



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103249795 B

(45) 授权公告日 2016. 08. 31

(21) 申请号 201180017319. X

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011. 03. 31

C09J 133/00(2006. 01)

(30) 优先权数据

A61F 13/02(2006. 01)

10003556. 7 2010. 03. 31 EP

A61L 15/58(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C09J 4/00(2006. 01)

2012. 09. 29

C09J 7/02(2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

C09J 133/04(2006. 01)

PCT/GB2011/000495 2011. 03. 31

C09J 175/04(2006. 01)

(87) PCT国际申请的公布数据

C09J 183/04(2006. 01)

W02011/121303 EN 2011. 10. 06

(56) 对比文件

(73) 专利权人 卢敏纳粘合剂公司

CN 102224214 A, 2011. 10. 19,

地址 瑞典哥德堡

CN 1678639 A, 2005. 10. 05,

(72) 发明人 M. 图尼乌斯

US 6610762 B1, 2003. 08. 26,

US 2004151902 A1, 2004. 08. 05,

CN 1199342 A, 1998. 11. 18,

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

审查员 潘科明

代理人 李连涛 万雪松

权利要求书3页 说明书22页 附图7页

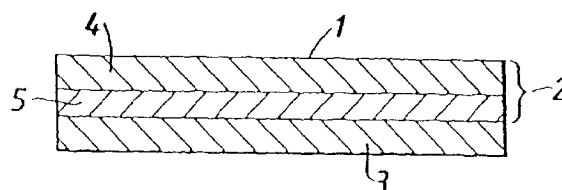
(54) 发明名称

来制备。

可转换粘合剂

(57) 摘要

本发明提供可转换粘合剂,其包含按重量比例计 20% 至 98% 的粘合剂、2% 至 80% 的可固化分子和 0.05% 至 10% 的光引发剂,其中基于其干重量计算该粘合剂的重量比例,且其中该粘合剂包括用于干燥过程中的粘合剂交联的内交联剂以提供根据 FINAT 试验方法 No. 18 测得的 5 至 100 N/12.7x12.7mm 的内聚强度。粘合剂和可固化分子优选在干燥时相互可溶,或可固化分子和粘合剂可均匀分散在相互中。该混合物中粘合剂的量优选为 40 重量%至 98 重量%,更优选 60 重量%至 95 重量%,再更优选 70 重量%至 85 重量%。可固化分子在该混合物中的比例优选为 2 重量%至 60 重量%,更优选 5 重量%至 40 重量%,再更优选 15 重量%至 30 重量%。光引发剂优选以 0.5 重量%至 5 重量%,更优选 1 重量%至 3 重量%的比例存在于该混合物中。这种可转换粘合剂可用于医用敷料和其它可移除的片材产品,并可简单通过在室温下一起搅拌粘合剂、可固化分子和光引发剂



1. 控制可转换压敏粘合剂组合物的内聚强度的方法, 所述可转换压敏粘合剂组合物包含按基于所述组合物重量的重量比例计下列成分的混合物:

20%至98%的基础粘合剂聚合物成分,

2%至80%的可通过自由基聚合固化的可固化分子,

0.05%至10%的光引发剂,

用于粘合剂交联的可通过除自由基聚合外的机制交联的内交联剂, 和
附带成分;

其中:

(a) 基于其干重量计算该基础粘合剂聚合物成分的重量比例, 且

(b) 所述可固化分子没有被键合至所述基础粘合剂聚合物成分;

所述方法包括向所述可转换压敏粘合剂组合物加入所述内交联剂, 所述内交联剂可通过除自由基聚合外的机制固化, 用于在干燥过程中交联该基础粘合剂聚合物成分以提供根据FINAT试验方法No. 18测得的5至100N/12.7x12.7mm的可转换压敏粘合剂组合物的内聚强度;

其中按基于湿基础粘合剂聚合物成分的重量比例计0.1至6%的比例加入所述内交联剂, 并且所述基础粘合剂聚合物成分以40重量%至60重量%固体的溶液供应; 和

其中所述组合物中各组分含量百分数之和等于100重量%。

2. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述可转换压敏粘合剂组合物包含按基于所述组合物重量的重量比例计下列成分的混合物:

40%至98%的基础粘合剂聚合物成分,

2%至60%的所述可固化分子,

0.5%至5%的所述光引发剂,

所述内交联剂, 和

附带成分;

其中按基于湿基础粘合剂聚合物成分的重量比例计0.1至6%的比例加入所述内交联剂, 并且所述基础粘合剂聚合物成分以40重量%至60重量%固体的溶液供应; 和

其中所述组合物中各组分含量百分数之和等于100重量%。

3. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述可转换压敏粘合剂组合物包含按基于所述组合物重量的重量比例计下列成分的混合物:

60%至95%的基础粘合剂聚合物成分, 5%至40%的所述可固化分子,

0.5%至5%的所述光引发剂,

所述内交联剂, 和

附带成分;

其中按基于湿基础粘合剂聚合物成分的重量比例计0.1至6%的比例加入所述内交联剂, 并且所述基础粘合剂聚合物成分以40重量%至60重量%固体的溶液供应; 和

其中所述组合物中各组分含量百分数之和等于100重量%。

4. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述可转换压敏粘合剂组合物包含按基于所述组合物重量的重量比例计下列成分的混合物:

70%至85%的基础粘合剂聚合物成分,

15%至30%的所述可固化分子，
1%至3%的所述光引发剂，
所述内交联剂，和
附带成分；

其中按基于湿基础粘合剂聚合物成分的重量比例计0.1至6%的比例加入所述内交联剂，并且所述基础粘合剂聚合物成分以40重量%至60重量%固体的溶液供应；和

其中所述组合物中各组分含量百分数之和等于100重量%。

5. 根据权利要求1所述的方法，其中所述可转换压敏粘合剂组合物的所述基础粘合剂聚合物成分选自聚丙烯酸酯、聚氨酯和有机硅聚合物。

6. 根据权利要求1所述的方法，其中所述可转换压敏粘合剂组合物的所述基础粘合剂是选自聚丙烯酸酯、聚氨酯和有机硅聚合物的粘合剂的混合物。

7. 根据权利要求1所述的方法，其中所述可转换压敏粘合剂组合物中的所述基础粘合剂聚合物成分是聚丙烯酸酯。

8. 根据权利要求1所述的方法，其中所述可转换压敏粘合剂组合物中的所述可固化分子是不饱和化合物。

9. 根据权利要求8所述的方法，其中所述可固化分子具有多于一个的不饱和位点。

10. 根据权利要求9所述的方法，其中所述可固化分子具有3或更大的多官能度。

11. 根据权利要求1所述的方法，其中所述可转换压敏粘合剂组合物中的所述可固化分子是醇、三甲基丙烷、脂族环氧化物、芳族环氧化物、脂族氨基甲酸酯、有机硅、聚酯和聚醚及其混合物的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，其中所述芳族环氧化物包括双酚A环氧化物，和其中所述聚醚是上述化合物的乙氧基化物或丙氧基化物。

12. 根据权利要求1所述的方法，其中所述可转换压敏粘合剂组合物中的所述光引发剂选自二茂钛光引发剂；染料/共引发剂体系；染料/硼酸盐体系；染料/过氧化物体系和1,2-二酮/共引发剂体系。

13. 根据权利要求1所述的方法，其中所述可转换压敏粘合剂组合物中的所述光引发剂对于可见光是反应活性的。

14. 根据权利要求1所述的方法，其中所述压敏粘合剂在转换后的剥离力降低为30至98%。

15. 根据权利要求14所述的方法，其中所述压敏粘合剂在转换后的剥离力降低为50至95%。

16. 根据权利要求11所述的方法，其中所述醇是甘醇、季戊四醇或甘油。

17. 根据权利要求12所述的方法，其中所述染料/共引发剂体系是硫堇/三乙醇胺。

18. 根据权利要求12所述的方法，其中所述染料/过氧化物体系和1,2-二酮/共引发剂体系是樟脑-醌/叔胺。

19. 包含在其至少一个表面上涂有可转换压敏粘合剂组合物的背衬层的粘性产品，所述可转换压敏粘合剂组合物具有根据权利要求1-18中任一项的方法被控制在根据FINAT试验方法No.18测得的5至100N/12.7x12.7mm的内聚强度。

20. 根据权利要求19所述的产品，其中所述背衬层包含遮光层和透明或半透明层。

21. 根据权利要求20所述的产品，其中所述背衬层包含可移除的遮光层和在该粘合剂

层与该遮光层中间的透明或半透明层。

22. 根据权利要求19所述的产品, 其是粘性医用敷料。

可转换粘合剂

[0001] 本发明涉及粘合剂,更特别涉及可从粘着状态“转换”成非粘着或低粘着状态的压敏粘合剂,其中转换后的粘合剂具有比转换前的粘合剂的剥离强度低的剥离强度。本发明还涉及制造可转换粘合剂的方法和包含可转换粘合剂的制品。

[0002] 本发明特别在需要与脆弱表面的强粘合的情况中提供益处。如果随后必须脱离该脆弱表面,该粘合剂可转换至其低粘着状态并从该脆弱表面上除去而不损害该表面。

[0003] 某些粘合产品,如粘性外科或医用敷料和绷带通常包含压敏粘合剂层。但是,在从患者皮肤上除去常规粘性敷料和/或绷带时,常常对患者造成局部创伤和/或疼痛。这对需要长期将粘性敷料反复施加到身体相同部位上的患者,如造口患者而言特别如此。对皮肤脆弱的患者,尤其是老年人和儿童而言也是如此。

[0004] 因此,已确定需要提供例如能发生粘合剂剥离强度的降低并因此与使用常规粘合剂的敷料相比在除去敷料时对患者皮肤造成较少局部创伤的粘性敷料。此外,已确定需要提供可以在相对较短时间(即许多秒至几分钟)内以受控方式实现剥离强度降低的这样的粘性敷料。

[0005] 为方便起见,术语“可转换(switchable)”用于表示可以从粘着状态变成非粘着状态,或更确切地,变成低粘着状态的粘合剂。要认识到,术语“低粘着”是相对术语,其在此被定义为是指该粘合剂在从其粘着状态转换后达到的最低粘着状态。剥离力的降低可以高达99%或低至30%。通常,剥离力的降低为70至90 %。

[0006] 已知的可转换粘合剂的实例可见于美国专利Nos. US 5,032,637、US 5,352,516、US 4,331,576和US 5,182,323,它们描述了在与水接触时变成较不粘着,即可转换的粘合剂。但是,如果用在创伤敷料上且患者伤口需要保持干爽,这种粘合剂是不合适的。

[0007] 在美国专利Nos. US 4,286,047、US 4,968,559、US 5,118,567、US 5,187,007和日本专利No. 3043988中描述了UV可转换粘合剂。这些文献中公开的粘合剂受困于下述缺点:它们需要高剂量的UV辐射并需要与如果用在需要皮肤接触的医学用途中则被视为有害的光引发剂联合使用。由于不希望使患者暴露在太多紫外线辐射下,这些早期专利没有满足对可以在低UV辐射剂量下或更优选通过暴露在可见光照射下发生剥离强度的降低的可转换粘合剂的需求。

[0008] 欧洲专利No. EP 0863775和美国专利Nos. US 6,184,264和US 6,610,762公开了尤其暴露在可见光下时可转换,即可见光可转换或暴露在低剂量紫外线下时可转换的粘合剂。这些文献中描述的可见光可转换或低剂量紫外线可转换粘合剂通常包含基于丙烯酸烷基酯、丙烯酸和/或通过键合到其上的可固化部分“改性”或“官能化”的可自由基聚合的乙烯基部分的共聚物的丙烯酸粘合剂。也就是说,粘合剂骨架与可固化部分化学结合以形成单一化合物。键合的可固化部分的代表是衍生自蒎、肉桂酸酯、马来酰亚胺、香豆素、丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯的那些。

[0009] 美国公开专利申请No. US 2004/0019127 A1公开了包含在365纳米下的摩尔吸光系数为至少 $1,000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 且在长波长侧上的最大吸收波长为至少420纳米的光引发剂的可UV固化的压敏粘合剂组合物;和具有位于透光基膜上的该组合物层的粘性片。该压敏

