brassington等人)中，描述了一种有机硅凝胶涂覆的敷料。在美国专利6,051,747(Lindqvist等人)中，描述了一种泡沫吸收敷料，其中泡沫敷料涂覆有疏水性凝胶层。另外，美国专利5,891,076(Fabo)描述了一种肥厚性疤痕敷料，该肥厚性疤痕敷料包括位于敷料的紧贴使用者的皮肤的那侧上的有机硅凝胶和体现在有机硅凝胶内的柔性载体片，使得凝胶在载体的两侧上形成连续层，并且美国专利公布2010/0331785(Fabo等人)描述了一种敷料，该敷料包括液体不可透过的膜层，该液体不可透过的膜层旨在粘附到皮肤的侧上涂覆有皮肤友好的粘合剂。

发明内容

[0007] 本公开涉及可用于形成粘合剂制品诸如可用于医疗应用中的胶带和其他医疗制品的硅氧烷凝胶。本公开包括在固化时形成凝胶粘合剂的可固化组合物、包含该凝胶粘合剂的制品以及制备包含该凝胶粘合剂的制品的方法。

[0008] 本文公开了可固化组合物,该可固化组合物包含具有至少1,000,000厘泊的粘度的硅氧烷流体、硅氧烷-(甲基)丙烯酸酯共聚物和硅氧烷增粘树脂。在一些实施方案中,组合物还可包含引发剂,在其他实施方案中,组合物不包含引发剂,但在不存在引发剂的情况下可经电子束固化。该硅氧烷-(甲基)丙烯酸酯共聚物包含反应混合物的反应产物,该反应混合物包含至少一种烯键式不饱和的含硅氧烷大分子单体、至少一种(甲基)丙烯酸烷基酯单体;任选的加强单体和引发剂。

[0009] 本发明还公开了凝胶粘合剂制品,该凝胶粘合剂制品包括:基底,该基底具有第一主表面和第二主表面;以及硅氧烷基组合物,该硅氧烷基组合物设置在基底的第一主表面的至少一部分上。硅氧烷凝胶粘合剂组合物包含可固化组合物的经固化的反应产物,该可固化组合物包含如上所述的具有至少1,000,000厘泊的粘度的硅氧烷流体、硅氧烷-(甲基)丙烯酸酯共聚物以及硅氧烷增粘树脂。通常,基底包括聚合物膜、织物、非织造物、泡沫、纸张、网片、粘合剂或剥离衬垫。

[0010] 用于制备本公开的凝胶粘合剂制品的方法包括提供具有第一主表面和第二主表面的基底,提供可固化组合物,该可固化组合物在固化时形成硅氧烷凝胶粘合剂组合物,将该可固化组合物设置在基底的第一主表面的至少一部分上,并且固化该可固化组合物以形成硅氧烷凝胶粘合剂。该可固化组合物包含如上所述的具有至少1,000,000厘泊的粘度的硅氧烷流体、硅氧烷-(甲基)丙烯酸酯共聚物以及硅氧烷增粘树脂。在一些实施方案中,该可固化组合物还可包含引发剂,并且固化包括使该可固化组合物接受光化辐射或热以触发引发剂;在其他实施方案中,该可固化组合物通过接受电子束辐射来固化。

具体实施方式

[0011] 在医疗行业中使用粘合剂产品长期以来一直很普遍,并且日益增多。然而,虽然粘合剂和粘合剂制品自身已示出对医疗应用非常有用,但在粘合剂和粘合剂制品的使用中也存在问题。医用粘合剂相关的皮肤损伤(MARSI)对患者安全性具有显著的负面影响。与医用粘合剂使用相关的皮肤损伤是普遍但公认的并发症,其在所有护理机构和所有年龄组中发生。此外,就服务提供、时间、以及附加的治疗和供应而言,治疗皮肤损伤是昂贵的。

[0012] 当皮肤的浅层连同医用粘合剂产品一起被移除时发生皮肤损伤,这不仅影响皮肤完整性,而且可引起疼痛和感染风险,增加伤口尺寸,并延迟愈合,所有这些都降低患者的生活质量。

[0013] 医用粘合带可简单地被定义为压敏粘合剂和充当粘合剂的载体的背衬。美国食品药品监督管理局(US Food and Drug Administration)更具体地将医用粘合带或粘合绷带定义为“旨在用于医疗目的的装置,该装置由在一侧上涂覆有粘合剂的织物材料或塑料的条组成,并且可包括不具有消毒剂的外科手术敷料垫。该装置用于覆盖和保护伤口、将伤口的皮肤边缘保持在一起、支撑身体的受伤部位或将物体固定到皮肤。”

[0014] 虽然MARSI的病理生理学仅被部分地理解,但是当皮肤对粘合剂的附接比皮肤细

胞对皮肤细胞的附接更强时,会导致皮肤损伤。当粘合剂强度超过皮肤细胞与皮肤细胞相互作用的强度时,在皮肤细胞层内发生内聚破坏。

[0015] 然后必须考虑粘合剂产品的所有组分的固有特性以解决可导致MARSI的这些因子。待考虑的粘合剂的特性包括随时间推移的内聚性和对应的粘附强度;待考虑的胶带/背衬/敷料的特性包括透气性、拉伸性、适形能力、柔韧性和强度。

[0016] 粘合剂在医疗应用中的广泛使用已导致对皮肤温和的粘合剂和粘合剂制品的开发。这些粘合剂中的一些为压敏粘合剂,并且其他为凝胶粘合剂。压敏粘合剂(包括有机硅压敏粘合剂)用于粘附到皮肤的应用是本领域已知的,并且许多示例是可商购获得的。然而,一些压敏粘合剂具有限制其粘附到皮肤的用途的问题。例如,在移除表现出过高的对皮肤的表面粘附力的压敏粘合剂期间可能导致皮肤损伤。另选地,如果对皮肤的表面粘附力降低,则压敏粘合剂可能缺乏足够的可用保持力。另外,与皮肤相比相对刚性或不适形的一些压敏粘合剂在使用期间通常导致患者感到很不适。另外,即使是测量的对皮肤的剥离粘附力较低的粘合剂在移除期间也会引起不适,例如如果粘合剂在毛发周围表面附接。

