



## (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107530471 A

(43)申请公布日 2018.01.02

(21)申请号 201680022717.3

(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

(22)申请日 2016.04.28

代理人 谭玮

(30)优先权数据

PA201570255 2015.04.30 DK

PCT/DK2015/050305 2015.10.08 DK

PA201670225 2016.04.13 DK

(51)Int.Cl.

A61L 24/00(2006.01)

A61L 24/04(2006.01)

C09J 183/04(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.10.19

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/DK2016/050109 2016.04.28

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/173600 EN 2016.11.03

(71)申请人 科洛普拉斯特公司

地址 丹麦胡姆勒拜克

(72)发明人 B·宾戈尔 K·汉森

权利要求书4页 说明书32页

(54)发明名称

粘合剂组合物

(57)摘要

本文披露了可湿气固化的粘合剂组合物、其制备和用途。这些可湿气固化的粘合剂组合物包括一种或多种反应性聚合物,例如反应性硅酮聚合物,一种或多种粘合剂组分,例如一种或多种硅酮压敏聚合物(PSA),交联剂和催化剂。典型地,该一种或多种反应性硅酮聚合物是具有与该一种或多种聚合物相关联的至少两个羟基官能团的羟基封端的聚二甲基硅氧烷(PDMS)。

1. 一种粘合剂组合物, 包含:

反应性组分, 其中该反应性组分包含反应性硅酮聚合物或反应性硅酮聚合物的混合物;

粘合剂组分, 其中该粘合剂组分包含压敏硅酮粘合剂或压敏硅酮粘合剂的混合物;

交联剂;

和催化剂。

2. 如权利要求1所述的粘合剂组合物, 其中该反应性硅酮聚合物或反应性硅酮聚合物的混合物包含式(I)的聚硅氧烷:

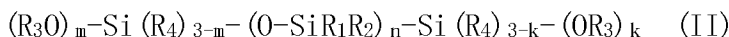


其中X和Y是OH;

其中R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>独立地是相同或不同的并且选自下组, 该组由以下各项组成: C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基、在一个或多个碳上被一个或多个卤素原子取代的C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基、在一个或多个碳上被氰基(-CN)基团取代的C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>烷基、苯基、以及在一个或多个碳上被卤素原子或氰基基团取代的苯基; 并且

其中n是从1至10,000的数。

3. 根据前述权利要求中任一项所述的粘合剂组合物, 其中该反应性硅酮聚合物或反应性硅酮聚合物的混合物包含式(II)的聚硅氧烷:



其中k和m独立地是从0至3的整数, 前提是k+m>0;

其中R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>和R<sub>4</sub>独立地是相同或不同的并且选自下组, 该组由以下各项组成: C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基、在一个或多个碳上被一个或多个卤素原子取代的C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基、在一个或多个碳上被氰基(-CN)基团取代的C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>烷基、苯基、以及在一个或多个碳上被卤素原子或氰基基团取代的苯基;

其中R<sub>3</sub>是C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基; 并且

其中n是从1至10,000的数。

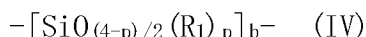
4. 根据前述权利要求中任一项所述的粘合剂组合物, 其中该反应性硅酮聚合物或反应性硅酮聚合物的混合物包含式(III)的聚硅氧烷:



其中W选自由-Si(R<sub>1</sub>)<sub>2</sub>OH和-Si(R'')<sub>2</sub>-(D)<sub>d</sub>-R'''-SiR''<sub>k</sub>(OR<sub>5</sub>)<sub>3-k</sub>组成的组, 其中D是-R'''-Si(R'')<sub>2</sub>-O<sub>r</sub>-Si(R'')<sub>2</sub>-并且R''选自由C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基、乙烯基、苯基和氟化C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基组成的组, R''是二价烃基, r是在1与6之间的整数, 并且d是0或从1至100的整数, R<sub>5</sub>是C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基或烷氧基, 并且k是0、1或2;

其中Z是线性有机或聚硅氧烷聚合物主链。

5. 如权利要求4所述的粘合剂组合物, 其中Z是式(IV)的聚硅氧烷:



其中b是从50至5,000的整数, p平均是1.9-2.0, 并且R<sub>1</sub>选自下组, 该组由以下各项组成: C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基、在一个或多个碳上被一个或多个卤素原子取代的C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基、在一个或多个碳上被氰基(-CN)基团取代的C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>烷基、苯基、以及在一个或多个碳上被卤素原子或氰基基团取代的苯基。

6. 如权利要求3至5中任一项所述的粘合剂组合物,其中R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>和R<sub>4</sub>是相同或不同的并且选自自由具有从1至4个碳原子的一价烷基组成的组。