粘性片可通过暴露在甚至低强度或短时间的紫外线下固化,这作为半导体晶片的加工、固定或表面保护片材有助于节能和改进生产率。

[0010] 美国专利No. 4,999,242公开了具有可通过例如紫外线照射或电离辐射如电子束固化的粘合剂的胶带,其包含在透辐射基底上的可辐射固化的粘合剂层。所述可辐射固化的粘合剂层由丙烯酸粘合剂、具有碳-碳双键的化合物和有机硅丙烯酸酯化合物构成。所述可辐射固化的胶带可用在使用直接拾取系统的制造半导体晶片、陶瓷和玻璃的加工步骤中。

[0011] 美国专利No. 5,942,578公开了包含至少两种在其侧链中具有可能量束聚合的基团的可能量束固化的共聚物的可能量束固化的压敏粘合剂组合物。该粘合剂组合物在用能量束照射之前具有令人满意的粘合强度并可通过照射固化至使剥离后留在被粘物上的粘合剂残留量极小的程度。该组合物确保扩片步骤中的优异可扩片性和拾取时的优异识别。该组合物还由于粘合步骤中的极低拾取强度而表现出高工作效率,无论扩片步骤的实施如何。

[0012] 美国专利No. 5,955,512公开了包含丙烯酸共聚物(A)、能量束可聚合的氨基甲酸乙酯丙烯酸酯低聚物(B)和在其各分子中具有一个丙烯酰基或甲基丙烯酰基的能量束可聚合的化合物(C)的压敏粘合剂组合物。该组合物优选还按必要含有增塑剂(D)、交联剂(E)和/或光聚合引发剂(F)。该压敏粘合剂组合物在用能量束照射之前具有令人满意的压敏粘合性和初始粘合,并且在照射后其粘合强度急剧降低,同时保持其弹性。该压敏粘合剂组合物据说确保切割后的扩片步骤中的优异芯片可对准性。

[0013] 美国专利No. 5,747,551公开了可UV固化的压敏粘合剂组合物,其以重量比例包含:大约0.1%至大约15%的光引发剂、大约10%至大约80%的含侧面丙烯酸酯官能的聚氨酯树脂、0至大约70%丙烯酸酯单体、大约0.1重量%至大约25重量%的丙烯酸化聚丁二烯组分和0至大约50重量%增粘剂。这种组合物允许高 T_g 低聚物或聚合物通过偶联聚合机制有效交联到极低 T_g 乙烯基封端的橡胶上。但是,此参考资料中公开的组合物不可转换,因为该组合物中的可固化物类的官能度使得它们不产生足以实现从粘着状态转换成非粘着状态的交联。

[0014] 与被键合的可固化基团官能化的粘合剂的使用相关的一个问题是难合成。一些现有技术的官能化粘合剂的聚合要求使用多种溶剂以:

[0015] (a) 产生具有足够高的分子量和足够低的单体浓度的聚合物以便其用作医用粘合剂,和

[0016] (b) 进行官能化部分与主聚合物链之间的反应。

[0017] 需要多种溶剂和因此溶剂交换步骤的粘合剂制造方法变复杂、耗时和昂贵。还可能存在对废溶剂弃置的环境担忧。

[0018] 与被没有键合(bound-in)的可固化基团官能化的粘合剂相关的另一问题是在将可固化分子共混到粘合剂聚合物中时发生的内聚强度的降低。如果基本聚合物骨架具有预期用途可接受的内聚强度,未键合的可固化分子的添加降低内聚强度,结果施加了该可转换粘合剂组合物的产品会因冷蠕变移动并因此没有固定在原位。这对创伤敷料而言特别不适当,尤其是在施加到弯曲的患者身体部位上时,因为蠕变可能导致粘合剂在皮肤上暴露出来而没有背衬层,以造成留在皮肤上数日的污损残留物。

[0019] 粘着-剪切平衡

[0020] 压敏粘合剂(PSAs)中所用的粘合剂是粘弹性材料,意味着它们具有粘性和弹性。高粘着(高剥离)PSA以其粘性为主并很好地在其施加至的表面上流动、润湿和填充空腔。这不仅意味着其产生高剥离力值,还意味着其在长期施加剪切力时流动。另一方面,以弹性为主的PSA随时间经过充分承受剪切力,但因为其不是非常好地流动和润湿其施加至的表面,所产生的抗剥离性低。这意味着,在PSA的配制过程中,重要的是平衡粘着和相应的剪切性质以使它们符合预期产品规格。由于PSA的粘着-剪切平衡取决于聚合物链长、分子内力、分子内缠结等,不同PSA结果具有不同的粘着-剪切行为。例如,水性丙烯酸粘合剂通常具有比溶剂型丙烯酸粘合剂差的粘着-剪切平衡。由于不同的含PSA的产品由于它们的预期用途而具有不同要求,例如施用或停留时间、尺寸、外加剪切和剥离力等,能够控制粘着-剪切平衡是非常重要的。

[0021] 鉴于已知可转换压敏粘合剂体系的上述缺点和考虑上文论述的粘着-剪切平衡作出本发明。本发明提供下列优点:

[0022] (1) 通过改变混合物中的成分或通过改变它们的浓度(而非合成新的粘合剂聚合物),性能,如转换%、转换时间、剥离强度、内聚强度等的调节更容易和更快。

[0023] (2) 基于混合物的可转换PSA的生产时间为数小时,而如现有技术中所述的合成可转换粘合剂聚合物化合物的生产时间为数天。

[0024] (3) 通过与具有键合的可固化基团的可转换粘合剂化合物中可实现的相比在基于混合物的可转换PSA中使用更大量的可固化分子,可以使粘着性的降低更大,同时可以使转换时间降至数秒而非数分钟。

[0025] (4) 由于可固化基团的较高浓度,与现有技术的可转换粘合剂中所需的光引发剂的量相比,可以显著降低最昂贵的组分光引发剂的浓度。

[0026] (5) 可以使用市售成分以比较低的价格制造本发明的可转换PSA并以充足的变化供应;该可转换PSA的最终成本比用键合的可固化基团合成的可转换粘合剂聚合物化合物低得多。

[0027] (6) 基于混合物的可转换PSA的生产危险远低于基于用的键合的可固化基团合成的可转换粘合剂聚合物化合物,因为可以在环境温度下进行混合而不发生任何化学反应。这使生产容器中的胶凝或失控放热反应的危险最小化。

[0028] 本发明的一个实施方案提供不使用多种溶剂就可制造的改进的可转换粘合剂制剂。本发明的一个实施方案提供与已知的可转换粘合剂体系相比在相对较短时间内从粘着状态转变成非粘着状态的改进的可转换粘合剂体系。本发明的一个实施方案提供暴露在可见光下时从粘着状态转变成非粘着状态而不要求暴露在紫外线辐射下的改进的可转换粘合剂体系。

[0029] 第一方面,本发明是一种可转换压敏粘合剂(PSA)组合物,其包含按重量比例计2%至80%的可通过自由基聚合固化的可固化分子、0.05%至10%的光引发剂和用于粘合剂交联的可通过除自由基聚合外的机制交联的内交联剂的混合物,余量是基础粘合剂聚合物和附带成分,并基于基础粘合剂聚合物的干重量计算重量比例,所述PSA具有根据FINAT试验方法No.18测得的5至100 N/12.7x12.7mm的内聚强度。根据可转换PSA的预期用途,内聚强度可明显高于30N/12.7x12.7mm。基础粘合剂聚合物和可固化分子优选在干燥时相互可溶,尽管即使粘合剂和可固化分子在干燥时相互不可溶或仅部分相互可溶,在可固化分子均匀分

散在粘合剂中时仍获得良好结果。

[0030] 通过控制粘合剂聚合物骨架的内聚强度决定该组合物的内聚强度,这通过使其部分交联来进行。

[0031] 可以通过将例如N-羟甲基丙烯酰胺、N-(异丁氧基亚甲基)丙烯酰胺、丙烯酰氨基羟乙酸甲酯甲基醚(都0.5-5%)或金属螯合物,例如Zr、Al或Fe的乙酰丙酮化物(聚合物重量的最多2%)的单体并入聚合物骨架中(其随后在基底上铺开后的干燥过程中交联)来实现交联。

[0032] Al和Ti乙酰丙酮化物和类似化合物也可以在聚合步骤后以聚合物重量的0.1至2%的浓度添加并在干燥步骤过程中通过利用聚合物骨架中的羧基充当内交联剂。

[0033] 多官能异氰酸酯,如甲苯二异氰酸酯(TDI)、己二异氰酸三甲酯(TMDI)、己二异氰酸酯(HDI)或异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)可用于化学连接不同聚合物链的羟基或羧基官能团,以聚合物重量的最多大约1%的浓度添加。

[0034] 也可以实现聚合物骨架中的羧基与添加的氨基树脂,如三聚氰胺、苯代三聚氰胺、甘脲、脲衍生物,例如六甲氧基甲基三聚氰胺、甲氧基甲基羟甲基三聚氰胺、甲氧基甲基乙氧基甲基苯代三聚氰胺、四丁氧基甲基甘脲、丁氧基甲基羟甲基脲(最多6%)之间的内部交联。

[0035] 也可以使用聚碳二亚胺或多官能丙烯亚胺实现上述交联。

[0036] 也可以将一种或多种具有高内聚强度的聚合物与一种或多种具有低内聚强度的聚合物共混以实现所需平衡。

[0037] 交联对有效转换而言也是重要的,因此必须区分为控制粘合剂组合物的内聚强度而发生的交联类型和引起转换的交联类型。在第一种情况下,使用内交联剂,即与粘合剂聚合物骨架材料一起供应或构成其一部分的交联剂实现用于控制粘合剂的内聚强度的交联。在第二种情况下,通过可见光或UV-诱发的可固化分子的固化实现用于转换的交联以形成将基础粘合剂聚合物骨架的链缠结的三维聚合网络,由此降低它们的迁移性和自由体积。该混合物中存在的基础粘合剂聚合物的量优选为20重量%至98重量%,更优选40重量%至90重量%,最优选50重量%至70重量%。该混合物中可固化分子的比例优选为2重量%至80重量%,更优选10重量%至60重量%,最优选30重量%至50重量%。光引发剂优选以0.1重量%至5重量%,更优选0.5重量%至2重量%的比例存在于该混合物中。光引发剂优选也可溶于粘合剂和可固化分子的干混合物中,尽管其如果细分散在干混合物中而非溶解在其中也能发挥其暴露在激活光源下时的固化引发作用。

[0038] 在本文中以其干重量给出基础粘合剂聚合物的重量比例并排除通常可能存在于市售散装粘合剂中的任何溶剂。

[0039] 在某些实施方案中,基础粘合剂聚合物的重量比例为从下列下限端点之一(包括端点)或从下列上限端点之一(包括端点)。下限端点为20%、30%、40%、50%、60%和70%;上限端点为98%、95%、90%和85%。在某些实施方案中,可固化分子的重重量比例为从下列下限端点之一(包括端点)或从下列上限端点之一(包括端点)。下限端点为2%、5%、10%和15%;上限端点为80%、70%、60%、50%、40%和30%。在某些实施方案中,光引发剂的重重量比例为从下列下限端点之一(包括端点)或从下列上限端点之一(包括端点)。下限端点为0.05%、0.1%、0.2%、0.5%和1.0%;上限端点为10%、5%、4%和3%。

[0040] 附带成分可以是稳定剂、增粘剂、光散射颗粒、杀真菌剂、着色剂、湿润剂等的一种或多种。

[0041] 粘合剂组分可以是具有从芯或核伸出的聚合链的水胶体,提到粘合剂和可固化分子在干燥时相互可溶被理解是指可固化分子和聚合链相互可溶。水胶体基医用敷料可用于皮肤和创伤处理。在初次粘贴到皮肤上时,干水胶体仅轻微粘合到皮肤上,但从皮肤上快速吸湿并变得更粘。