[0017] 用于医疗应用中的另一类粘合剂是有机硅凝胶。如本文所用,术语“硅氧烷”和“有机硅”可互换使用。术语硅氧烷在通常使用中代替有机硅,但这两个术语均在本领域中使用。有机硅凝胶(交联的聚二甲基硅氧烷(“PDMS”))材料已用于电介质填料、减震器和用于促进疤痕组织愈合的医学疗法。可商购获得的有机硅凝胶是包含相对高含量的流体(液体)的柔软、发粘、弹性的材料。有机硅凝胶通常比有机硅压敏粘合剂软,从而在粘附到皮肤并从皮肤上移除时导致较少的不适。移除时的低皮肤创伤和穿着时的低皮肤刺激的组合使得有机硅凝胶适用于对皮肤温和的粘合剂应用。

[0018] 可商购获得的有机硅凝胶粘合剂体系的示例包括以如下商品名出售的产品:Dow Corning MG 7-9850、WACKER 2130、BLUESTAR 4317和BLUESTAR 4320、以及NUSIL 6345和NUSIL 6350。这些对皮肤温和的粘合剂是通过在氢化硅烷化催化剂(例如铂复合物)的存在下在乙烯基封端的PDMS和氢封端的PDMS之间进行的加成固化反应形成的。含乙烯基的PDMS链和含氢的PDMS链由于其特定的可固化化学部分而被称为“官能化”有机硅。单独地,此类官能的有机硅通常不具有反应性;然而,它们在一起时形成反应性的有机硅体系。一般来讲,由于加工要求,诸如需要无溶剂、期望的制剂寿命和固化反应的反应动力学,因此这些反应性硅氧烷体系通常使用具有低粘度并且因此具有低分子量的官能的PDMS流体。另外,可配制有机硅树脂(增粘剂有时被称为“硅酸盐树脂”)和具有多个氢官能团的PDMS(交联剂)以修改凝胶的粘合特性。

[0019] 这些类型的材料的使用存在缺点。例如,它们需要使用专门的“官能化”有机硅材料。另外,它们通常需要使用催化剂,通常为含重金属的催化剂,诸如铂或钯催化剂。这些催化剂是昂贵的,并且在固化的组合物中留下含重金属的残余物。此类有机硅材料的催化剂促进的固化的替代形式是使用自由基聚合来使有机硅压敏粘合剂或凝胶制剂固化或交联。这些聚合需要由自由基源引发,诸如例如有机过氧化物的分解。然而,有机过氧化物可能是不稳定的,并且甚至是爆炸性的,并且因此可能是不可取的。另外,这些固化材料虽然可能对皮肤是温和的,但它们通常具有低粘合剂保持力和低皮肤粘附力。低皮肤粘附力和低粘合剂保持力通常是实现低皮肤创伤粘合剂的权衡。

[0020] 最近,已制备了硅氧烷基凝胶粘合剂和密封剂,其在室温下固化和交联但不产生

不可取的催化剂或引发剂残余物并且不需要专门的官能化起始材料,相反它们由硅烷醇官能的硅氧烷材料或不具有任何反应性官能团的硅氧烷材料制备。在硅烷醇官能的材料的情况下,这些硅氧烷基凝胶组合物可通过缩合反应形成,或者在不具有任何反应性官能团的硅氧烷材料的情况下,这些硅氧烷基凝胶组合物可通过接受电子束(电子束)或 γ 辐射而产生自由基来形成。在缩合反应中,两个硅烷醇基团(也就是说,末端-SiOH基团)缩合以形成-Si-O-Si-键和水(H_2O)分子。

[0021] 这些硅氧烷基凝胶粘合剂和密封剂由于聚硅氧烷网络的非常低的玻璃化转变温度(T_g)和模量而具有优异的润湿和流动特性,并且由于凝胶粘合剂内的机械性互锁和能量耗散而在粗糙的皮肤表面上实现其粘合剂保持力。另外,有机硅凝胶的低表面粘附力防止粘合剂在皮肤穿戴期间紧密附接到毛发或皮肤细胞,从而进一步减少移除期间的疼痛情况。这使得在移除时对皮肤的创伤极少或没有。

[0022] 因此,在医疗应用中使用压敏粘合剂具有问题,因为它们可对各种基底(例如,对皮肤以及对管材、消毒盖布、胶带背衬等)具有良好的粘附力,但它们可引起皮肤损伤。另一方面,凝胶粘合剂可具有期望的低皮肤创伤,但这些粘合剂还对皮肤和其他基底诸如管材、消毒盖布、胶带背衬等均具有低粘附力。因此,仍然需要适用于医疗用途的粘合剂,该粘合剂对各种基底具有高粘附力但不引起皮肤损伤。

[0023] 被设计成附着到皮肤而不引起皮肤损伤的用于医疗用途的粘合剂的另外的问题在于这些相同的医用粘合剂通常需要具有除粘附性之外的特性。具体地讲,剪切粘附性(也称为剪切保持力)不仅是期望的特征,还是许多医用粘合剂所需的特征。剪切保持力涉及在剪切力下保持静态重量的能力。通常,该特性通过以下方式测量:将粘合剂制品(诸如胶带)施加到竖直表面并在粘附的胶带上悬挂砝码,并且测量砝码掉落所花费的时间。在例如ASTM测试方法D 3654-88“压敏胶带保持力标准试验方法”(Standard Test Method for Holding Power of Pressure-Sensitive Tapes)中对该测试标准进行了描述。

[0024] 粘合剂科学的众所周知的原则是:粘附力与剪切强度之间存在反比关系。即,增加粘合剂强度(诸如剥离粘合强度)往往会减小剪切强度,反之亦然。许多粘合剂配制技术涉及这些特征的平衡,从而获得期望的特性组合——足够高的粘合剂强度和剪切强度。医用粘合剂具有附加的复杂特征,即在不引起损伤的情况下粘附到皮肤。因此,仍然需要具有高粘附力而不引起皮肤损伤并且还具有高剪切强度的医用粘合剂。

[0025] 本公开包括凝胶粘合剂组合物、凝胶粘合剂制品以及制备凝胶粘合剂制品的方法。该凝胶粘合剂组合物由可固化组合物制备,该可固化组合物包含具有至少1,000,000厘泊的粘度的硅氧烷流体、硅氧烷-(甲基)丙烯酸酯共聚物和硅氧烷增粘树脂。这些可固化组合物在固化时形成凝胶粘合剂,该凝胶粘合剂具有以下期望的特性组合:高粘附性但不会引起皮肤损伤以及高剪切保持力。