7. 如权利要求6所述的粘合剂组合物,其中R<sub>1</sub>和/或R<sub>2</sub>和/或R<sub>4</sub>是甲基。

8. 根据前述权利要求中任一项所述的粘合剂组合物,其中该反应性硅酮聚合物或反应性硅酮聚合物的混合物的粘度在25℃下是从5至500,000cSt。

9. 如权利要求8所述的粘合剂组合物,其中该反应性硅酮聚合物或反应性硅酮聚合物的混合物的粘度是从1,000至100,000cSt。

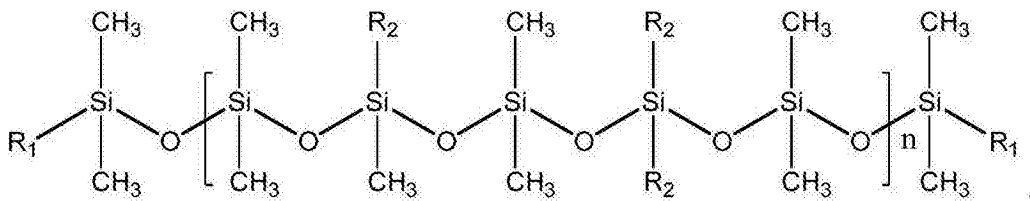
10. 根据前述权利要求中任一项所述的粘合剂组合物,其中该粘合剂组分的压敏硅酮粘合剂是缩聚的有机聚硅氧烷树脂,其是硅烷醇封端的有机聚硅氧烷和含有至少一个RSiO<sub>3/2</sub>或SiO<sub>4/2</sub>硅烷氧基单元的硅酸盐有机聚硅氧烷树脂在碱存在下的一种或多种反应产物以提供该缩聚的有机聚硅氧烷树脂。

11. 如权利要求10所述的粘合剂组合物,其中该硅酸盐树脂是MQ型硅酸盐树脂。

12. 如权利要求11所述的粘合剂组合物,其中该MQ树脂包含被包含R<sub>3</sub>SiO的M单元的壳包围的包含SiO<sub>4/2</sub>的三维Q单元的芯,并且任选地,在该树脂中一个或多个R可以是OH或H。

13. 如权利要求12所述的粘合剂组合物,其中至少一个R是甲基。

14. 如权利要求10所述的粘合剂组合物,其中该硅烷醇封端的有机聚硅氧烷包括以下结构



其中R<sub>1</sub>是OH;

R<sub>2</sub>是甲基、苯基、或乙烯基;并且

n是从1至500。

15. 如权利要求14所述的粘合剂组合物,其中R<sub>2</sub>是甲基。

16. 如权利要求10所述的粘合剂组合物,其中该硅酸盐有机聚硅氧烷树脂包含包括式[RSiO<sub>3/2</sub>]<sub>n</sub>的倍半硅氧烷,其中每个R独立地是H、烷基、芳基、反应性官能团或烷氧基,并且n是4至18。

17. 如权利要求16所述的粘合剂组合物,其中当n等于6、8、10或12时,一个R是反应性官能团。

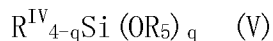
18. 如权利要求17所述的粘合剂组合物,其中该反应性官能团是卤代二烷基甲硅烷基、二卤代烷基甲硅烷基、三卤代烷基甲硅烷基、乙烯基、硅烷基、环烷基氢氧化物、烷基氢氧化物、环烷基二氢氧化物、环氧基、或烷基封端的环氧基。

19. 如权利要求10所述的粘合剂组合物,其中该硅酸盐有机聚硅氧烷树脂的M<sub>w</sub>具有1000至10,000kDa的范围。

20. 根据前述权利要求中任一项所述的粘合剂组合物,其中该粘合剂组分的压敏硅酮粘合剂选自下组,该组由以下各项组成:Dow**Corning**® 7-4400粘合剂、Dow**Corning**® 7-4500粘合剂、Dow**Corning**® 7-4600粘合剂、Dow**Corning**® 7-4560。

21. 根据前述权利要求中任一项所述的粘合剂组合物,其中该交联剂包含至少两个可水解基团并且选自下组,该组由以下各项组成:硅酮、有机聚合物、单硅烷分子和二硅烷分子。

22. 根据前述权利要求中任一项所述的粘合剂组合物,其中该交联剂是式(V)的单硅烷:

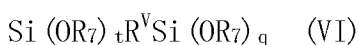


其中 $R^{IV}$ 是选自由直链烷基、支链烷基、烯丙基、苯基、取代的苯基、乙酰氧基和脞组成的组的有机基团;

其中 $R_5$ 选自下组,该组由以下各项组成:氢、甲基和乙基;并且

其中 $q$ 是0或从1至4的整数。

23. 根据前述权利要求中任一项所述的粘合剂组合物,其中该交联剂是式(VI)的二硅烷:



其中 $t$ 和 $q$ 独立地是从1至3的整数;

其中 $R^V$ 是有机或聚硅氧烷基部分;并且

其中 $R_7$ 选自下组,该组由以下各项组成:氢、甲基和乙基。

24. 根据前述权利要求中任一项所述的粘合剂组合物,其中该交联剂选自下组,该组由以下各项组成:甲基三(甲氧基)硅烷(MTM)、乙烯基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、异丁基三甲氧基硅烷(iBTM)、乙基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、脞基硅烷、乙酰氧基硅烷、丙酮脞硅烷和环氧硅烷。