[0042] 本发明的可转换粘合剂组合物的制备方法非常简单。在暗处或在红光条件下,最方便在室温下将粘合剂组分、可固化分子(单体和/或低聚物)和光引发剂一起混合,优选搅拌大约30至60分钟。该混合物还包括内交联剂。内交联剂可作为基础粘合剂的一部分包括,例如获自作为库存品供应含内交联剂的基础粘合剂的商业供应商。或者,内交联剂可作为与基础粘合剂分开的组分供应。内交联剂可作为溶液添加到该混合物中。粘合剂组分通常在溶液(通常40重量%至60重量%固体)中供应;该粘合剂用的溶剂可以是适用于溶解内交联剂的载体。可固化分子通常无溶剂,尽管一些高粘度的可固化分子可负载在也可用于稳定内交联剂的溶剂中;光引发剂通常是固体和该体系的最难溶解和/或分散的组分。

[0043] 在混合完成后,将所得组合物以一定厚度(在湿时通常大约60微米)铺展到例如离型衬纸上,然后在室温下晾干大约10分钟。该离型衬纸可以是含有化学键合到表面上的有机硅化合物的聚乙烯涂覆纸。铺展的粘合剂随后在80-150℃下进一步干燥3至10分钟。如果必要,可以使用略高的温度和较长的干燥时间。在干燥后,铺开的粘合剂的厚度通常为大约30微米。

[0044] 然后将干燥的粘合剂转移到载体膜上,例如以用于剥离强度和转换评估。

[0045] 或者,可以将干燥的粘合剂转移到创伤敷料的材料,例如可任选穿孔的一片聚乙烯或聚氨酯膜,或织造或非织造织物上。

[0046] 对于医用敷料或类似用途,粘合剂组分可选自能形成成型体、薄壁或涂层的聚合物。合适的聚合物是生物学和药物相容的、低过敏的并且不可溶于和相容于与该敷料接触的体液或组织。

[0047] 用于承载粘合剂聚合物层的示例性透光材料包括聚乙烯、聚丙烯、聚氨酯、乙烯/丙烯共聚物、乙烯/丙烯酸乙酯共聚物、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物、有机硅弹性体,尤其是医用级聚二甲基硅氧烷、氯丁橡胶、聚异丁烯、聚丙烯酸酯、氯化聚乙烯、聚氯乙烯、氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、交联的聚甲基丙烯酸酯聚合物(水凝胶)、聚偏二氯乙烯、聚(对苯二甲酸乙二醇酯)、丁基橡胶、表氯醇橡胶、乙烯-乙醇共聚物、乙烯-乙醇氧基乙醇共聚物;有机硅共聚物,例如,聚硅氧烷-聚碳酸酯共聚物、聚硅氧烷聚环氧乙烷共聚物、聚硅氧烷-聚甲基丙烯酸酯共聚物、聚硅氧烷-烯共聚物(例如聚硅氧烷-乙烯共聚物)、聚硅氧烷-烯硅烷共聚物(例如聚硅氧烷-乙烯硅烷共聚物)等;纤维素聚合物,例如甲基或乙基纤维素、羟丙基甲基纤维素和纤维素酯;聚碳酸酯;聚四氟乙烯;等。

[0048] 该粘合剂可以是水溶性的,但最常可溶于有机溶剂,如乙酸乙酯、己烷、甲苯、丙酮等中并因此作为在其中的溶液商业供应。优选的粘合剂是聚丙烯酸酯、聚氨酯和有机硅聚合物(polysilicone)。尤其优选的是聚丙烯酸酯。术语聚丙烯酸酯是指丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯共聚物粘合剂。丙烯酸酯共聚物粘合剂确实最优选,例如丙烯酸烷基酯共聚物。聚丙烯酸酯中最常用的单体是丙烯酸丁酯、丙烯酸乙基己酯、丙烯酸羟乙酯和丙烯

酸。它们可以单独或在混合物中使用,根据想要实现的渗水速率、粘弹性、 T_g 等选择它们在该混合物中的相对比例。

[0049] 可以通过将例如N-羟甲基丙烯酰胺、N-(异丁氧基亚甲基)丙烯酰胺、丙烯酰氨基羟乙酸甲酯甲基醚(都0.5-5%)或金属螯合物,例如Zr、Al或Fe的乙酰丙酮化物(聚合物重量的最多2%)的单体并入聚合物骨架中(其随后在基底上铺开后的干燥过程中交联)来实现交联。

[0050] Al和Ti乙酰丙酮化物和类似化合物也可以在聚合步骤后以聚合物重量的0.1至3%的浓度添加并在干燥步骤过程中通过利用聚合物骨架中的羧基充当内交联剂。

[0051] 多官能异氰酸酯,如TDI、己二异氰酸酯可用于化学连接不同聚合物链的羟基或羧基官能,以聚合物重量的最多5%,例如1%的浓度添加。

[0052] 也可以实现聚合物骨架中的羧基与添加的氨基树脂,如三聚氰胺、苯代三聚氰胺、甘脲、脲衍生物,例如六甲氧基甲基三聚氰胺、甲氧基甲基羟甲基三聚氰胺、甲氧基甲基乙氧基甲基苯代三聚氰胺、四丁氧基甲基甘脲、丁氧基甲基羟甲基脲(最多6%)之间的内部交联。

[0053] 也可以使用聚碳二亚胺或多官能丙烯亚胺实现上述交联。

[0054] 用作该组合物的粘合剂组分的骨架粘合剂聚合物必须包括能与内交联剂化学或物理-化学反应的官能团。也可以使用用键合的可固化基团制造的材料作为起始或基础粘合剂;这与另外的可固化分子(未键合)混合。内部交联机制绝不能是自由基机制,因为这是用于实现转换用交联的机制。

[0055] 可固化分子和粘合剂优选在干状态中时,即在不存在溶剂的情况下相互可溶。或者,在粘合剂和可固化分子在干燥时不相互可溶或仅部分相互可溶的情况下,它们均匀分散在该组合物中。该粘合剂(或如果使用粘合剂混合物,基础粘合剂)通常选自聚丙烯酸酯、聚氨酯和有机硅粘合剂。

[0056] 最广义上,任何常规已知的不饱和化合物可用作可固化分子,但独自或在混合物中使用的优选实例是如下的可固化分子:醇、甘醇、季戊四醇、三甲基丙烷、甘油、脂族环氧化物、芳族环氧化物(包括双酚A环氧化物)、脂族氨基甲酸乙酯、有机硅、聚酯和聚醚的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,以及它们的乙氧基化或丙氧基化物。

[0057] 该可固化分子具有多于一个不饱和位点,即大于单官能度。3或更大,更优选4或更大的多官能度尤其有效,因为这种类型的可固化分子如下解释能够形成高度交联的三维聚合网络,它们是转换的重要要素。具有多官能度的许多可固化分子也常以合理成本获得。

[0058] 自由基引发剂可以是能在所需条件下产生自由基物类的任何物类,但优选实例是能在温和条件,例如可见光下开始自由基反应的光引发剂,以促进可固化分子中的自由基聚合反应。因此,在光引发剂通过暴露在可见光下活化时,可固化分子与其它可固化分子形成化学键并因此造成聚合交联。这种交联的作用是建立将粘合剂聚合物链缠结的三维聚合网络,由此降低它们的迁移性和自由体积。或者,该光引发剂可以在长波UV的温和条件下产生自由基物类。

[0059] 具有多官能度的可固化分子能够容易地形成高度交联的三维聚合网络并因此表现出良好转换性质。该粘合剂的粘合强度降低并变得较不粘着以使其更容易从其粘贴表面剥离。

[0060] 该粘合剂混合物优选还含有为防止可固化分子在储存过程中的自发交联而添加的稳定剂。这样的稳定剂的实例是氢醌,如4-甲氧基苯酚(有时称作氢醌单甲醚)和2,4-二叔丁基-甲氧基苯酚或1-哌啶氧基-4,4'-[1,10-二氧代-1,10-癸烷二基]双(氧基)]双[2,2,6,6-四甲基]和季戊四醇四(3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯)。

[0061] 该粘合剂混合物还可包括光敏剂。由于敏化剂类常从引发剂中吸收在光谱不同部分中的能量,可通过将敏化剂并入该混合物中来实现光源的更有效使用。许多光敏剂是在光谱的可见光部分中吸收的络合有机分子。

[0062] 该粘合剂混合物还可包含光散射颗粒以提高粘合剂混合物的辐照效应。该光散射颗粒优选是无机化合物,如二氧化硅粉末、氧化铝粉末、二氧化硅-氧化铝粉末或云母粉末,粒度为大约10纳米或更大,通常最多1微米。

[0063] 可以使用任何常规已知的自由基引发剂。特别优选的是对可见光辐射产生反应的那些引发剂,尽管可根据用途在本发明的组合物中使用在较短波长的光下反应的引发剂。因此,可提到的自由基引发剂包括二茂钛(titanocene)光引发剂;染料/共引发剂体系,例如硫堇(thionine)/三乙醇胺;染料/硼酸盐体系;染料/过氧化物体系和1,2-二酮/共引发剂体系,例如樟脑-醌/叔胺。

[0064] 可见光光引发剂(包括Irgacure 784,因为其吸收UV和可见光谱中的光)的实例是:安息香双甲醚;菲醌;二茂钛(其中Irgacure 784是一个实例);双(2,4,6-三甲基-苯甲酰基)-苯基氧化膦。

[0065] UV光引发剂的实例是:苯偶姻和苯偶姻的乙基、异丙基或异丁基醚;二苯甲酮和羟基二苯甲酮或甲基二苯甲酮;2-甲基-1[4-(甲基硫代)苯基]-2-吗啉代丙-1-酮;苯乙酮和4'-苯氧基苯乙酮;苯甲酰基-联苯;苯偶酰;茴香偶姻以及Irgacures,如Irgacure 651(苄基二甲基缩酮)或Irgacure 907(2-甲基-1-[4-(甲基硫代)苯基]-2-吗啉代丙-1-酮);或Uvatones,如Uvatone 8302(2,2-二乙氧基-1,2-二苯基乙酮)。

[0066] 一些光引发剂含有没有被医疗机构批准用于皮肤附近的膦化合物。但是,含膦的光引发剂可用于其它非医学用途。

[0067] 用于医学用途的优选自由基光引发剂是二茂钛引发剂,如在UK由Ciba Geigy作为Irgacure 784(商标)出售的双(.n.5-环戊二烯基)-双(2,6-二氟-3-[吡咯-1-基]-苯基)钛。

[0068] 本发明不限于用在粘性敷料中。其它技术用途的实例包括:

用途	格式	描述
标签、海报或通知	如图3或图1中描绘的两层或三层设计。	包含本发明的粘合剂的标签可用在产品标签、价格标签、贴到车漆上的广告海报中。实现强固定和易移除,没有粘合剂残留物留在表面上,或在双层膜的情况下,在转换残留粘合剂后易除去的残留物。
保护膜	如图3或图1中描绘的两层或三层设计。	物品在运输、储存、搬运等过程中可能产生划痕;通过与保护膜联合使用本发明的粘合剂,防止物品发生划伤和类似表面损伤;在除去该膜时,不需要强剥离力,在三层膜的情况下,没有粘合剂残留物留在物品上;或在双层膜的情况下,在转换残留粘合剂后易除去的残留物。

[0069]

敏感部件在制造或运输过程中的固定	如图1中描绘的三层设计.	极易碎和/或具有敏感表面的产品和/或产品部件可以在运输或制造过程中使用本发明的粘合剂粘贴到基底上以实现极准确的位置和固定;在加工后,该产品仍可以在需要时不用高剥离力与粘合剂分离且在其表面上不留下残留物。
店铺地板或墙壁标记标签	如图3中描绘的两层设计.	在不同形状中的店铺地板标记标签上使用本发明的粘合剂,可以极强固定到地板或墙壁表面上。在除去标记标签时,粘合剂残留物可能留在表面上,其在转换时非常容易擦除。
壁纸	如图1中描绘的三层设计.	在壁纸上使用本发明的粘合剂,可以极强固定到墙壁上。在转换粘合剂后除去壁纸时,留下无任何损伤或残留的墙壁表面。