[0026] 除非另外指明,否则说明书和权利要求书中所使用的表达结构尺寸、量和物理特性的所有数字在所有情况下均应理解成由术语“约”修饰。因此,除非有相反的说明,否则在上述说明书和所附权利要求书中列出的数值参数均为近似值,这些近似值可根据本领域的技术人员利用本文所公开的教导内容来寻求获得的期望特性而变化。用端值来表述的数值范围包括该范围内所包含的所有数字(如1至5包括1、1.5、2、2.75、3、3.80、4和5)及该范围内的任何范围。

[0027] 除非内容另外明确指明,否则如本说明书和所附权利要求书中所使用的,单数形式“一个”、“一种”和“所述”涵盖了具有多个指代物的实施方案。例如,对“一层”的引用涵盖了具有一个层、两个层或更多个层的实施方案。除非内容另外明确指明,否则如本说明书和所附权利要求书中所使用的,术语“或”一般以包括“和/或”的意义使用。

[0028] 如本文所用,术语“粘合剂”是指可用于将两个粘附体粘附在一起的聚合物组合物。粘合剂的示例为压敏粘合剂和凝胶粘合剂。

[0029] 压敏粘合剂组合物是本领域普通技术人员所熟知的,其具有包括以下的特性:(1)有力且持久的粘性,(2)不超过指压进行粘附,(3)足够的将两个粘附体保持在一起的能力,和(4)足够的内聚强度以从粘附体上干净地移除。经发现良好地用作压敏粘合剂的材料为经设计和配制而表现出所需粘弹特性,从而使得粘性、剥离粘附力和剪切保持力达到期望平衡的聚合物。获得特性的适当平衡不是简单的方法。

[0030] 如本文所用,术语“凝胶粘合剂”是指含有能够粘附到一个或多个基底的液体或流体的粘性半固体交联基质。如本文所用,流体是指流动的材料,并且不仅包括液体,还包括树胶。凝胶粘合剂可具有与压敏粘合剂共同的一些特性,但它们不是压敏粘合剂。

[0031] 如本文所用,术语“硅氧烷”或“硅氧烷基”是指含有具有二烷基或二芳基硅氧烷($-\text{SiR}_2\text{O}-$)重复单元的单元的聚合物。硅氧烷基聚合物可为嵌段共聚物或聚硅氧烷聚合物。术语有机硅和硅氧烷互换使用。如本文所用,术语“硅氧烷流体”是指聚硅氧烷流体。

[0032] 当涉及官能团时,术语“不饱和的”是指碳-碳多重键,通常为碳-碳双键。当不饱和双键为末端基团时,其通常被称为具有通式结构 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 的烯键式不饱和基团。烯键式不饱和基团有时也被称为“可自由基聚合的基团”。不饱和基团的示例包括乙烯基基团和(甲基)丙烯酸酯基团。

[0033] 术语“(甲基)丙烯酸酯”是指醇的单体丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单体或低聚物在本文中通称为“(甲基)丙烯酸酯”。被称为“(甲基)丙烯酸酯官能”的材料为含有一个或多个(甲基)丙烯酸酯基团的材料。

[0034] 如本文所用,术语“固化”是指其中存在于分子中或通过活化机制产生的反应性基团反应以形成较高分子量的分子的聚合反应。该反应可涉及或不涉及交联。术语“交联”是指形成聚合物基质的反应,其中基质的所有组分元素连接在一起,使得基质内所含的组分均不可萃取。虽然在聚合物领域中,术语“固化”和“交联”可互换使用,但应当指出的是,并非所有的固化反应都涉及交联。

[0035] 如本文所用,术语“聚合物”是指为均聚物或共聚物的大分子。如本文所用,术语“均聚物”是指为一种单体的反应产物的聚合物材料,并且术语“共聚物”是指为至少两种不同单体的反应产物的聚合物材料。

[0036] 术语“烷基”是指为烷烃的基团的一价基团,该烷烃为饱和烃。烷基可为直链的、支链的、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。简单的烷基基团在本文中缩写为甲基=Me、乙基=Et、正丙基=Pr。

[0037] 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、苊基、蒽醌基、菲基、蒹基 (anthracenyl)、茈基、茈基和茈基。简单的芳基基团苯基在本文中缩写为Ph。

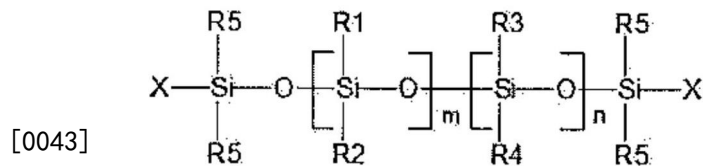
[0038] 术语“烷氧基”是指式-OR^a的一价基团,其中R^a为烷基基团。

[0039] 如本文所用,术语“光化辐射”是指能够实现固化的辐射。光化辐射包括紫外线(UV)辐射、γ辐射和电子束辐射。

[0040] 术语“室温”和“环境温度”可互换使用并且是指20°C至25°C的温度。

[0041] 本文公开了可固化组合物,该可固化组合物在固化时形成适合用作医用粘合剂的凝胶粘合剂。在一些实施方案中,可固化组合物包含具有至少1,000,000厘泊的粘度的硅氧烷流体、硅氧烷-(甲基)丙烯酸酯共聚物和硅氧烷增粘树脂。在一些实施方案中,可固化组合物还包含引发剂。可固化组合物在固化时形成包含交联基质和流体的凝胶粘合剂。在本公开的凝胶粘合剂中,基质通过使具有至少1,000,000厘泊的粘度的硅氧烷流体与硅氧烷-(甲基)丙烯酸酯共聚物的部分的交联形成。流体包含未结合到基质中的具有至少1,000,000厘泊的粘度的硅氧烷流体。这样,包含所有所需组分的可固化组合物可被装配并固化以形成所需的粘合剂凝胶。

[0042] 粘度为至少1,000,000厘泊的多种硅氧烷流体适合用于本公开的可固化组合物中。在室温处测量粘度。粘度的SI单位为帕斯卡秒(Pa·s),其中换算比率为1Pa·s=1,000厘泊。由于单位“厘泊”常用于硅氧烷工业中,因此在整个本公开中使用此单位。一般来讲,可用于本发明可固化组合物中的硅氧烷流体由下式1描述:



式 1

[0044] 其中R1、R2、R3和R4独立地选自烷基基团、芳基基团和官能团,每个R5为烷基基团,每个X为官能团或非官能团,并且n和m为整数,并且m或n中的至少一者不为零。在一些实施方案中,烷基或芳基基团中的一个或多个可以含有卤素取代基,例如氟。例如,在一些实施方案中,烷基基团中的一个或多个可为-CH₂CH₂C₄F₉。