25. 根据前述权利要求中任一项所述的粘合剂组合物,其中该催化剂是含金属的催化剂,该含金属的催化剂包含选自下组的金属,该组由以下各项组成:锡、铅、锑、铁、镉、钡、锰、锌、铬、钴、镍、铝、镓、锗、钛和锆。

26. 根据前述权利要求中任一项所述的粘合剂组合物,其中该催化剂是钛催化剂。

27. 根据前述权利要求中任一项所述的粘合剂组合物,进一步包含水状胶体,其中该水状胶体选自瓜尔胶、刺槐豆胶、果胶、马铃薯淀粉、藻酸盐、明胶、黄原胶或梧桐胶、纤维素衍生物、羧甲基纤维素的盐、羧甲基纤维素钠、甲基纤维素、羟丙基纤维素、羟乙基纤维素、淀粉乙醇酸钠、聚乙烯醇以及它们的混合物。

28. 根据前述权利要求中任一项所述的粘合剂组合物,进一步包含增塑剂。

29. 如权利要求28所述的粘合剂组合物,其中该增塑剂是聚二甲基硅氧烷油。

30. 根据前述权利要求中任一项所述的粘合剂组合物,进一步包含填料。

31. 如权利要求30所述的粘合剂组合物,其中该填料是碳酸钙、氧化镁、疏水性煅制的二氧化硅、或木质素。

32. 根据前述权利要求中任一项所述的粘合剂组合物,进一步包含增粘剂。

33. 如权利要求32所述的粘合剂组合物,其中该增粘剂是多萜树脂。

34. 根据前述权利要求中任一项所述的粘合剂组合物,进一步包含粘合促进剂。

35. 如权利要求34所述的粘合剂组合物,其中该粘合促进剂是3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、2-3(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、或甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷。

36. 根据前述权利要求中任一项所述的粘合剂组合物, 其中该粘合剂组合物是单组分可固化组合物。

37. 一种制备根据前述权利要求中任一项所述的可湿气固化的粘合剂组合物的方法, 该方法包括以下步骤:

组合一种或多种反应性硅酮聚合物、一种或多种压敏粘合剂、交联剂和催化剂以形成该可湿气固化的粘合剂组合物。

38. 如权利要求37所述的方法, 进一步包括将水状胶体、增塑剂、填料或增粘剂中的一种或多种与该可湿气固化的粘合剂组合物组合。

39. 一种将医疗装置可拆除地并且粘合地附接到皮肤表面的方法, 该方法包括以下步骤:

提供医疗装置, 该医疗装置包括如权利要求1-36中任一项所述的可湿气固化的粘合剂组合物;

将该可湿气固化的粘合剂施用到该皮肤表面;

将该可湿气固化的粘合剂暴露于湿气, 从而将该可湿气固化的粘合剂从液体状态转换到粘合状态。

40. 一种成套产品, 包括:

如权利要求1-36中任一项所述的可湿气固化的粘合剂组合物; 以及

将该可湿气固化的组合物施用到皮肤表面的说明书。

41. 根据权利要求40所述的成套产品, 其中该成套产品进一步包括与该成套产品相关联的医疗装置。

42. 根据权利要求41所述的成套产品, 其中该医疗装置是造口装置。

## 粘合剂组合物

### 发明内容

[0001] 本发明的实施例涉及可湿气固化的粘合剂组合物、其用途和制备这些组合物的方法。这些可湿气固化的粘合剂组合物包括一种或多种反应性聚合物，例如反应性硅酮聚合物，一种或多种粘合剂组分，例如一种或多种硅酮压敏聚合物 (PSA)，交联剂和催化剂。典型地，该一种或多种反应性硅酮聚合物是具有与该一种或多种聚合物相关联的至少两个羟基官能团的羟基封端的聚二甲基硅氧烷 (PDMS)。任选的添加剂包括例如一种或多种硅酮油、一种或多种吸收性材料、填料等。

### [0002] 详细说明

[0003] 使用造口器具的人们的主要关注之一是造口术粘合剂附接可能受损，从而导致造口术器具的泄漏或甚至完全分离。泄漏是有问题的，不仅因为它对造口装置使用者的生活质量有负面影响，而且因为它将导致皮肤问题。难以将粘合剂适当地附接至损伤的皮肤上，从而增加进一步泄漏和另外的皮肤损伤的风险。存在进一步降低造口装置的泄漏风险的需要。

[0004] 造口装置的设计中的一个主要挑战是装置必须附接至造口装置使用者的皮肤上。皮肤不是易于粘附的基材：它有非常大且高度不规则的表面，它通常潮湿、并且当造口术使用者到处乱动时使它伸展、弯曲和移动。此外，许多造口术使用者在人造口 (stoma) 周围的区域中具有瘢痕组织。

[0005] 单独观察，可以多种方式实现对皮肤的粘附。然而，在适于在造口装置中使用的粘合剂的设计中，应当考虑几个其他要求。造口术粘合剂应当优选能够应对从在造口术粘合剂下面的皮肤蒸发的湿气。造口术粘合剂应当能够粘到潮湿的表面上，诸如潮湿或汗湿的皮肤，并且在附接之后应当能够以某种方式减少湿气在皮肤表面处的积聚。皮肤表面处湿气的积聚可引起皮肤的浸渍，这是疼痛的并且使得适当的粘附更难以实现。同时，当然优选的是，湿气和/或来自收集袋内部的排泄物不损伤粘合剂或泄漏到造口术使用者皮肤的表面。