[0070]

遮蔽或固定胶带(非易碎或非精密制品的固定)	如图3或图1中描绘的两层或三层设计.	为临时固定或遮蔽使用本发明的粘合剂,可以极强固定到表面上。在转换使用三层设计的粘合剂后除去胶带时,留下没有任何残留的表面,或在双层膜的情况下,在转换残留粘合剂后易除去的残留物。
按需脱粘(DOD)用途,如打开包装和在使用寿命结束后通过从其上分离而使产品中的不同材料再循环	如图3或图1中描绘的两层或三层设计.	使用本发明的粘合剂将不同部件强粘贴到产品或包装中。在该产品或包装需要拆卸时,除去遮光层并在转换粘合剂后,容易拆卸不同部件。如果在该部件或产品表面上留下粘合剂残留,这些可以在转换该粘合剂后容易地除去。

[0071] 尽管该混合物中的可固化分子优选通过自由基反应法反应,最希望通过使用合适的光引发剂可见光引发可固化分子的反应。因此所用光的波长可以小于700纳米,例如优选400至700纳米,特别小于550纳米。

[0072] 所用光的剂量可随可转换粘合剂组合物而变。在使用可见光可转换粘合剂时,可以使用环境光,因此剂量可根据主要照明条件而变。在使用紫外线时,剂量通常大于0.4 mW·cm⁻¹。

[0073] 第二方面,本发明提供包含本发明的第一方面的可转换粘合剂制剂的器材或制品。特别地,该器材可以是医疗器材,如急救产品、造口术设备、静脉(IV)胶带、其它外科胶带和粘性绷带、经皮输送治疗剂的贴剂、皮肤缝合产品、创伤敷料等。

[0074] 对于医疗用途,可转换粘合剂中所用的可固化分子优选具有大于500道尔顿(Da),更优选大于1000 Da,最优选大于1500 Da的分子质量。这一大小的分子通常被理解为不能经皮吸收并因此较不有害。

[0075] 本发明的粘合剂混合物优选是压敏粘合剂(PSA)并在如上提到的粘性医疗器材的制造中特别有利。该粘合剂也可用于制造需要可剥离粘合剂的其它传统产品,例如遮蔽胶

带、模版等。

[0076] 根据本发明的另一特征,提供包含在其至少一个表面上基本涂有如上所述的粘合剂的背衬层的粘性敷料。该粘合剂涂层可以是连续涂层或非连续涂层,例如该粘合剂可以以一定图案铺展。非连续涂层是有用的,例如用于改善空气循环并有助于使创伤敷料和外科胶带“可呼吸”。

[0077] 背衬层优选包含遮光层和透明或半透明层。术语遮光层特别是指遮蔽光引发剂吸收的波长范围的层。尤其优选的是遮蔽700纳米以下的波长的遮光层。遮光和透明层如果由类似材料构成,可以通过在一对加热辊的辊隙中将它们轻压在一起而层合在一起。或者,它们可以在相互面对的表面上使用低剥离强度粘合剂粘合在一起。该遮光层优选在其面向透明层的表面上具有低剥离强度粘合剂且在剥离开层时所述低剥离强度粘合剂保持粘合在遮光层上。该遮光层可以是含有例如二氧化钛或炭黑的可剥离粘合剂。这允许在顶层中采用颜色的宽选择。

[0078] 背衬层的可呼吸性必须使其不阻挡水传输,否则皮肤会在敷料下方变得非常潮湿。这可能损害下方组织的健康和/或可能永久造成敷料粘合性的损失。

[0079] 因此,根据上文提到的本发明的第二方面,可以将使用本发明的粘合剂的粘性敷料施加到患者皮肤上。在想要除去或更换敷料时,可能除去背衬层的遮光层部分。透明层的面向皮肤的表面上的粘合剂可随之暴露在环境光或人工光源,如白炽灯、荧光灯、LEDs等下。在给定时间后,粘合剂的剥离强度会降低,以便能从患者皮肤上除去透明层。

[0080] 由此,如上所述提供包含背衬层和粘合剂层的敷料,其中背衬层包含可移除的遮光层和在遮光层与粘合剂层中间的透明层,且其中粘合剂层包含如上所述的可转换粘合剂。

[0081] 在本发明的敷料的背衬层中可以使用任何常规已知的遮光和透明材料。优选的敷料是包含膜背衬层的那些,即遮光和透明层都包含膜,尽管可以使用其它背衬层,如织物层。

[0082] 术语“膜”在本文中是指材料片或幅。其通常可以是热塑性聚合物。在一些情况中,金属箔可用于遮光层,例如在水分传输或扩散不重要的情况中。

[0083] 除使用本发明的可转换PSA代替常规粘合剂和要求不使可转换PSA曝光外,可以使用常规方法制造本发明的敷料。背衬层的遮光层可以胶粘到透明层上或可以层合到其上。从透明层上除去遮光层所需的剥离力必须小于该可转换PSA在其粘着形式中的剥离强度,否则在将该可转换PSA转化成其非粘着或低粘着状态之前难以选择性除去遮光层而不破坏该敷料。

[0084] 本发明的敷料尤其可用于处理创伤。因此,根据本发明的另一特征,本发明提供处理患者伤口的的方法,包括将如上所述的敷料施加到患者伤口上。该方法还可包括通过除去敷料的遮光层和随后经由透明或半透明层照射粘合剂以使该粘合剂不粘来除去敷料。

[0085] 可以将各种药剂并入本发明的粘合剂组合物中。药剂是指药物活性剂,包括局部麻醉剂,如利多卡因,抑菌剂,如硝酸银;抗菌剂,其优选形式是磺胺嘧啶银和氯己定盐;抗生素;局部类固醇、酶;组织兴奋剂;凝血剂和抗凝血剂和抗真菌剂。也可以加入其它试剂,如润肤剂。这样的试剂的作用有助于使用本发明的敷料的处理方法。

[0086] 现在参照附图仅举例说明本发明,其中:

[0087] 图1是使用本发明的可转换粘合剂的胶带的横截面；

[0088] 图2是本发明的敷料的横截面，且

[0089] 图3是使用本发明的可转换粘合剂的简单粘合标签的示意性剖视图。

[0090] 图4是显示对于根据实施例6配制的各种可转换PSA，剥离力随交联剂的不同量改变的图。

[0091] 图5是显示对于根据实施例6配制的各种可转换PSA，动态剪切力随交联剂的不同量改变的图。

[0092] 图6是显示对于根据实施例7配制的各种可转换PSA，剥离力随交联剂的不同量改变的图。

[0093] 图7是显示对于根据实施例7配制的各种可转换PSA，动态剪切力随交联剂的不同量改变的图。

[0094] 图8是显示对于根据实施例8配制的各种可转换PSA，剥离力随交联剂的不同量改变的图。

[0095] 图9是显示对于根据实施例8配制的各种可转换PSA，动态剪切力随交联剂的不同量改变的图。

[0096] 参照图1，胶带用标号1标示。该胶带包含背衬层2和粘合剂层3。背衬层2包含遮光层4和在遮光层4与粘合剂层3中间的透明层5。该胶带任选带有适当的载体层和保护层。

[0097] 这种粘合胶带可以是用于医学用途的外科胶带形式。在使用中，在粘合剂层3处于粘着状态时将胶带1粘贴到患者皮肤上。在想要从患者皮肤上除去胶带1时，除去遮光层4以暴露出透明层5，由此使粘合剂层3暴露在可见光中。可见光使得光引发剂通过并入粘合剂混合物中的可固化分子引发压敏粘合剂的自由基交联。这导致粘合剂损失其粘着性和剥离强度。粘合剂从粘着状态完全转换成非粘着状态所需的时间可以例如为几秒至几分钟不等。然后可以在对患者造成较低创伤的情况下从患者皮肤上除去胶带。

[0098] 现在参照图2，这显示对患者使用时本发明的医用敷料的示意性横截面。

[0099] 显示粘贴到患者皮肤20上的医用敷料10。敷料10包含位于保护性背衬层40下方的面向创伤的吸收层30。在相对边50、60处，背衬层40带有包含可以在可见光和/或紫外线影响下交联的基团的粘合剂70。

[0100] 背衬层40带有覆层80，其通过弱粘合剂90可剥离地固定到背衬层40上。在其中未显示的另一布置中，可以将覆层80层合到背衬层40上。为了易于除去，覆层80在其边缘100、110超出(overlaps)背衬层40。

[0101] 在想要从患者皮肤上除去敷料时，可以在其边缘100、110抓住覆层80并从背衬层40上剥离以使粘合剂70暴露在UV或可见光辐射下。这种辐射用于生成自由基，自由基使可固化分子发生固化反应，这在一定时间(取决于所用粘合剂)后使粘合剂70损失其粘着性至可以在不对患者造成创伤的情况下除去敷料的程度。

[0102] 为了使覆层80的移除本身不对患者造成创伤，将覆层80粘贴到背衬层40上的粘合剂90的剥离强度应小于将敷料10粘贴到患者皮肤上的粘合剂70的剥离强度。

[0103] 由于粘合剂70暴露在可见光和/或紫外线下时损失粘着性，希望在将敷料10施加至患者时粘合剂70没有相当长期曝光。因此，粘合剂70可最初在其表面上带有离型纸(未显示)，其优选对UV和可见光不透明并在需要时容易从粘合剂上除去以使敷料准备好使用。

[0104] 医学用途中所用的粘合剂混合物的成分的另一要求在于它们应能在不使粘合剂从其粘着状态转换成非粘着状态的情况下进行消毒。通过压热高温消毒不适用于对热敏感的医疗产品和/或器具；可取而代之使用环氧乙烷消毒。

[0105] 在许多用途中，在可转换PSA层上施加离型膜或离型纸层，并在正要可转换PSA施加至其工作位置之前除去。离型层需要遮光以防止可转换PSA在储存过程中转换。例如，离型层可以是黑色硅化PET膜，或具有层合到其上的铝箔的PET膜。

[0106] 现在转向图3，这以示意性剖视图显示本发明如何用于简单的双层器具，如可移除的产品标签。

[0107] 该标签大致用标号210标示并包含由本发明的可转换粘合剂构成的粘合剂层213和覆盖粘合剂层并防止光到达粘合剂层的遮光层214（其可以是膜形式）。在这种实施方案中，该遮光层还带有利于从其施加至的产品表面上除去标签的剥离片215。

[0108] 在可移除的产品标签的情况下，除去遮光层所需的剥离力不是必须小于从产品上除去在其粘着状态下的粘合剂所需的剥离力。在实践中，如果随遮光层除去一些粘合剂层，可能是优选的。留在产品上的粘合剂残留物随后能通过曝光转换至其非粘着状态。可通过擦拭或洗涤容易地从产品表面上除去非粘着的粘合剂残留物。

[0109] 遮光层214可在其表面上具有设计/标识。在一些实施方案中，该设计/标识可提供遮光(occlusive)效应并因此位于遮光层214与粘合剂层213之间的界面处以防止其划伤。

[0110] 如上提到，与具有键合的可固化基团的可转换粘合剂相关的一个问题在于它们需要艰苦的合成。它们也常需要大于1分钟的转换时间。特别地，丙烯酸酯内部官能化的可转换粘合剂的聚合要求使用多种溶剂，以首先制造具有适合作为医用粘合剂的足够高的分子量和低单体浓度的聚合物，其次进行官能化部分与主聚合物链的反应。

[0111] 需要多种溶剂的粘合剂制造和因此溶剂交换步骤的粘合剂制造方法是复杂、耗时和昂贵的。

[0112] 相反，本发明的可转换粘合剂可以由易得的粘合剂和照射时在低聚物或单体之间形成化学键并因此制造聚合交联的含丙烯酸酯官能的可固化单体或低聚物的混合物制造。这种交联的作用是建立与粘合剂聚合物链联锁的三维聚合网络，由此降低它们的迁移性和自由体积。极快发生的这种变化使PSA变低粘着。发现剥离粘合剂所需的力在照明后显著降低至少60%至90%。