[0045] 式1可用于描述官能化聚硅氧烷和非官能的硅氧烷两者。可使用的官能化硅氧烷的示例包括羟基官能的聚硅氧烷;乙烯基官能的聚硅氧烷;烯丙基官能的聚硅氧烷;以及(甲基)丙烯酸酯-官能的聚硅氧烷。非官能的聚硅氧烷的示例为其中基团X为烷基基团(诸如甲基基团)的聚硅氧烷。虽然可使用官能化聚硅氧烷,但通常使用非官能的硅氧烷流体。

[0046] 在一些实施方案中,R1和R2为烷基基团,并且n为零,即该材料为聚(二烷基硅氧烷)。在一些实施方案中,该烷基基团为甲基基团,即聚(二甲基硅氧烷) (“PDMS”)。在一些实施方案中,R1为烷基基团,R2为芳基基团,并且n为零,即该材料为聚(烷基芳基硅氧烷)。在一些实施方案中,R1为甲基基团,并且R2为苯基基团,即该材料为聚(甲基苯基硅氧烷)。在一些实施方案中,R1和R2为烷基基团,并且R3和R4为芳基基团,即该材料为聚(二烷基二芳基硅氧烷)。在一些实施方案中,R1和R2为甲基基团,并且R3和R4为苯基基团,即该材料为聚(二甲基二苯基硅氧烷)。

[0047] 特别合适的硅氧烷流体是其中R1、R2、R3、R4、R5和X均为甲基基团的硅氧烷流体，使得材料为聚二甲基硅氧烷或PDMS流体。

[0048] 最近，对皮肤温和的粘合剂已在美国专利公布2011/0212325 (Determan等人) 中有所描述，其可由非官能化聚硅氧烷材料制备。这些材料是由其中X=R5的式1描述的材料和由其中X=OH的式1描述的材料。在该参考文献中，其中X=OH的材料被认为是“非官能化材料”，因为羟基基团不作为“官能团”使用，也就是说聚合反应不涉及与羟基基团的反应。已经发现这些“非官能的材料”在接受电子束或 γ 辐射时聚合产生硅氧烷网络。除了非官能化聚硅氧烷材料(即，其中X=R5或OH的式1的那些材料)之外，还发现上述官能化聚硅氧烷材料以这种方式聚合以产生硅氧烷网络。换句话讲，发现该聚合方法非常通用，并且具有不需要催化剂或引发剂的优势。

[0049] 多种官能化硅氧烷可商购获得。示例不仅包括末端官能化材料，还包括具有侧官能团的材料。材料的许多示例可从例如宾夕法尼亚州莫里斯维尔的盖勒斯特公司(Gelest, Inc. Morrisville, PA)、密歇根州米德兰的道康宁公司(Dow Corning, Midland MI)和德国慕尼黑的瓦克化学股份有限公司(Wacker Chemie AG, Munich, Germany)商购获得。

[0050] 许多合适的硅烷醇封端的硅氧烷流体可商购获得。材料的许多示例可从例如宾夕法尼亚州莫里斯维尔的盖勒斯特公司(Gelest, Inc. Morrisville, PA)、密歇根州米德兰的道康宁公司(Dow Corning, Midland MI)和德国慕尼黑的瓦克化学股份有限公司(Wacker Chemie AG, Munich, Germany)商购获得。特别合适的示例包括可以XIAMETER OHX-4070从密歇根州米德兰的道康宁公司(Dow Corning, Midland, MI)商购获得的硅烷醇封端的PDMS(聚二甲基硅氧烷)，以及可以350N从德国慕尼黑的瓦克化学股份有限公司(Wacker Chemie AG, Munich, Germany)商购获得的羟基官能的PDMS。

[0051] 如本文所用，“非官能团”与美国专利公布2011/0212325 (Determan等人)中所定义的不同，即由碳、氢组成的烷基或芳基基团，以及在一些实施方案中，卤素(例如，氟)原子，或者不参与聚合反应的羟基基团。如本文所用，“非官能化聚二有机硅氧烷材料”为其中R1、R2、R3、R4、R5和X基团为非官能团的聚二有机硅氧烷材料。

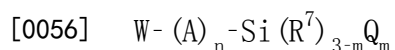
[0052] 通常，可用于本公开的具有至少1,000,000厘泊的粘度的硅氧烷流体为直链聚硅氧烷，这意味着它们几乎没有或没有支链。另外，硅氧烷流体通常是非官能的。合适的非官能的聚二有机硅氧烷材料包括来自瓦克化学股份有限公司(Wacker Chemie AG)的AK 1000000硅液，得自陶氏公司(Dow)的PMX-200有机硅液，得自迈图公司(Momentive)的TSF451-100M、Element14*PDMS 100k，得自盖勒斯特公司(Gelest)的DMS-T25、DMS-T35、DMS-T72。特别合适的硅氧烷流体的示例包括来自瓦克化学股份有限公司的AK 1000000有机硅流体。

[0053] 除了上述硅氧烷凝胶粘合剂之外，含有硅氧烷流体的硅氧烷基压敏粘合剂也已在美国专利号7,807,268和7,407,709 (Zhou等人)中制备和描述。这些组合物在如下方面有些不同：它们不包含交联基质和流体，而是包含硅氧烷聚脲压敏粘合剂和硅氧烷流体。在一些方面，硅氧烷聚脲压敏粘合剂表现得像交联基质，原因在于这些嵌段共聚物的聚脲嵌段形成了表现得像伪交联的氢键合交互作用。这些粘合剂组合物内相对高的硅氧烷流体水平缓和了硅氧烷聚脲压敏粘合剂的粘合强度，这也降低了这些粘合剂的剪切强度。因此，上述用于提高粘合剂组合物的剪切强度而不产生损伤皮肤的粘合剂的相同方法也适用于这类粘

合剂组合物。

[0054] 可固化组合物还包含硅氧烷-(甲基)丙烯酸酯共聚物。各种硅氧烷(甲基)丙烯酸酯共聚物是合适的。通常,硅氧烷-(甲基)丙烯酸酯共聚物为反应混合物的反应产物,该反应混合物包含至少一种烯键式不饱和的含硅氧烷大分子单体、至少一种(甲基)丙烯酸烷基酯单体、任选的加强单体和引发剂。制备硅氧烷-(甲基)丙烯酸酯共聚物的特别合适的方法在美国专利公布号2011/0300296中有所描述,该专利公布描述了在基本上绝热的聚合条件下制备共聚物。此类聚合可在不使用溶剂或使用最少的溶剂的情况下进行。