[0006] 除了附着至皮肤和处理湿气之外，造口术粘合剂应当还能够保持附接至皮肤，同时承载负载，即收集袋及其内容物。最后，造口术粘合剂应当能够从皮肤上移除，同时对皮肤造成尽可能小的损伤，并且不会分解和/或在皮肤上留下残余物。

[0007] 诸位发明人已提供一种粘合剂组合物，该粘合剂组合物能够通过在第一液体状态下具有低粘度并且可转换至具有足够的剥离力的第二粘附状态的组合防止泄漏。低粘度确保对使用者皮肤的快速且良好的粘附，并且足够的剥离力确保粘合剂在使用过程中保持牢固地附接并充当常规的压敏粘合剂。这些组合效果使得从例如附接有瞬干粘合剂组合物的造口装置泄漏的风险较低。

[0008] 在实施例中，粘合剂组合物适应于防止在使用后在移除粘合剂时和/或在使用过程中将粘合剂重新定位时对皮肤的损伤。对皮肤的损伤可以是剥离皮肤的形式，这意味着皮肤细胞与皮肤分离并与粘合剂一起被移除。虽然一些皮肤细胞通常将与皮肤分离并与粘合剂一起被移除，但过度剥离细胞将导致皮肤损伤。特别是，如果每次移除粘合剂时皮肤被

剥离细胞,这将导致对皮肤的疼痛损伤并且可能损害将来对损伤皮肤的粘附。

[0009] 在实施例中,通过将粘合剂组合物附接至纸基材诸如一张报纸上,并测量当移除粘合剂时从纸上移除的纸纤维的量,来测量潜在的皮肤剥离。从纸上移除纤维将是粘合剂引起皮肤剥离的可能性的指示。

[0010] 查看粘附性和泄漏风险的一种方式认为是认为泄漏是不正常工作的粘合剂和/或由于使用者未正确施用的粘合剂的结果。诸位发明人已经解决了这两个问题。通过提供具有低粘度的粘合剂,粘合剂将更容易正确地施用,因为它需要较少的使用者操作以便适当地流入皮肤表面中。并且通过适当地流入皮肤的结构中并同时具有足够高的剥离力的粘合剂的组合,确保了粘合剂一旦施用,就将适当地起作用。

[0011] 为了以更详细的方式确定剥离力,本发明的诸位发明人测量了正常的(本文所谓的“第一”)剥离力二者。对于该测量,将粘合剂附着到基材上并且然后测量将该粘合剂从该基材剥离所需的力,如本文详细描述。此外,测量了第二或“重复的”剥离力。该测量通过以下方式进行:首先将粘合剂施用到基材上,将其剥离,如同第一剥离力的测量,将其再施用到该基材上,并且然后测量第二次将其剥离所需的力。

[0012] 在本上下文文中,第二粘合状态下的组合物应当行为像压敏粘合剂。这意味着组合物应当不仅通过机械互锁,而且还通过适当的非机械粘附来附着至基材上。

[0013] 如果粘合剂组合物仅通过基材与粘合剂之间的机械互锁附接,则其可以最初保持良好地附接至基材上。但是,如果基材与组合物之间的机械结合破裂,则组合物将不能容易地再附接至基材上。换言之,机械附接的组合物的第一剥离力可以足够高,但第二剥离力将一定非常低并且不足以保证保持至基材的附接。通常,在第一剥离之后,纯机械附接的组合物根本不可能重新施用至基材上。

[0014] 因此,通过仅仅查看第一剥离力可能不容易区分机械互锁与适当的粘附。然而,第二剥离力将清楚地区分两者。以此方式,第二剥离力是粘合剂组合物的压敏粘合剂特征的一个量度。足够高的第二剥离力将确保组合物在固化的粘合状态下充当压敏粘合剂,因为它可以被剥离、重新施用并且仍保持牢固附着。

[0015] 当在皮肤上使用时,有利的是,粘结至皮肤的粘合剂是稍微具有动态的,并且分离和重新粘附在小尺度和大尺度两者上都是可能的。身体移动可能导致粘合剂与皮肤的小区域分离,并且在一些情况下,使用者可能想要分离、调节和重新附着粘合剂。这尤其适用于用于造口术和伤口护理应用的粘合剂。因此,有利的是,这些粘合剂在第二粘合状态下具有压敏粘合剂的特征,至少在于它们可以被分离并重新附接至基材上。在本上下文文中,压敏粘合剂将表现出如在本文中所测量的至少1N/25mm的第二次重复的剥离值。