[0113] 独自或在混合物中使用的合适的可固化单体和低聚物的实例是醇、甘醇、季戊四醇、三甲基丙烷、甘油、双酚A环氧化物、脂族环氧化物、芳族环氧化物、脂族氨基甲酸乙酯、芳族氨基甲酸乙酯、有机硅、聚酯和聚醚的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯以及它们的乙氧基化或丙氧基化物。

[0114] 现在参照实施例进一步例证本发明。在下列实施例中，成分依次列出：

[0115] 1 基础粘合剂

[0116] 2 可固化分子

[0117] 3 光引发剂和，任选地

[0118] 4 用于防止储存过程中的过早转换的稳定剂

[0119] 5 溶液中的内交联剂的稳定剂

[0120] 6 内交联剂。

[0121]	实施例1.		
[0122]	组分		量(g)
[0123]	1a	Aroset 1450 Z 40	100.60
[0124]	1b	Aroset 1450 Z 40*	0.00
[0125]	*无内交联剂		
[0126]	2	CN 925	33.10
[0127]	3	Irgacure 784	0.52
[0128]	4	Irganox 1010	0.10。
[0129]	实施例2.		
[0130]	组分		量(g)
[0131]	1a	Aroset 1450 Z 40	26.24
[0132]	1b	Aroset 1450 Z 40*	15.82
[0133]	*无内交联剂		
[0134]	2	CN 925	10.43
[0135]	3	Irgacure 784	0.30
[0136]	4	Irganox 1010	0.03。
[0137]	实施例3.		
[0138]	组分		量(g)
[0139]	1a	Aroset 1450 Z 40	23.14
[0140]	1b	Aroset 1450 Z 40*	21.87
[0141]	*无内交联剂		
[0142]	2	Omnilane P9200Z	14.61
[0143]	3	Irgacure 784	0.32
[0144]	4	Irganox	0.05。
[0145]	对比例4.		
[0146]	组分		量(g)
[0147]	1a	Aroset 1450 Z 40	20.00
[0148]	1b	Aroset 1450 Z 40*	20.00
[0149]	*无内交联剂		
[0150]	2	CN 925	12.10
[0151]	3	Irgacure 784	0.22
[0152]	4	Irganox	0.03。
[0153]	对比例5.		
[0154]	组分		量(g)
[0155]	1a	Aroset 1450 Z 40	0.00
[0156]	1b	Aroset 1450 Z 40*	37.60
[0157]	*无内交联剂		
[0158]	2	CN925	5.40
[0159]	3	Irgacure 784	0.51

[0160] 4 Irganox 0.03。

[0161] 实施例6。

[0162] 在剥离和剪切试验的准备中,在总共5个样品中,向由如下构成的母料中:

[0163]	组分	量(w/w %)
--------	----	----------

[0164]	1	GMS 1753u	73.6
--------	---	-----------	------

[0165]	2	CN925	20.8
--------	---	-------	------

[0166]	3	Irgacure 784	0.41
--------	---	--------------	------

[0167]	4	Irganox 1010	0.05
--------	---	--------------	------

[0168]	5	甲醇	5.1
--------	---	----	-----

[0169] 加入聚(三聚氰胺-共-甲醛),甲基化溶液(6)至0、0.31、0.48、0.62和0.77重量%的最终浓度。结果制表在表3和4中并图解在图4和5中。

[0170] 实施例7。

[0171] 在剥离和剪切试验的准备中,在总共6个样品中,向由如下构成的母料中:

[0172]	组分	量(w/w %)
--------	----	----------

[0173]	1	Aroset 1910-TH-52	62.4
--------	---	-------------------	------

[0174]	2	Ebecryl 870	22.8
--------	---	-------------	------

[0175]	3	Irgacure 784	0.4
--------	---	--------------	-----

[0176]	4	Irganox 1010	0.1
--------	---	--------------	-----

[0177]	5	异丙醇	14.2
--------	---	-----	------

[0178] 加入乙酰丙酮化铝(6)至0、0.035、0.061、0.11、0.21和0.77重量%的最终浓度。结果制表在表5和6中并图解在图6和7中。

[0179] 实施例8。

[0180] 在剥离和剪切试验的准备中,在总共6个样品中,向由如下构成的母料中:

[0181]	组分	量(w/w %)
--------	----	----------

[0182]	1	Polytex SP8002	75.2
--------	---	----------------	------

[0183]	2	CN925	23.5
--------	---	-------	------

[0184]	3	Irgacure 784	1.2
--------	---	--------------	-----

[0185]	4	Irganox 1010	0.1
--------	---	--------------	-----

[0186]	5	无	0
--------	---	---	---

[0187] 加入甲苯2,4-二异氰酸酯(6)至0、0.016、0.025、0.039、0.054和0.097重量%的最终浓度。结果制表在表7和8中并图解在图8和9中。

[0188]

表 1 - 供应商表		
组分	描述	公司
Aroset 1450 Z 40	热固性丙烯酸溶液聚合物, 干含量 40%	Ashland Inc.
CN 925	脂族氨基甲酸乙酯四丙烯酸酯	Sartomer Co., Inc. (Cray Valley SA)
Omnilane P9200Z	三官能聚酯丙烯酸酯	IGM resins B.V. Netherlands
Irgacure 784	双(, η , 5-环戊二烯基)-双(2,6-二氟-3-[吡咯-1-基]-苯基)钛	Ciba Specialty Chemicals
Irganox 1010	季戊四醇四(3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯)	Ciba Specialty Chemicals
Hostaphane RNK 2600	23 my 聚酯膜	Mitsubishi Polyester Film

[0189]

SP 8002	丙烯酸粘合剂干含量 45%	Avery Dennison
Aroset 1910-TH-52	根据 MSDS 含 0.1-0.5% 戊二酮铝作为交联剂的丙烯酸粘合剂, 干含量 52%	Ashland Inc
GMS 1753u	丙烯酸粘合剂干含量 42%	
聚(三聚氰胺-共-甲醛), 甲基化[或聚六甲氧基甲基三聚氰胺]在 1-丁醇中的 84wt.% 溶液	交联剂	Sigma-Aldrich
乙酰丙酮化铝, ReagentPlus, 99%	交联剂	Sigma-Aldrich
甲苯 2,4-二异氰酸酯, 95%	交联剂	Sigma-Aldrich
Ebecryl 870	聚酯丙烯酸酯	Cytec
Hostaphane RNK 2600	50 my 聚酯膜	Mitsubishi Polyester Film

[0190] 制备细节

[0191] 将各实施例中的所有组分加载到可密封玻璃罐中并使用磁搅拌器在红光条件下经大约 60 分钟混合成均匀溶液。所得粘合剂溶液随后使用涂铺器涂铺到离型衬纸上至大约 60 微米的涂层厚度并在室温下晾干 10 分钟。

[0192] 该粘合剂涂层随后在通风风扇辅助炉中在 110℃ 下进一步干燥另外 10 分钟。在干燥后, 该粘合剂涂层的厚度为大约 30 微米。

[0193] 最后, 为了剥离研究, 将 23 μ m Hostaphane RNK 2600 (聚酯) 膜转移到粘合剂的暴露面上以准备用于剥离研究。对于动态剪切试验, 使用 50 μ m RNK 2600 (聚酯) 膜; 更厚的膜

是防止试验过程中的膜膨胀所必须的。使用Irgacure 784的所有程序在红光条件下进行。

[0194] 剥离力测量

[0195] 根据FINAT试验方法FTM1使用LLOYD试验台(L2000R)在20分钟停留时间后测定剥离强度,例外是使用高密度聚乙烯(HDPE)板作为基底并使用100mm/min的剥离速率以收集在一次剥离力测量的时帧内的所有必要数据。

[0196] 动态剪切强度测量

[0197] 根据Finat试验方法(Finat技术手册第6版2001) FTM18利用如上相同的仪器获得动态剪切强度。

[0198] 通过使粘合剂膜(粘贴到HDPE板上)暴露在来自广谱500W卤素灯的具有大约12000勒克斯的光强度的透过PET载体膜背衬的光下,实现粘合剂转换。应该指出,用适用于消费者的光源(具有可根据光引发剂调节的光谱的LEDs)可实现的转换时间小于用上文提到的广谱灯获得的值。但是,在这些试验中使用根据光引发剂调节的光源导致难以获得用于比较的转换时间的准确测量,因为转换时间都已非常短。作为照射起始时间与在大约1分钟的连续剥离强度试验(即在照射的同时剥离粘合剂一段时间)过程中发生粘着性的基本瞬时损失时的时间之间的时间测量不同涂层的转换时间。四次测量剥离强度和转换时间并计算转换时间和剥离强度(转换之前和之后)的平均值。

[0199] 粘合剂转换

[0200] 下表2中引为%-转换的结果是指如下计算的曝光后的剥离强度降低百分比:

[0201] $(1-P1/P2)*100=\%$ -转换

[0202] 其中P1是曝光后的剥离强度,P2是初始剥离强度。

[0203] 在下几页中,提供剥离强度试验结果和动态剪切强度试验结果的表。

[0204] 表2是实施例1至3和对比例4和5的剥离强度试验的结果的表。

[0205] 表3是根据实施例6用不同比例的交联剂配制的各种可转换PSA的剥离强度试验的结果的表,在转换之前和之后测量剥离力。结果也图解在图4中。

[0206] 表4是根据实施例6用它们的不同比例的交联剂配制的可转换PSA的动态剪切力试验的结果的表。结果也图解在图5中。

[0207] 表5是根据实施例7用不同比例的交联剂配制的各种可转换PSA的剥离强度试验的结果的表,在转换之前和之后测量剥离力。结果也图解在图6中。

[0208] 表6是根据实施例7用它们的不同比例的交联剂配制的可转换PSA的动态剪切力试验的结果的表。结果也图解在图7中。

[0209] 表7是根据实施例8用不同比例的交联剂配制的各种可转换PSA的剥离强度试验的结果的表,在转换之前和之后测量剥离力。结果也图解在图8中。

[0210] 表8是根据实施例8用它们的不同比例的交联剂配制的可转换PSA的动态剪切力试验的结果的表。结果也图解在图9中。

[0211] 表9是由具有它们的不同比例的交联剂的实施例6至8的PSA的剪切和剥离试验获得的平均值的汇总表。

[0212]

表 2 - 剥离强度试验结果					
实施例号	转换前的剥离力 (N/25 mm)	转换前的剪切值 (minutes)	转换后的剥离力(N/25 mm)	转换时间 (秒)	%-转换破坏模式
1	2.04	>2000	0.11	3.75	94.60 CP
2	3.36	275	0.17	2.50	94.93 CP
3	3.7	125	0.45	5.70	87.84 CP
4	5.0	75	0.2	3.05	96.00 PCF
5	15.5	16	0.45	2.15	97.10 CF

破坏模式的要点

- CP = 清洁板，即在试验板上没有留下残留物
- PCF = 部分内聚破坏，即在试验板上留下一些粘合剂
- CF = 内聚破坏

[0213]

表 3 - 对实施例 6 的剥离力试验的结果														
交联剂 (湿 w/w %)	转换前的剥离力(N/25 mm)					破坏模式	转换后的剥离力(N/25 mm)					转换时间(s)		
	S 1	S 2	S 3	S 4	平均		S 1	S 2	S 3	S 4	平均	S 1	S 2	S 3
	S 4	平均	S 1	S 2	S 3	平均	S 1	S 2	S 3	S 4	平均	S 1	S 2	S 3
0.00	6.1	7.6	7.0	7.4	7.02	PCF	0.11	0.11	0.11	0.12	0.11	3.0	3.0	3.0
0.14	5.9	5.3	3.6	3.4	4.52	CP	0.23	0.13	0.17	0.16	0.17	3.3	3.3	3.0
0.31	3.3	3.5	4.2	n/a	3.69	CP	0.18	0.15	0.12	0.37	0.15	3.0	3.0	3.0
0.47	2.8	2.9	3.3	2.9	2.97	CP	0.19	0.16	0.17	0.20	0.18	3.0	3.0	2.8
0.62	1.9	2.1	2.3	2.5	2.19	CP	0.12	0.15	0.13	0.10	0.13	3.3	3.0	3.0
0.77	1.3	1.3	1.8	1.7	1.54	CP	0.15	0.13	0.12	0.16	0.14	3.0	3.0	3.0