[0055] 在该聚合方法中,可使用多种烯键式不饱和的含硅氧烷的单体。例如,多种乙烯基官能的硅氧烷可商购获得。特别合适的是含硅氧烷的大分子单体,尤其是式2通式所示的那些:

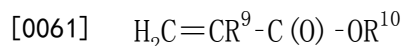


[0057] 式2

[0058] 其中W为乙烯基,A为二价连接基团,n为0或1,m为1至3的整数; R^7 为氢、低级烷基(如甲基、乙基或丙基)、芳基(如苯基或取代苯基)或烷氧基,并且Q为单价硅氧烷聚合物部分,该部分具有高于约500的数均分子量并且在共聚条件下基本上不反应。

[0059] 这类大分子单体是已知的并且可以通过Milkovich等人所公开的方法进行制备,如美国专利3,786,116和3,842,059中所述。聚二甲基硅氧烷大分子单体的制备和之后与乙烯基单体的共聚反应已在Y.Yamashita等人发表的几篇论文中有所描述,[Polymer J.14, 913(1982);《ACS聚合物预印本》,第25卷(第1期),第245页(1984年)(ACS Polymer Preprints 25(1),245(1984));《大分子化学》,第185卷,第9页(1984年)(Makromol.Chem.185,9(1984)(《应用大分子化学》,1984年,第185卷第9页)以及美国专利No.4,693,935(Mazurek)。该大分子单体制备方法涉及六甲基环三硅氧烷单体的阴离子聚合,以形成具有可控分子量的活性聚合物,而反应终止则通过含有可聚合的乙烯基基团的氯硅烷化合物实现。

[0060] 烯键式不饱和的含硅氧烷单体可与各种(甲基)丙烯酸酯单体反应。(甲基)丙烯酸酯单体为非叔烷基醇的(甲基)丙烯酸酯单体,其烷基包括约1至约20个、或约1至约18个碳原子,例如式3所示的那些单体:



[0062] 式3

[0063] 其中 R^9 为H或 CH_3 ,后者对应于(甲基)丙烯酸酯单体为甲基丙烯酸酯单体,并且 R^{10} 为直链的、带支链的、芳族的或环状的烃基基团,并且-C(O)-代表羰基基团。当 R^{10} 为烃基基团时,其也可包括杂原子(例如,氧或硫)。

[0064] 可用于本公开的适当的(甲基)丙烯酸酯单体的例子包括(但不限于):甲基丙烯酸苄基酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸环己酯、丙烯酸癸酯、2-乙氧基乙基丙烯酸酯、2-乙氧基乙基甲基丙烯酸酯、丙烯酸乙酯、2-乙基己基丙烯酸酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸正十六烷基酯、甲基丙烯酸正十六烷基酯、丙烯酸己酯、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸异戊酯、丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸异冰片酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸异癸酯、甲基丙烯酸异癸酯、丙烯酸异壬酯、丙烯酸异辛酯、甲基丙烯酸异辛酯、丙烯酸异十三烷基酯、丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸月桂酯、2-甲氧基乙基丙烯酸酯、丙烯

酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、2-甲基丁基丙烯酸酯、4-甲基-2-戊基丙烯酸酯、1-甲基环己基甲基丙烯酸酯、2-甲基环己基甲基丙烯酸酯、3-甲基环己基甲基丙烯酸酯、4-甲基环己基甲基丙烯酸酯、丙烯酸十八烷基酯、甲基丙烯酸十八烷基酯、丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸正辛酯、2-苯氧基乙基甲基丙烯酸酯、2-苯氧基乙基丙烯酸酯、丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丙酯、丙烯酸正十四烷基酯、甲基丙烯酸正十四烷基酯,以及它们的混合物。

[0065] 所述反应混合物还包含至少一种热引发剂。热引发剂为在加热时生成自由基的物质。许多适当的自由基热引发剂是乙烯基单体聚合领域中已知的,可以进行使用。可用于本发明的代表性自由基聚合热引发剂是可产生自由基的有机过氧化物、有机氢过氧化物和偶氮基团引发剂。可用的有机过氧化物包括但不限于诸如过氧化苯甲酰、二叔戊基过氧化物、叔丁基过氧苯甲酸酯以及二枯基过氧化物的化合物。可用的有机氢过氧化物包括但不限于诸如叔戊基过氧化氢和叔丁基过氧化氢的化合物。可用的偶氮基团引发剂包括但不限于由DuPont生产的VAZO化合物,例如VAZO 52(2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈))、VAZO 64(2,2'-偶氮双(2-甲基丙腈))、VAZO 67(2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈))和VAZO 88(2,2'-偶氮双(环己甲腈))。另外的可商购获得的热引发剂包括例如购自宾夕法尼亚州费城的埃尔夫阿托化学(Elf Atochem, Philadelphia, PA)的LUPERSOL 130(2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)-3-己炔)以及购自奥克维尔的阿科玛加拿大公司(Arkema Canada, Inc., Oakville)的LUPEROX 101(2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷)。在美国专利公布号2011/0300296中,详细描述了聚合方法,并且该方法在一些实施方案中包括引发剂的混合物。

[0066] 反应混合物可任选地包括可共聚加强单体。此类加强单体的示例包括酸性官能单体诸如酸官能(甲基)丙烯酸酯,以及碱性官能单体诸如(甲基)丙烯酰胺、取代的(甲基)丙烯酰胺和含胺的(甲基)丙烯酸酯。

[0067] 在大多数实施方案中,使用酸性官能单体。可用的酸性官能单体包括(但不限于)选自烯键式不饱和羧酸、烯键式不饱和磺酸、烯键式不饱和膦酸以及它们的混合物的那些。此类化合物的示例包括选自丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、富马酸、巴豆酸、柠康酸、马来酸、油酸、丙烯酸B-羧乙酯、甲基丙烯酸2-磺乙酯、苯乙烯磺酸、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、乙烯基膦酸等以及它们的混合物的那些。由于它们的可用性,所以通常使用烯键式不饱和羧酸。

[0068] 当使用酸性(甲基)丙烯酸酯共聚单体时,它们通常以占总单体含量约2重量%至约30重量%、或约2重量%至约15重量%范围内的量添加。一般来讲,随着用于制备酸性共聚物的酸性单体的比例增加,所得聚合物的内聚强度增大。