[0016] 调节组合物的第二剥离力可以例如通过调节用于该组合物中的聚合物的交联度来进行。通过将增粘剂和/或增塑剂添加至组合物中也可以影响第二剥离力。增加增粘剂和增塑剂的含量将使得第二次重复的剥离力增加。相应地,较低含量的增粘剂和/或增塑剂将导致较小的第二次重复的剥离力。根据增粘剂和增塑剂的确切选择,可以调节重复的剥离力,而不同时显著影响组合物的粘度。也可以添加与组合物的基础聚合物更可混溶或较少可混溶的聚合物来控制重复的剥离。水状胶体、油和不同填料也可以用于调节第二剥离力。通常,水状胶体和填料将倾向于降低组合物的剥离力。如在本文中描述那样测量第二剥离力。

[0017] 如从上述可以理解,造口术粘合剂的所希望的特征有许多,并且有时是矛盾的。它应当能够处理来自皮肤的湿气,但同时应当能够包含或抵抗来自收集袋内部的任何湿气。这可以通过在吸收性、渗透性与耐腐蚀性之间取得良好的平衡来实现。造口术粘合剂应当能够适当地附着至并且保持牢固地附接至皮肤上,但它也应当容易移除而不对皮肤造成损伤。这可以通过确保粘合剂的第一剥离力和/或第二次重复的剥离力足够高以保持附接,而未高至在移除时引起疼痛来实现。转换后的重复的剥离力应当优选是至少1N/25mm,如在本文中所述测量的。在实施例中,第一剥离力和/或第二次重复的剥离力低于10N/25mm,诸如低于5N/25mm。低于例如10N/25mm的剥离力将有助于确保易于移除粘合剂组合物并且还将有助于防止撕裂靠近粘合剂组合物的附接位点的皮肤。通过保持剥离力较低,也可以减少移除期间的疼痛。低于5N/25mm的第一剥离力和/或第二次重复的剥离力可进一步有助于这些效应。此外,第一液体状态下的低粘度将确保组合物很好地流入皮肤的结构并且迅速地获得良好的粘附。

[0018] 用于造口术器具的粘合剂典型地是压敏粘合剂,意指将压力施用至粘合剂上增强粘合剂对基材例如皮肤的粘结。在几种情况下,造口术袋使用者未对粘性基板施用足够的压力以足以维持粘合力。通过将压力施用至压敏粘合剂,可能使粘合剂更快速地润湿并且流入皮肤表面中,从而获得大的接触面积并且增加粘合力。用于将造口装置附接至皮肤上的当前粘合剂体系通常需要来自使用者的高的或长时间的的压力以便充分地流入基材的表面中并且润湿该表面。

[0019] 发明人进行的研究发现,造口术使用者在将粘性薄片施用至皮肤上花费的时间变化很大。具体地,14位使用者被要求将粘合剂造口装置施用至其自己的皮肤上。使用的平均时间为约30秒。实验中花费的时间如下。

	％的使用者	使用的最大时间(秒)
	100.0%	117
[0020]	90.0%	87
	75.0%	62
	50.0%	28
	25.0%	23
	10.0%	20
	2.5%	19

[0021] 不通过使使用者将更多的压力或延长的时间段内的压力施用至粘合剂上来解决以上问题,而诸位发明人发现考虑使用者的已存在的施用程序(application routine)对构造粘合剂将是有益的。换言之,诸位发明人旨在构造一种粘合剂组合物,该粘合剂组合物将适用于使用者的当前施用程序,而不试图改变造口术使用者的习惯。诸位发明人已经发现,存在协助将造口装置施用至造口装置使用者的皮肤上的需要。施用应当优选地是迅速且简单明了的,它应当需要尽可能小的强度和灵巧性,并且应当使得装置与使用者的皮肤迅速地建立足够的粘附性。施用应当是简单明了且迅速的,即使对于年长使用者或残疾使



用者。

[0022] 总之,发明人已经发现,典型的压敏粘合剂的一个挑战是它费很长时间才能实现对皮肤的良好粘附。如果使用者不能或不允许粘合剂有足够长的时间来适当地附接并且例如在建立良好的粘附之前开始乱动,则这将增加粘合剂与皮肤完全或部分地分离的风险并且在造口装置的情况下,增加泄漏的风险。

[0023] 上述问题已经由诸位发明人通过提供可湿气固化的粘合剂组合物来解决,该可湿气固化的粘合剂组合物可以以低预固化粘度施用于皮肤并随后通过与湿气接触被“转换”或“固化”成后固化(或“佩戴”)状态(具有更高的粘度和足够高的剥离力以允许其保持牢固地附接至使用者的皮肤)。因此,实施例提供如本文所述的可湿气固化的粘合剂组合物。在本上下文,“可湿气固化的”意指组合物可以通过暴露于湿气从第一或“施用”状态“固化”或“转换”成第二或“佩戴”状态。

[0024] 通常,可湿气固化的材料的固化将导致材料的内聚力的增加。未固化的材料将通常具有低内聚力,这可以例如通过在剥离测试中材料内聚失效来看出。随着材料固化,内聚力将上升,并且材料变得较不容易散开和内聚失效。