表 5 - 对实施例 7 的剥离力试验的结果														
交联剂 (湿 w/w %)	转换前的剥离力(N/25 mm)					破坏模式	转换后的剥离力 (N/25 mm)					转换时间 (s)		
	S 1	S 2	S 3	S 4	平均		S 1	S 2	S 3	S 4	平均	S 1	S 2	S 3
	S 4	平均	S 1	S 2	S 3	平均	S 1	S 2	S 3	S 4	平均	S 1	S 2	S 3
0.00	7.3	6.1	7.5	6.7	6.97	CP	0.15	0.10	0.18	0.21	0.16	4.2	4.0	3.9
0.035	6.8	6.0	6.5	5.9	6.43	CP	0.17	0.20	0.25	0.20	0.21	4.0	4.0	4.0
0.061	6.5	7.1	5.9	5.0	6.50	CP	0.25	0.39	0.30	0.25	0.30	4.0	4.3	4.3
0.114	3.7	3.0	2.9	3.3	3.17	CP	0.21	0.20	0.19	0.18	0.20	4.5	4.0	3.8
0.212	1.9	2.1	2.3	2.3	2.11	CP	0.15	0.20	0.14	0.19	0.17	4.5	4.0	4.5
0.387	0.9	1.2	1.2		1.10	CP	0.21	0.17	0.16		0.18	5.5	5.0	4.8

表 7 - 对实施例 8 的剥离力试验的结果

表 7 - 对实施例 8 的剥离力试验的结果																		
交联剂 (湿 w/w %)	转换前的剥离力 (N/25 mm)				破坏 模式	转换后的剥离力 (N/25 mm)				转换时间(s)				% 转 换	涂布 重量 (g/m ²)			
	S 1	S 2	S 3	S 4		平均	S 1	S 2	S 3	S 4	平均	S 1	S 2			S 3	S 4	
																		平均
0.00	7.9	6.3	6.2	6.2	6.65	CF	0.60	0.95	0.33	0.43	0.58	15.2	14.0	10.5	12.4	13.0	91.3	34
0.016	12.0	12.9	(4.4 CP)	11.5 (6.5 CP)	12.13	CF	0.88	0.63	0.41	0.67	0.65	12.0	11.3	12.5	11.5	11.8	88.1	29
0.025	3.0	3.4	6.0	5.3	4.43	CP	0.50	0.46	0.65	0.39	0.50	13.0	14.0	13.0	12.5	13.1	88.7	35
0.039	2.9	4.1	3.7	3.5	3.55	CP	0.53	0.41	0.60	0.60	0.54	13.0	13.0	12.3	13.0	12.8	84.9	36
0.054	1.6	1.7	1.3	1.4	1.51	CP	0.50	0.37	0.40	0.38	0.41	14.5	15.0	15.0	15.5	15.0	72.7	34
0.097	1.0	0.9	1.0	1.0	0.96	CP	0.50	0.39	0.36	0.39	0.41	15.8	15.0	15.0	15.0	15.2	57.4	35

[0214]

表 4 -对实施例 6 的动态剪切力试验的结果							
交联剂(湿 w/w %)	动态剪切力 (N/161 mm ²)					破坏	涂布重量 (g/m ²)
	S 1	S 2	S 3	S 4	平均		
0.000	4.91	4.82	4.82	4.96	4.88	CF	39
0.137	21.2	22.1	21.7	21.5	21.6	CF	36
0.311	31.2	34.3	33.7	32.9	33.0	CF	37
0.474	53.5	56.3	55.4	57.6	55.7	PCF	36
0.623	61.1	63.5	64.7	60.3	62.4	PCF	34
0.770	60.5	58.9	60.4	60.0	60.0	PCF	37

[0215]

表 6 -对实施例 7 的动态剪切力试验的结果							
交联剂(湿 w/w %)	动态剪切力 (N/161 mm ²)					破坏	涂布重量 (g/m ²)
	S 1	S 2	S 3	S 4	平均		
0.000	38.8	39.5	39.6	35.5	38.3	CF	29
0.035	47.8	45.1	47.8	44.7	46.4	CF	31
0.061	53.0	52.7	50.4	45.9	50.5	PCF	34
0.114	49.2	55.9	55.0	55.0	53.8	CP	31
0.212	45.6	44.6	43.5	44.9	44.6	CP	29
0.387	45.3	38.8	37.7	37.6	39.8	CP	33

[0216]

表 8 -对实施例 8 的动态剪切力试验的结果							
交联剂(湿 w/w %)	动态剪切力 (N/161 mm ²)					破坏	涂布重量 (g/m ²)
	S 1	S 2	S 3	S 4	平均		
0.000	7.2	2.2	2.2	2.1	2.2	CF	34
0.016	15.8	15.8	16.5	15.1	15.8	CF	29
0.025	18.9	19.3	19.8	18.5	19.2	CF	35
0.039	32.4	35.5	35.6	35.7	35.6	CP	36
0.054	30.0	22.5	29.5	31.1	27.7	CP	34
0.097	34.0	31.4	38.5	35.2	35.1	CP	35

[0217]

表 9 - 由对实施例 6 至 8 的剪切和剥离试验获得的平均值的汇总表							
实施例号	交联剂 (%)	动态剪切力 (N/161 mm ²)	动态剪切破坏模式	转换前的剥离力 (N/25 mm)	转换后的剥离力 (N/25 mm)	转换时间 (秒)	剥离破坏模式
6	0.00	4.88	CF	7.0	0.11	3.0	PCF
	0.14	21.6	CF	4.5	0.17	3.2	CP
	0.31	33.0	CF	3.7	0.15	3.0	CP
	0.47	55.7	PCF	3.0	0.18	2.9	CP
	0.62	62.4	PCF	2.2	0.13	3.1	CP
	0.77	60.0	PCF	1.5	0.14	3.0	CP
7	0.00	38.3	CF	7.0	0.16	4.0	CP
	0.04	46.4	CF	6.4	0.21	4.1	CP
	0.06	50.5	PCF	6.5	0.30	4.2	CP
	0.11	53.8	CP	3.2	0.20	4.1	CP
	0.21	44.6	CP	2.1	0.17	4.3	CP
	0.39	39.8	CP	1.1	0.18	5.1	CP
8	0.000	2.16	CF	6.7	0.58	13.0	CF
	0.016	15.8	CF	5.5	0.65	11.8	PCF
	0.025	19.1	CF	4.4	0.50	13.1	CP
	0.039	34.8	CP	3.6	0.54	12.8	CP
	0.054	28.3	CP	1.5	0.41	15.0	CP
	0.097	34.8	CP	1.0	0.42	15.0	CP

[0218] 实施例6 粘合剂

[0219] 参照图4,随着交联剂的量提高,剥离力降低,这是因为交联使粘合剂更硬并较难

流动和润湿其粘贴至的表面。同时,转换的剥离力值保持几乎独立于内交联剂的浓度。这归因于在转换过程中发生的分子间交联完全压倒用于控制粘着-剪切平衡的分子内交联的作用。

[0220] 与此相反,如图5中所示,随着内交联剂的浓度提高至一定点,动态剪切力提高,此后其下降。通过经聚合物链的交联改进内聚强度解释一开始时的提高。结果,其需要提高的剪切该粘合剂的力的量。但是,剪切力的这种提高达到最大值。如果粘着链中的最弱点不再是内聚强度而是改变成粘合强度,破坏模式从内聚破坏(CF)变成所谓的“清洁板”(CP),其中在试验板上没有留下残留粘合剂。此点后发生下降,因为较高交联使得粘合剂较难流动和较难润湿试验表面,由此降低粘合力。在此观察到的一些降低可能可归因于拉伸该粘合剂上的膜。膜拉伸趋势也是在动态剪切试验过程中使用的膜比用于剥离试验的更膜厚的原因。在动态剪切力图中不包括转换值的原因在于,至少在低浓度交联剂下,在这种情况下PSA获益于当首次施加到表面上时的良好润湿和流动性质并获益于转换其后的极高剪切强度,这通常造成载体膜破裂。这种现象可用于其中产品没有暴露在任何显著剥离力下但高剪切强度和/或无残留物的移除非常重要的许多用途。

[0221] 实施例7 粘合剂

[0222] 参照图6和7,实施例7的剥离力和剪切力各自的图基本遵循与实施例6中相同的模式,只是在交联剂的勘测浓度范围的中部出现剪切力的最大值。

[0223] 实施例8 粘合剂

[0224] 现在参照图8和9,各种实施例8的粘合剂的剥离力和剪切力的图模仿之前描述的实施例,只是在未转换状态下的剥离力最大值存在于0.016%交联剂浓度附近的某处。实际上,如从表7中在0.016湿w/w%交联剂下的剥离力值线段看出,CF和CP之间的平衡在此浓度下如此微妙(delicate),以致一些样品表现出CF而另一些表现出CP或甚至在剥离过程中在CF和CP之间变化。剥离力曲线中的最大值的原因反映之前提到的动态剪切力值中存在的最大值。当破坏从CF变成CP时,从试验表面除去粘合剂所需的力降低。该降低在此比在剪切力曲线中更急剧的原因最可能归因于在剥离试验过程中在CF下迫使粘合剂流动和分裂造成的能量损失远高于在剪切试验过程中,因为它们以不同速率进行,即分别100和5 mm/min。剥离力值也是平均值,而剪切力值是剪切力曲线的最大值。

[0225] 要指出,在一些用途中,在转换后仅留下小的粘合剂残留物的部分内聚破坏是可接受的。

[0226] 可用在用于处理慢性创伤或永久造口(其反复需要敷料且其中,如果使用不可转换粘合剂,皮肤创伤会严重)的医用敷料中的粘合剂组合物是在未转换状态下表现出强粘合的粘合剂。在转换后,该粘合剂应具有显著降低的剥离力。使用这种粘合剂的医用敷料可以在转换后容易地除去而不会造成患者或受损的脆弱皮肤的不适。

[0227] 适用于极敏感材料,例如精密生产线作业的粘合剂是具有足以在生产工艺中的某些步骤中将部件可靠定位在生产线上的初始粘着力粘合剂。可以在这种低粘着力下除去遮光层而不破坏该部件。在转换后,剥离力应降至几乎可忽略不计的值,以便容易地从生产线上移除加工过的部件。

[0228] 本发明不限于用在粘性敷料中。技术用途的实例包括:可移除标签;用于易碎或敏感部件的运输和搬运;生产线用途,其中粘贴到可转换PSA胶带上的一个或多个元件可安装