[0069] 如上所述,各种硅氧烷-(甲基)丙烯酸酯共聚物适用于本公开的粘合剂组合物。在一些实施方案中,硅氧烷-(甲基)丙烯酸酯共聚物具有至少3,000克/摩尔的数均分子量。在其他实施方案中,硅氧烷-(甲基)丙烯酸酯共聚物具有不超过50,000克/摩尔的数均分子量。在一些实施方案中,分子量的范围是从3,000克/摩尔至20,000克/摩尔或者甚至是从10,000克/摩尔至15,000克/摩尔。

[0070] 可固化组合物还包含硅氧烷增粘树脂。各种不同的增粘树脂都适用。硅氧烷增粘树脂在过去已被称为“硅酸盐”增粘树脂,但该命名已被术语“硅氧烷增粘树脂”替代。以足以实现期望的粘性和粘附水平的量添加硅氧烷增粘树脂。在一些实施方案中,可使用多种硅氧烷增粘树脂以实现期望的性能。

[0071] 合适的硅氧烷增粘树脂包括由以下结构单元构成的那些树脂：M（即，一价 $R'SiO_{1/2}$ 单元）、D（即，二价 $R'_2SiO_{2/2}$ 单元）、T（即，三价 $R'SiO_{3/2}$ 单元）和Q（即，四价 $SiO_{4/2}$ 单元）以及它们的组合。典型的示例性硅氧烷树脂包括MQ硅氧烷增粘树脂、MQD硅氧烷盐增粘树脂和MQT硅氧烷增粘树脂。这些硅氧烷增粘树脂通常具有在100克/摩尔至50,000克/摩尔，例如500克/摩尔至15,000克/摩尔范围内的数均分子量，并且 R' 基团一般为甲基基团。

[0072] MQ硅氧烷增粘树脂为共聚树脂，其中每个M单元键合到Q单元，并且每个Q单元键合到至少一个其他Q单元。Q单元中的一些仅键合到其他Q单元。然而，一些Q单元键合到羟基得到 $HOSiO_{3/2}$ 单元（即，“ T^{OH} ”单元），从而说明了硅氧烷增粘树脂中的一些硅键合的羟基含量。

[0073] 可将MQ树脂上的硅键合的羟基基团（即硅烷醇）的含量降低至基于硅酸盐增粘树脂的重量计不大于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硅氧烷树脂反应来实现。此类反应可用例如三氟乙酸来催化。另选地，可使三甲基氯硅烷或三甲基硅烷基乙酰胺与增粘硅氧烷树脂反应，在这种情况下无需催化剂。

[0074] MQD硅氧烷增粘树脂为具有M、Q和D单元的三元共聚物。在一些实施方案中，D单元中的一些甲基 R' 基团可用乙烯基（ $CH_2=CH-$ ）基团取代（“ D^{Vi} ”单元）。MQT硅酸盐增粘树脂为具有M、Q和T单元的三元共聚物。

[0075] 合适的硅氧烷增粘树脂可从以下来源商购获得，诸如道康宁公司（Dow Corning）（例如，MQ-1600、MQ-1640）、迈图高新材料公司（Momentive Performance Materials）（例如，SR545和SR1000）和瓦克化学股份有限公司（Wacker Chemie AG）（例如，BELSIL TMS-803）。

[0076] 可固化组合物的组成可根据固化时形成的粘合剂凝胶的所需性质而变化。在一些实施方案中，可固化组合物包含63重量份至80重量份的至少一种具有至少1,000,000厘泊的粘度的硅氧烷流体、1重量份至20重量份的至少一种硅氧烷-（甲基）丙烯酸酯共聚物、以及16重量份至20重量份的硅氧烷增粘树脂。

[0077] 本公开的可固化组合物可通过一系列不同的聚合方法固化成包含硅氧烷基交联基质和可萃取的硅氧烷流体的硅氧烷凝胶粘合剂。在一些实施方案中，可固化组合物通过接受光化辐射而固化。在其他实施方案中，可固化组合物还包含过氧化物引发剂，并且可固化组合物通过加热以触发过氧化物引发剂来固化。

[0078] 通常，可固化组合物通过接受光化辐射来固化。多种辐射源是合适的，尤其是UV（紫外线）、电子束（E-beam）（电子束（electron beam））和 γ 射线辐射。电子束和 γ 射线辐射的优点在于非官能的硅氧烷材料可以这种方式固化并且不需要引发剂或催化剂，如例如PCT公布W0 2010/056541和2010/056543（Liu等人）中所述。另外，可通过控制所用的电子束或 γ 射线辐射的水平来控制期望的交联水平。通常使用电子束辐射。

[0079] 在使用过氧化物固化的实施方案中，将过氧化物引发剂添加到可固化组合物中。在加热时，过氧化物分解以形成自由基，该自由基与硅氧烷反应以形成聚合物自由基。聚合物自由基组合以形成交联。已发现各种过氧化物是合适的，诸如二酰基过氧化物和含有取代或未取代的烷基或芳基基团的过氧化酯。

[0080] 本文还公开了粘合剂制品。粘合剂制品包括：基底，该基底具有第一主表面和第二主表面；以及凝胶粘合剂组合物，该凝胶粘合剂组合物设置在基底的第一主表面的至少一

部分上。在一些实施方案中,凝胶粘合剂组合物包含可固化组合物的经固化的反应产物,该可固化组合物包含具有至少1,000,000厘泊的粘度的硅氧烷流体、硅氧烷-(甲基)丙烯酸酯共聚物和硅氧烷增粘树脂。上文详细地描述了合适的可固化组合物。在一些实施方案中,可固化组合物包含63重量份至80重量份的至少一种具有至少1,000,000厘泊的粘度的硅氧烷流体、1重量份至20重量份的至少一种硅氧烷-(甲基)丙烯酸酯共聚物、以及16重量份至20重量份的硅氧烷增粘树脂。可固化组合物按照如上所述固化。

[0081] 多种基底适用于本公开的制品。在许多实施方案中,基底包括适用于医疗制品中的基底。合适的基底的示例包括聚合物膜、织物、非织造物、泡沫、纸张、网片、粘合剂或剥离衬垫。在一些实施方案中,可透气的适形背衬包括高湿气可透过的膜背衬。此类背衬的示例、制备此类膜的方法以及用于测试它们的可透过性的方法描述于例如美国专利3,645,835和4,595,001中。