[0025] 湿气固化材料已被用于在将医疗装置的部件用在人体上或内之前将其胶合。在这样的材料中,材料的固化在使用前进行。

[0026] 最近,出现了TRIO SILKEN STOMA GEL™,用作造口术护理中的辅料的湿气固化基材料。这是在皮肤上固化的单组分湿气固化材料的实例。TRIO SILKEN STOMA GEL™与造口术市场上的大多数辅料相比在施用期间具有更低的粘度。然而,TRIO SILKEN STOMA GEL™在施用和使用期间不是粘性的,这防止这种材料成为医疗装置(诸如造口装置)或伤口护理产品与皮肤之间的良好的界面。

[0027] 当提到造口术护理辅料以及装置的成功时,材料在皮肤上的粘附是重要的参数。本文详细提供了如何制造与皮肤粘附的单组分湿气固化材料的新颖的策略。该策略涉及将密封剂(商业密封剂如TRIO SILKEN STOMA GEL™或类似材料)与基于硅酮的粘性聚合物(例如BioPSA)混合。使用本文报道的配方,材料的粘性可以通过所使用的粘性聚合物的类型以及密封剂的特性进行调整。

[0028] 湿气固化材料的起始粘度是在开发造口术护理辅料时要考虑的重要参数。辅料可以是呈人造口凝胶(stoma gel)的形式以及呈环的形式。与凝胶相比,环通常具有更高的粘度。通常,湿气固化材料应该具有以下的起始粘度,该起始粘度对于皮肤的良好润湿足够低,但同时对于防止材料固化之前的剪切足够高。因此,提供了具有不同起始粘度的湿气固化配制品。粘性聚合物的粘度、密封剂的浓度和在密封剂中的填料的浓度是在用于定制湿气固化材料的起始粘度的参数之中。

[0029] 物质或组合物的粘度是它对由剪切应力或拉应力产生的逐渐变形的抵抗性的量度。针对液体,它对应于“厚度”的非正式概念。例如,蜂蜜具有比水更高的粘度。在本发明的上下文中,如在本文中详细描述的那样测量粘度。具体地,指出的粘度是在0.01Hz的频率下测量的复粘度的绝对值,即 $|\eta^*|$ 。

[0030] 在实施例中,组合物在固化前具有低于0.3MPa s、低于0.25MPa s、低于0.2MPa s、低于0.1MPa s、低于50kPa s、低于10kPa s、低于5kPa s、低于1kPa s、低于500Pa s、低于100Pa s、低于50Pa s、低于10Pa s、低于1Pa s、在0.1-0.4MPa s范围内、在10-100kPa s范

围内、在1-10kPa s范围内、在100-1,000Pa s范围内、在10-100Pa s范围内或在1-10Pa s范围内的复粘度 $|\eta^*|$ 。

[0031] 在实施例中,组合物在固化前具有至少1、10、20或50Pa s的复粘度 $|\eta^*|$ 。此种最小粘度将确保组合物保持足够粘性以易于处理并且组合物的任何微粒组分诸如水状胶体可以均匀地分布并且不容易地“下沉”至组合物的底部。这将有助于确保组合物的稳定性并使得组合物的处理更容易。在实施例中,组合物在固化前具有至少100、500、1,000、2,500、5,000或10,000Pa s的复粘度 $|\eta^*|$ 。

[0032] 在实施例中,在固化后的复粘度比在固化前的复粘度高至少2倍,诸如至少5倍,诸如至少10倍,诸如至少20倍,诸如至少50倍,诸如至少100倍,诸如至少1,000倍,诸如至少10,000倍。

[0033] 固化时间可以以多种方式测量和定义。对于本发明的组合物,诸位发明人已经发现,固化通过当经受在造口术产品中典型地看到的负载时该产品不会剪切的时间来最好地描述。理想情况下,这将几乎是瞬时的,但是对于大多数实际目的,10分钟是可接受的并且5分钟是优选的。固化时间的另一个有用的量度是将允许使用者移除产品而不使产品内聚失效的时间。理想情况下,此时间是在组合物被施用后不久。对于大多数使用者,两小时是非常好的,而在实践中,八小时是足够的。由于很少使用者每天更换超过两次,所以12小时可能是现实的数字。对于在几天内使用的延长佩戴产品,24小时或甚至48小时的固化时间可能是优选的。这将允许使用者有足够的时间来处理产品而不固化,同时在需要时仍能够移除产品。

[0034] 本发明的实施例涉及可湿气固化的粘合剂组合物,这些粘合剂组合物包括反应性组分,例如羟基封端的聚二甲基硅氧烷(PDMS),粘合剂组分,交联剂和催化剂。该反应性组分包括反应性硅酮聚合物或反应性硅酮聚合物的混合物。该反应性组分在聚合物的两端包括至少一个羟基。该粘合剂组分包括压敏硅酮粘合剂(PSA),例如Dow **Corning**<sup>®</sup>材料,包括例如7-4600。

[0035] 本文所述的粘合剂组合物可以形成自由流动膜,这些自由流动膜可以用例如来自皮肤的湿气固化。最初,该粘合剂组合物是自由流动的低粘度液体或糊料,并且可以渗透皮肤和皮肤缺陷的微观和宏观结构。当用湿气“固化”时,涂料变得发粘并能随时间保持粘合特性。因此,该粘合剂是可湿气固化的粘合剂组合物。