到结构中 - 随后在照射后容易移除该胶带。另一些实例是车辆标签、店铺地板标记、墙纸和用于海报和/或通知的粘性固定件。

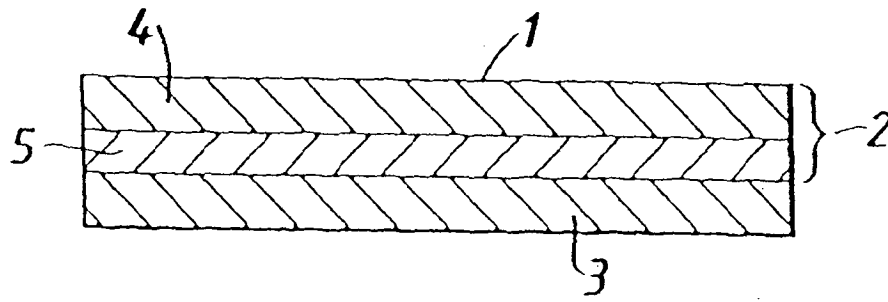


图 1

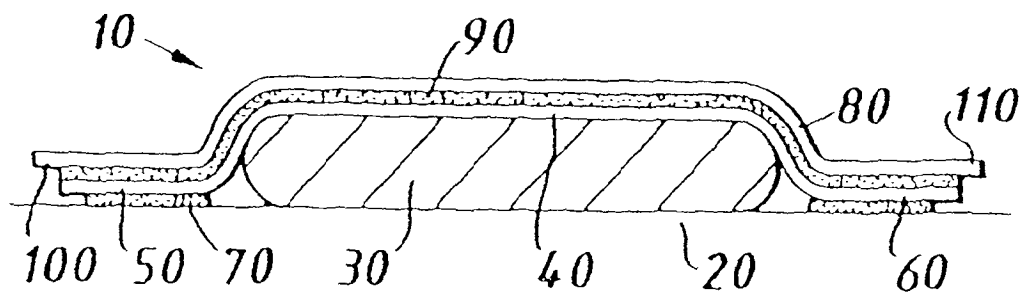


图 2

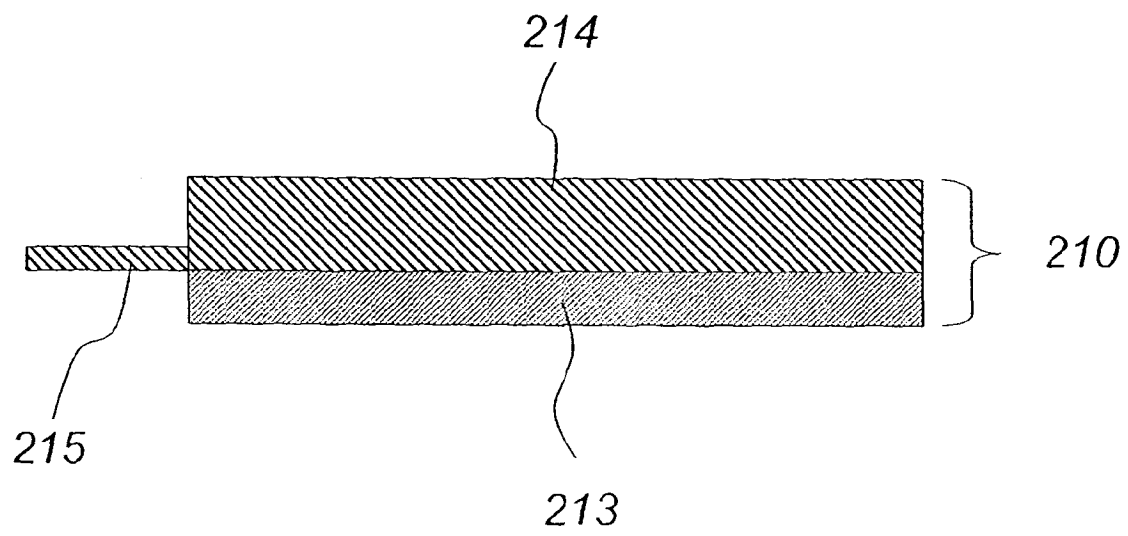


图 3

实施例6

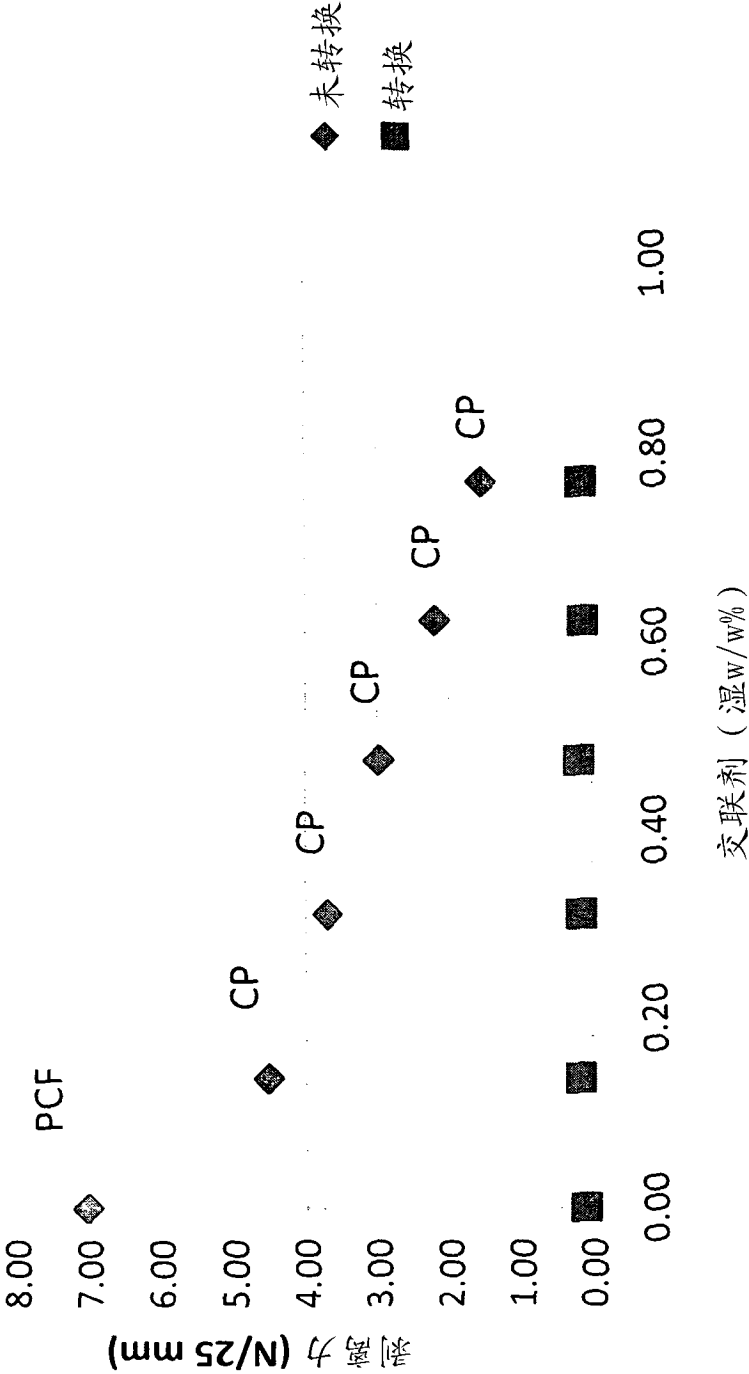