[0082] 一般来讲,背衬可适形于解剖表面。因此,当将背衬施加到解剖表面时,即使在该表面移动的情况下它也适形于该表面。背衬通常也适形于动物的解剖关节。当该关节弯曲并且然后返回到其未弯曲位置时,该背衬拉伸以适应该关节的弯曲,并具有足够的回弹力在该关节返回到其未弯曲条件时使其继续适形于该关节。

[0083] 特别合适的背衬的示例可见于美国专利5,088,483和5,160,315中,并且包括弹性体聚氨酯、聚酯或聚醚嵌段酰胺膜。这些膜具有包括弹性、高湿气可透过性和透明性的期望特性的组合。

[0084] 还可使用基底的组合。例如,背衬基底可与剥离衬垫结合使用,使得凝胶粘合剂的一个表面与背衬基底接触,而另一表面与剥离衬垫接触。还可使用其他组合。

[0085] 如上所述,凝胶粘合剂组合物的目标之一是在低皮肤创伤情况下的高粘附力以及高剪切保持力。可以多种方式测量粘合剂制品的特性。出于多种原因,可能难以测量对皮肤的粘附力,因为存在各种皮肤类型,因此人类皮肤不是如例如玻璃板、不锈钢板或聚合物板那样的标准基底表面。另外,在人类皮肤上进行粘附力测试还需要使用志愿者小组。这使得测试昂贵且复杂。另外,虽然对人类皮肤的粘附力是期望的结果,但通常要求粘合剂制品诸如医用粘合剂制品粘附到各种基底诸如管材、消毒盖布等。因此,虽然对皮肤的粘附力是针对本公开的制品测量的一个特征,但也进行其他测试方案以表征粘合剂制品。在本公开的凝胶粘合剂制品的期望特征中,当根据实施例部分中所述的测试程序测量时,对不锈钢具有至少3.0牛顿/英寸的180°剥离粘附力值。本公开的凝胶粘合剂制品的另一期望的特征是当根据实施例部分中所述的测试工序测量时,该凝胶粘合剂制品具有用500克砝码至少10,000分钟的静态剪切保持力值。

[0086] 该制品可包括另外的任选的层。在一些实施方案中,期望在基底表面和凝胶粘合剂层之间存在底漆层。一般来讲,底漆层包含通常被称为“底漆”或“增粘剂”的材料。底漆和增粘剂是作为薄涂层施加在表面上并强力粘附到表面并为表面提供改性的表面化学的材料。合适的涂层材料的示例包括聚酰胺、聚(甲基)丙烯酸酯、氯化聚烯烃、橡胶、氯化橡胶、聚氨酯、硅氧烷、硅烷、聚酯、环氧树脂、聚碳二亚胺、酚醛树脂以及它们的组合。

[0087] 在一些实施方案中,期望基底的第二主表面,也就是说,其上未涂覆凝胶粘合剂的表面具有低粘附力涂层。如果凝胶粘合剂制品将以胶带的形式供应,则尤其如此。许多胶带以卷的形式供给,其中在被卷起时粘合剂层接触背衬的非粘性“背”侧。通常,背衬的此非粘

性表面在其上有着低粘附力涂层或剥离涂层以允许卷的退绕。这些低粘附力涂层常常被称为“低粘附力背胶层”或LAB。许多因素控制着LAB涂层是否是必要的或期望的,包括粘合剂的特性、背衬的组成和形貌特征以及胶带制品的期望用途。

[0088] 凝胶粘合剂制品设置在基底上,并且制品还可包括另一基底。第二基底可以是上述基底中的任一种。例如,凝胶粘合剂层的一个主表面可设置在作为胶带背衬的基底上,并且凝胶粘合剂的另一主表面可与剥离层接触。这样,剥离层保护粘合剂层直到其被使用。在其他实施方案中,凝胶粘合剂层可以与两个剥离衬垫接触。这种类型的自立式粘合剂层通常被称为“转移带”。转移带可用于制备各种粘合剂制品。例如,可移除一个剥离衬垫,并将暴露的粘合剂表面层合至基底以形成各种粘合剂制品。

[0089] 凝胶粘合剂可具有从相当薄到相当厚的任何合适的厚度。在一些实施方案中,厚度将为至少10微米(0.5密耳),最多至305微米(12密耳),并且在一些实施方案中,厚度将为25微米(1密耳)最多至152微米(6密耳),或甚至25微米(1密耳)最多至102微米(4密耳)厚。各种中间厚度也是合适的。

[0090] 凝胶粘合剂层可以为连续层,或其可以为不连续层。例如,凝胶粘合剂层可以是条状涂覆的,使得凝胶粘合剂条存在于基底的第一主表面上。在其他实施方案中,凝胶粘合剂可具有通孔。通孔是穿过粘合剂层的整个厚度的孔。

[0091] 还公开了用于制备凝胶粘合剂制品的方法。在一些实施方案中,该方法包括:提供具有第一主表面和第二主表面的基底;提供可固化组合物,该可固化组合物在固化时形成硅氧烷凝胶粘合剂组合物;在基底的第一主表面的至少一部分上设置该可固化组合物;并且固化该可固化组合物。可固化组合物包含具有至少1,000,000厘泊的粘度的硅氧烷流体、硅氧烷-(甲基)丙烯酸酯共聚物和硅氧烷增粘树脂。上文对该可固化组合物进行了详细的描述。在一些实施方案中,可固化组合物包含63重量份至80重量份的至少一种具有至少1,000,000厘泊的粘度的硅氧烷流体、1重量份至20重量份的至少一种硅氧烷-(甲基)丙烯酸酯共聚物、以及16重量份至20重量份的硅氧烷增粘树脂。

[0092] 如上所述,可固化组合物的固化可以多种方式进行。在一些实施方案中,可固化组合物还包含过氧化物引发剂,并且可固化组合物通过加热以触发过氧化物引发剂来固化。在其他实施方案中,通过接受光化辐射来固化可固化组合物。

[0093] 在使用过氧化物固化的实施方案中,将过氧化物引发剂添加到可固化组合物中。在加热时,过氧化物分解以形成自由基,该自由基与硅氧烷反应以形成聚合物自由基。聚合物自由基组合以形成交联。已发现各种过氧化物是合适的,诸如二酰基过氧化物和含有取代或未取代的烷基或芳基基团的过氧化酯。

[0094] 通常可固化组合物通过接受光化辐射来固化。多种辐射源是合适的,尤其是UV(紫外线)、电子束(E-beam)(电子束(electron beam))和 γ 射线辐射。电子束和 γ 射线辐射的优点在于非官能的硅氧烷材料可以这种方式固化并且不需要引发剂或催化剂,如例如PCT公布W0 2010/056541和2010/056543(Liu等人)中所述。另外,可通过控制所用的电子束或 γ 射线辐射的水平来控制期望的交联水平。通常使用电子束辐射。