[0036] 在实施例中,粘合剂组合物包括一种或多种硅酮油和一种或多种填料。

[0037] 可湿气固化的粘合剂组合物可以通过如本文披露的各种方法制备。例如,将反应性硅酮聚合物如羟基封端的PDMS,填料,PSA硅酮聚合物,交联剂和催化剂混合持续足够的时间段以提供自由流动的液体。所得到的可湿气固化的粘合剂可以置于容器诸如管、瓶等中以供稍后施用。

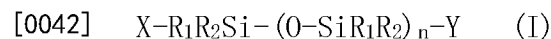
[0038] 本文所述的可湿气固化的粘合剂组合物可用于将医疗装置附接到诸如皮肤的表面。本文所述的可湿气固化的粘合剂在用湿气固化时提供粘合剂,该粘合剂是发粘的,从皮肤与医疗装置之间的界面可拆除并且充当PSA,其中保持粘合剂品质使得该装置可以再附接到皮肤表面多次而不损失粘合性。

[0039] 此外,本文所述的可湿气固化的粘合剂组合物可以是成套产品或“套件”的一部分。该成套产品或套件通常包括关于如何将可湿气固化的粘合剂施用到表面(例如皮肤)

上,并且随后在粘合剂已经固化足够的时间段之后,然后附着到装置诸如造口装置、尿液收集装置、排泄物处理装置、敷料(伤口敷料)、皮肤保护绷带和伤口引流绷带的说明书。

[0040] 实施例中存在的反应性组分通常是硅酮聚合物,这些硅酮聚合物是羟基封端的聚烷基硅氧烷,例如像羟基(hydroxy)(羟基(hydroxyl))封端的聚二甲基硅氧烷(PDMS)。

[0041] 在一方面,该反应性硅酮聚合物包含式(I)的聚硅氧烷:



[0043] 其中X和Y是OH;

[0044] 其中R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>独立地是相同或不同的并且选自下组,该组由以下各项组成:C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基、在一个或多个碳上被一个或多个卤素原子取代的C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基、在一个或多个碳上被氰基(-CN)基团取代的C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>烷基、苯基、以及在一个或多个碳上被卤素原子或氰基基团取代的苯基;并且

[0045] 其中n是从1至10,000、更特别是从1至5,000、甚至更特别是从1至1,000、特别是从1至750、更特别是从1至500、或从1至250、或从1至100、10至50或1至25以及其间的的所有范围,包括从2至9,999、从3至4875、从5至1,000、从10至100、从50至250等的数。

[0046] 在另一方面,该反应性硅酮聚合物或反应性硅酮聚合物的混合物包含式(II)的聚硅氧烷:



[0048] 其中k和m独立地是从0至3的整数,前提是k+m>0;

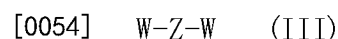
[0049] 其中R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>各自独立地如上所定义;

[0050] R<sub>4</sub>选自下组,该组由以下各项组成:C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基、在一个或多个碳上被一个或多个卤素原子取代的C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基、在一个或多个碳上被氰基(-CN)基团取代的C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>烷基、苯基、以及在一个或多个碳上被卤素原子或氰基基团取代的苯基;

[0051] R<sub>3</sub>是C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基;并且

[0052] n如上所定义。

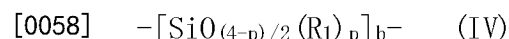
[0053] 在还另一方面,该反应性硅酮聚合物或反应性硅酮聚合物的混合物包含式(III)的聚硅氧烷:



[0055] 其中W选自由-Si(R<sub>1</sub>)<sub>2</sub>OH和-Si(R'')<sub>2</sub>-(D)<sub>d</sub>-R'''-SiR''<sub>k</sub>(OR<sub>5</sub>)<sub>3-k</sub>组成的组,其中D是-R'''-(Si(R'')<sub>2</sub>-O)<sub>r</sub>-Si(R'')<sub>2</sub>-并且R''选自由C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基、乙烯基、苯基和氟化C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基组成的组,R'''是二价烃基,r是在1与6之间的整数,并且d是0或从1至1000(例如,1至100)的整数,R<sub>5</sub>是C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基或烷氧基,并且k是0、1或2;其中Z是线性有机或聚硅氧烷聚合物主链。

[0056] “d”可以具有1至100、或2至100、或3至100或5至100、或5至90或10至100、或20至100或20至80或30至75或15至50或20至50的范围以及所有围绕从1至100的范围及其子范围。

[0057] Z是式(IV)的聚硅氧烷:



[0059] 其中b是从50-5,000的整数,p平均是1.9-2.0,并且R<sub>1</sub>是如上所定义。

[0060] “p”可以具有50至5000、或200至1000、或300至1000或500至1000、或500至900或100至1000、或200至1000或200至800或300至750或150至500或200至500的范围以及所有围