图 4

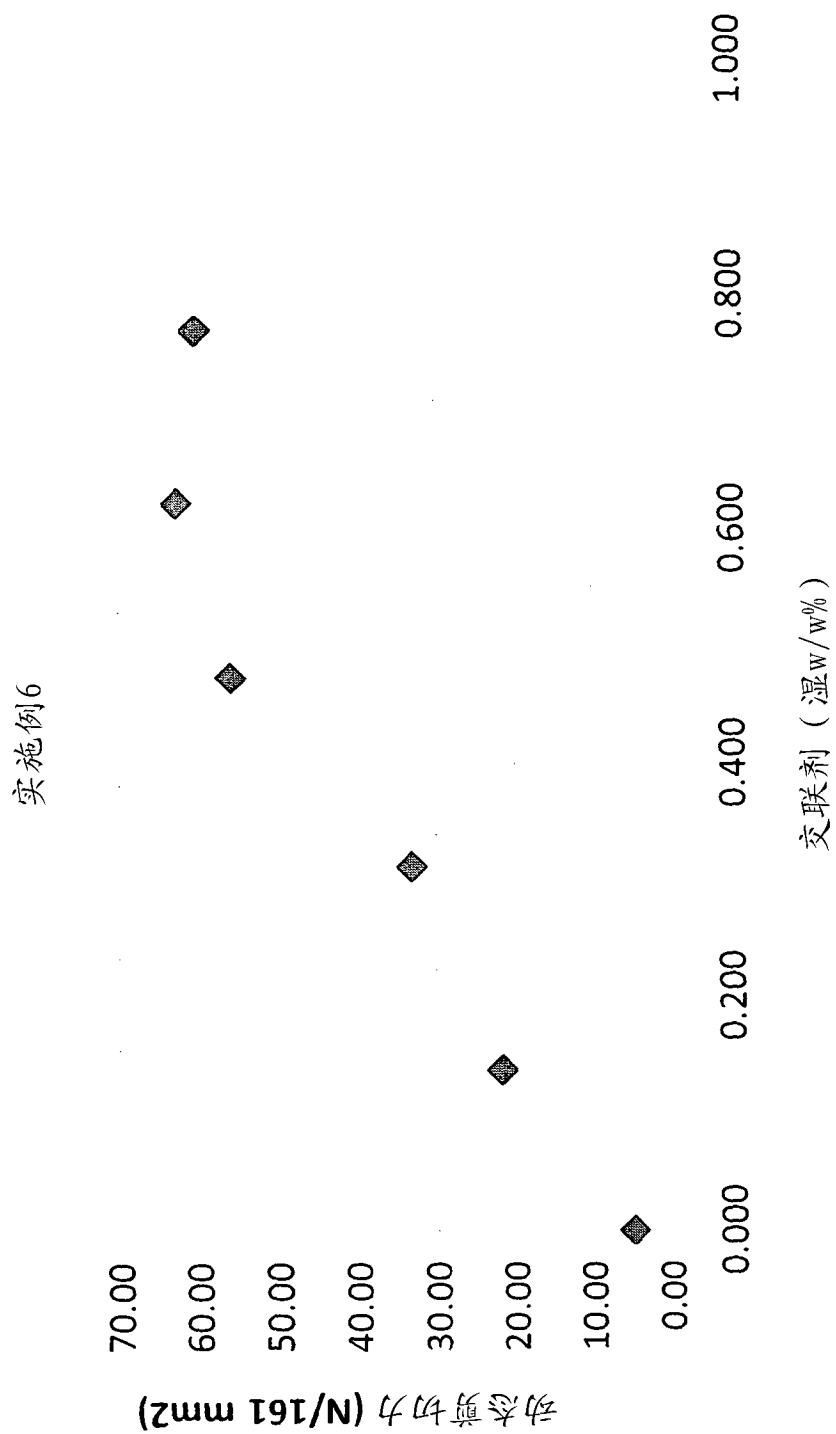


图 5

实施例7

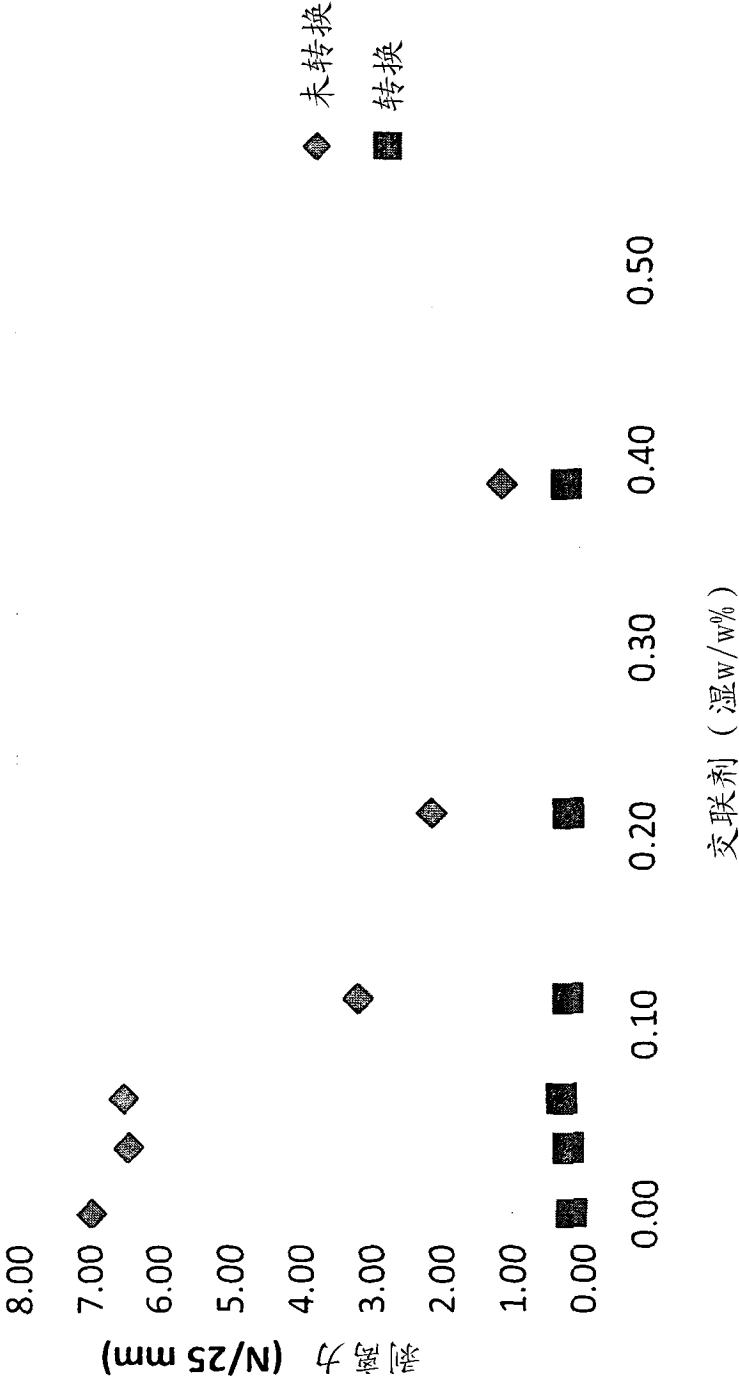


图 6

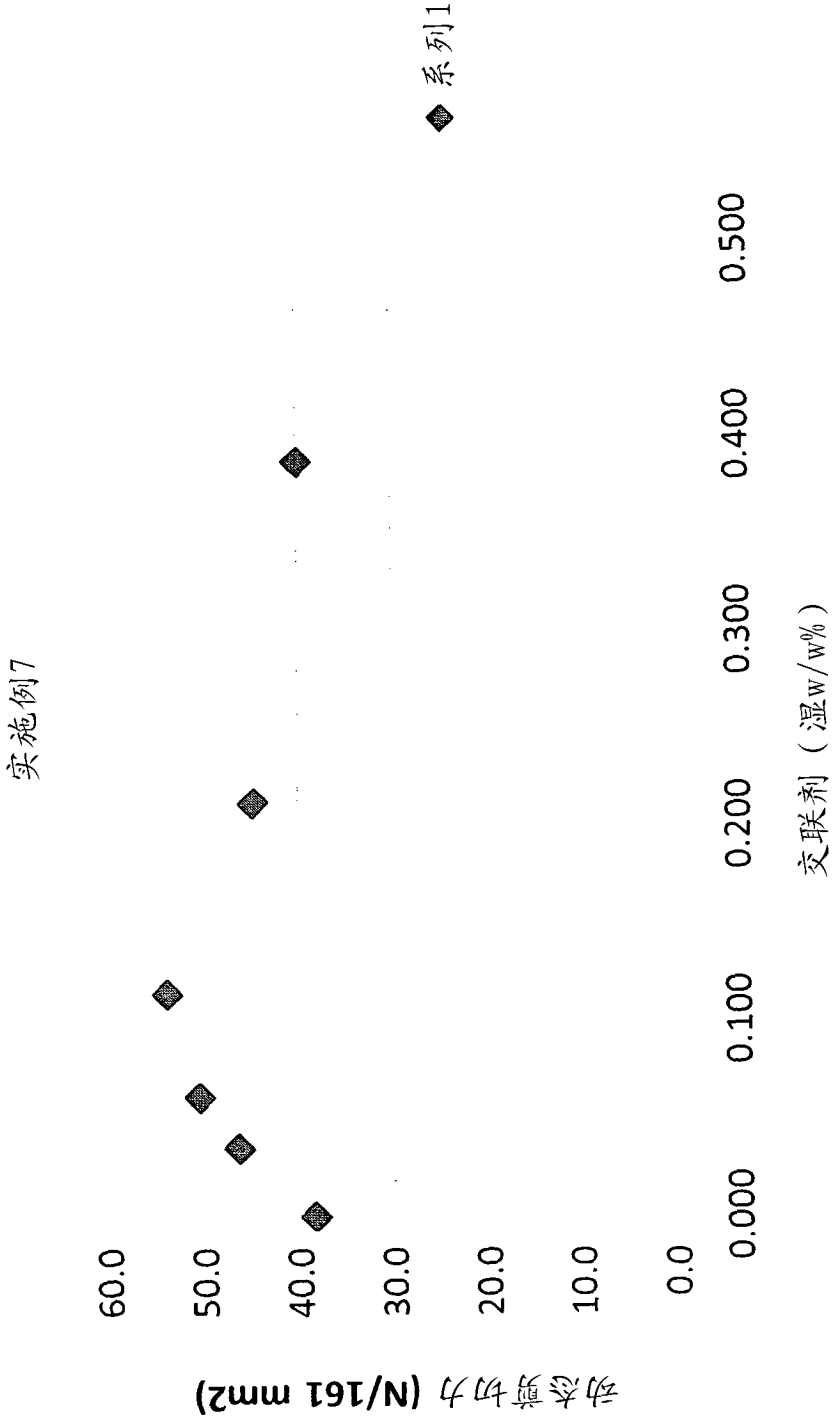


图 7

实施例8

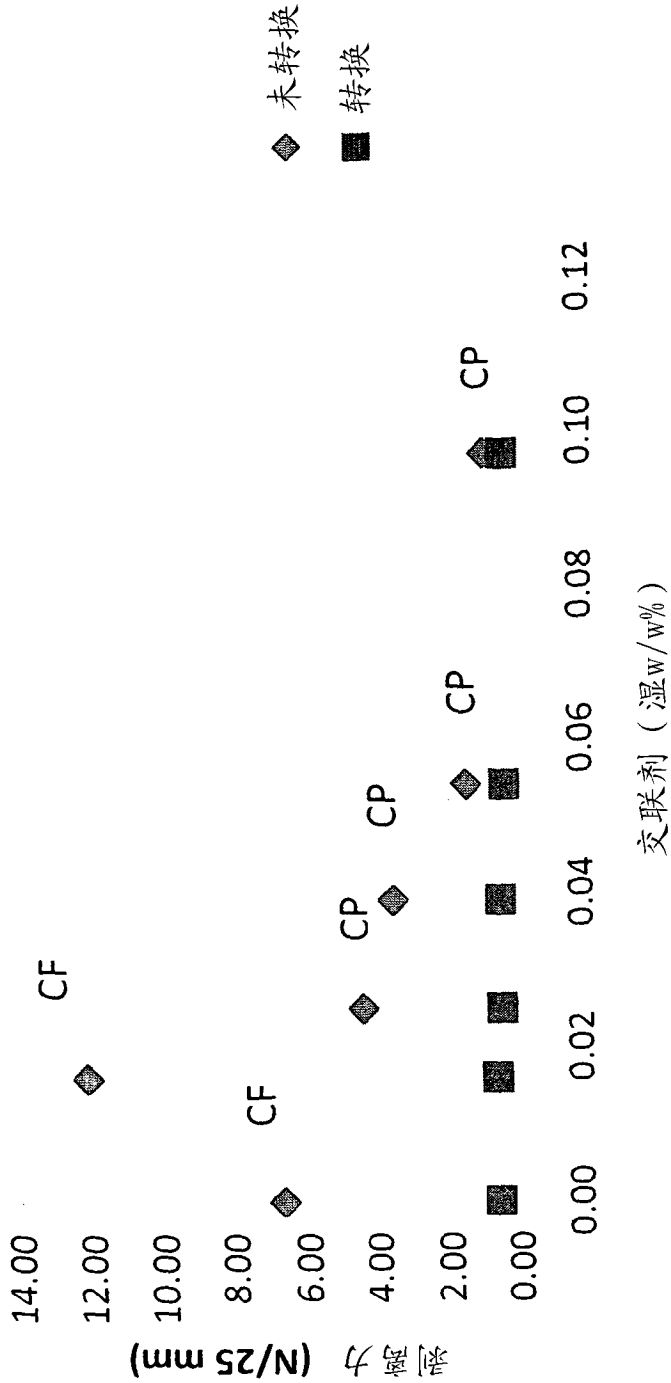


图 8

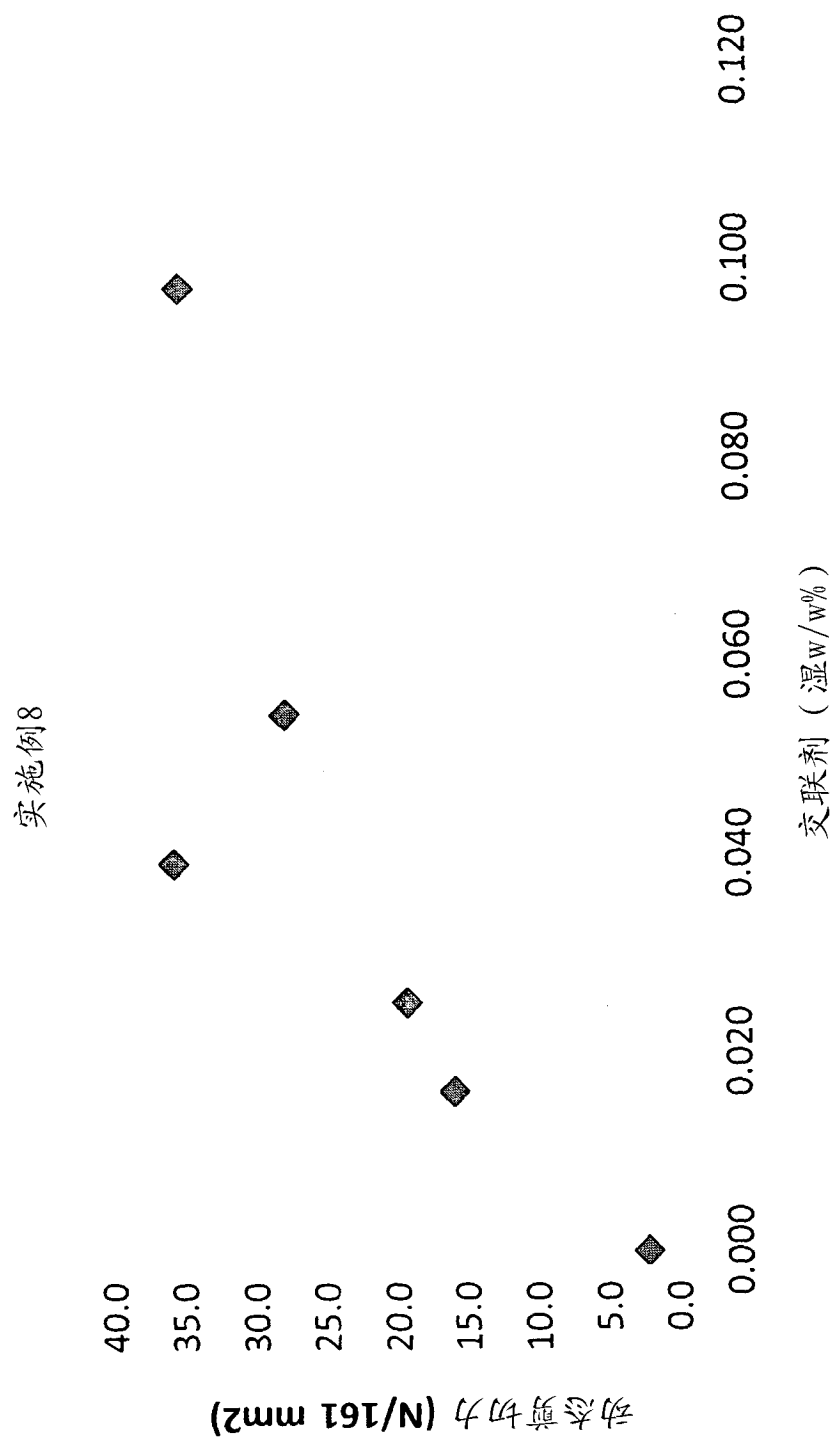


图 9