[0095] 可商购获得的电子束发生设备是易得的。合适的设备的示例包括Model CB-300电子束生成设备(购自马塞诸塞州威明顿的能量科学公司(Energy Sciences, Inc. (Wilmington, MA)))以及实施例部分中所述的装置。一般来讲,支撑膜(例如,聚对苯二甲酸

酯支撑膜)贯穿腔室。一般来讲,在电子束固化样品时,将该腔室惰化(例如,以惰性气体例如氮气替代含氧气的室内空气)。

[0096] 可商购获得的 γ 辐照设备包括常用于对用于医疗应用的产品进行 γ 辐照消毒的设备。在一些实施方案中,这种设备可用于固化或部分固化本公开的对皮肤温和的粘合剂。在一些实施方案中,可同时发生此类固化与对半成品或成品例如胶带或伤口敷料的消毒过程。

[0097] 实施例

[0098] 这些实施例仅为了进行示意性的说明,并非意在限制所附权利要求书的范围。除非另外指明,否则实施例以及说明书的余下部分中的所有份数、百分数、比率等均按重量计。除非另外指明,否则所用溶剂和其它试剂均从Sigma-Aldrich Chemical公司;Milwaukee,Wisconsin获得。使用以下缩写:cm=厘米;mm=毫米;in=英寸;RPM=转/分钟;kg=千克;lb=磅;s=秒;min=分钟;hr=小时;kV=千伏;术语“重量%”、“%重量”和“wt%”可互换使用。

[0099] 缩写表

	缩写或商品名称	说明
[0100]	硅氧烷流体-1	Wacker AK1,000,000 Silikonol, 德国瓦克化学股份有限公司
	增粘树脂	MQ-树脂粉末 803TF, 德国瓦克化学股份有限公司
	PET膜	3M 聚对苯二甲酸乙二醇酯膜, 可以 SAM 18-0289 从明尼苏达州圣保罗的 3M 公司 (3M Company, St. Paul, MN) 商购获得

[0101] 测试方法

[0102] 剥离粘附力测试工序。根据ASTM D 3330和DIN EN 1939中所述的工序测量剥离粘附力。利用Zwick Allround Z005拉伸试验机(Zwick Allround Z005 Tensile Tester)来测量剥离粘附力。将粘合剂样品胶带切成2.54cm(1英寸)的宽度和25cm的长度。然后使用2kg(4.51lb)硬橡胶辊以50mm/s的速度经过两次将所得胶带施加至清洁的不锈钢板(尺寸:5cm×12cm)。在将粘合剂样品胶带层合至钢板之前,该钢板已用正庚烷清洁,并且粘合剂样品胶带已在23℃/50%相对湿度处调理。然后,在1分钟的保压时间内,将具有所施加的粘合剂样品胶带的钢板安装在拉伸试验机中,并且以300mm/min的夹头速度(50N测力传感器(loadcell))以180°剥离角度拉脱胶带。结果以牛顿/英寸为单位进行测量,并报告平均剥离数据。测试在23℃和50%相对湿度处进行。

[0103] 剪切粘附性测试工序。根据ASTM D3654和BS EN 1943:2002中所述的工序进行静态剪切测试。将长15cm、宽2.54cm(1英寸)的粘合剂样品胶带层合至尺寸为5cm×12cm的不锈钢板,使得胶带边缘与板的边缘共延。板交叠2.54cm盖住胶带,并且板的自由端在相反的方向上延伸。与不锈钢板接触的胶带的粘合面积为2.54cm×2.54cm。在将胶带层合至钢板之前,该钢板已用正庚烷清洁,并且粘合剂样品胶带已在23℃/50%相对湿度处调理。通过使用质量为2kg的手压辊以10mm/s的速度在层合区域滚两次来将胶带层合到钢。在5小时的保压时间之后,将具有延长的胶带条的钢板悬挂在竖直支架上。在延长的胶带条的自由底端施加夹具以保持500g的砝码,从而对层合的粘合区域产生恒定的剪切力。在将500g负载施加到胶带底端之后,监测时间最多至10,000分钟。以分钟为单位记录失效时间(=保持时间)。测试在23℃和50%相对湿度(RH)处进行。

[0104] 实施例

[0105] 用于制备硅氧烷-(甲基)丙烯酸酯共聚物的工序。根据US2018/148517的实施例1至实施例6中所述的方法制备聚合物。

[0106] 用于制备可固化组合物的工序。将适量的硅氧烷流体-1和硅氧烷增粘树脂添加到广口瓶中并用德国豪斯希尔德 (Hausschild, Germany) 的SpeedMixer DAC 150.1FVZ进行混合,直到获得均匀的混合物(混合条件:3500rpm处4×30秒)。接下来,添加硅氧烷-(甲基)丙烯酸酯共聚物,并将化合物分别以350rpm混合30秒,直到获得均匀的混合物。

[0107] 用于涂布可固化组合物的工序。使用刮刀涂布机将可固化组合物涂覆到聚酯涂覆的非织造背衬上。涂层的厚度为100微米(4密耳)。

[0108] 用于电子束固化的工序。然后将经涂布的可固化组合物附接到用作幅材载体的PET膜,穿过电子束生成设备(德国图宾根的聚合物物理有限公司(PolymerPhysik GmbH & Co. KG, Tuebingen, Germany), 现瑞典交联公司(Crosslink AB, Sweden))的惰性腔室(inert chamber),并接受使用280kV的加速电压的电子束辐射。表1中示出了每个实施例的电子束暴露剂量。

[0109] 表1示出了实施例1至实施例4和比较例C1和比较例C2的组成和制备条件(电子束剂量)。此外,表1示出了根据上述工序的测试结果。

[0110] 表1.

实施例	硅氧烷流体-1 (重量%)	增粘树脂 (wt%)	硅氧烷-(甲基) 丙烯酸酯共聚 物 (wt%)	电子束剂量 (MRad)	剥离粘附 力 (N/in)	剪切粘附 性 (min)
1	75.2	18.8	6	3.6	3.15	>10000
2	76	19	5	3.6	-	8534
3	77.6	19.4	3	3.5	-	6633
4	76	19	5	3.3	-	3435
C1	80	20	0	3.4	2.91	1440
C2	80	20	0	3.6	2.89	5250

[0111]