绕从50至5,000的范围及其子范围。

[0061] 在还另一方面,使用布氏粘度计或具有适当转子的流变仪,反应性硅酮聚合物或反应性硅酮聚合物的混合物的粘度在25℃下是从10至900,000cSt。

[0062] 合适的羟基封端的PDMS材料包括,例如,Trio Silken湿敏硅酮聚合物、DMS-S31、DMS-S35、DMS-S45和DMS-S51(Gelest公司)中含有的羟基封端的PDMS材料,具有25,000g/mol至125,000g/mol的重均分子量( $M_w$ )范围,13,000g/mol至55,000g/mol的数均分子量( $M_n$ ),2至2.4的PDI,26,000至139,000的分子量,以及1000至150,000的粘度(cSt)。分子量分析通过GPC在四氢呋喃中进行并且使用PDMS标准物确定分子量。

[0063] 不受理论的限制,应当理解,参考“反应性硅酮聚合物”,术语“反应性”旨在表示硅酮的羟基相互作用,经历缩合反应,在反应时释放水,释放醇,例如甲醇,或以其他方式在催化剂和/或交联剂的存在下它们自身与PSA附着和/或物理地结合。也就是说,发生反应,该反应涉及反应性硅酮聚合物的羟基与粘合剂组合物的一种或多种剩余组分,包括但不限于催化剂、交联剂和压敏硅酮材料。

[0064] 本文所述的可湿气固化的粘合剂组合物包括缩聚的有机聚硅氧烷树脂,其是硅烷醇封端的有机聚硅氧烷和含有至少一个 $RSiO_{3/2}$ 或 $SiO_{4/2}$ 硅烷氧基单元的硅酸盐有机聚硅氧烷树脂在碱(如氨)存在下的一种或多种反应产物。该缩聚的有机聚硅氧烷树脂也可以被称为压敏硅酮粘合剂并且将自始至终可互换地使用。

[0065] 如本文所用,“硅酮树脂”是指含有至少一个( $RSiO_{3/2}$ )或( $SiO_{4/2}$ )硅烷氧基单元的任何有机聚硅氧烷。如本文在其最广义上使用的,硅酮PSA是指由使如上所述的羟基封端的“线性”有机聚硅氧烷与“树脂”有机聚硅氧烷反应产生的反应产物,其中该树脂有机聚硅氧烷含有至少一个( $RSiO_{3/2}$ )或( $SiO_{4/2}$ )硅烷氧基单元。

[0066] 有机聚硅氧烷是含有独立地选自( $R_3SiO_{1/2}$ )、( $R_2SiO_{2/2}$ )、( $RSiO_{3/2}$ )、或( $SiO_{4/2}$ )硅烷氧基单元的硅烷氧基单元的聚合物,其中R可以是任何有机基团。这些硅烷氧基单元通常分别称为M、D、T和Q单元。这些硅烷氧基单元可以以各种方式组合以形成环状、线性或支链结构。所得聚合物结构的化学和物理特性根据有机聚硅氧烷中的硅烷氧基单元的数量和类型变化。“线性”有机聚硅氧烷典型地主要包含D或( $R_2SiO_{2/2}$ )硅烷氧基单元,这导致聚二有机硅氧烷,其是不同粘度的流体,取决于如由聚二有机硅氧烷中D单元数目所指示的“聚合度”或DP。“线性”有机聚硅氧烷典型地具有低于25℃的玻璃化转变温度( $T_g$ )。当大部分硅烷氧基单元选自T或Q硅烷氧基单元时,产生“树脂”有机聚硅氧烷。当T硅烷氧基单元主要用于制备有机聚硅氧烷时,所得有机硅氧烷通常被称为“倍半硅氧烷树脂”。当M和Q硅烷氧基单元主要用于制备有机聚硅氧烷时,所得有机硅氧烷通常被称为“MQ树脂”。可替代地,有机聚硅氧烷的式可以由有机聚硅氧烷中的硅烷氧基单元的平均值表示如下: $R_nSiO_{(4-n)/2}$ ,其中R独立地是任何有机基团,可替代地烃,或可替代地烷基,或可替代地甲基。平均式中n的值可用于表征有机聚硅氧烷。例如,n=1的平均值将表示( $RSiO_{3/2}$ )硅烷氧基单元在有机聚硅氧烷中的支配浓度,而n=2将表示( $R_2SiO_{2/2}$ )硅烷氧基单元的优势。如本文所用,“有机聚硅氧烷树脂”是指在表示树脂的平均式 $R_nSiO_{(4-n)/2}$ 中具有小于1.8的n值的那些有机聚硅氧烷。

[0067] 硅酮树脂可以独立地包含(i) ( $R^1_3SiO_{1/2}$ )<sub>a</sub>、(ii) ( $R^2_2SiO_{2/2}$ )<sub>b</sub>、(iii) ( $R^3SiO_{3/2}$ )<sub>c</sub>、和(iv) ( $SiO_{4/2}$ )<sub>d</sub>硅烷氧基单元,假如硅酮树脂分子中存在至少一个T或Q硅烷氧基单元。存在于硅酮树脂中的每个单元的量表示为存在于硅酮树脂中的所有M、D、T和Q单元的总摩尔数

的摩尔分数(即a、b、c或d)。本文中用于表示硅酮树脂的任何这样的式并不指示各种硅烷氧基单元的结构排序。相反,这样的式意图提供方便的记法来按照上述摩尔分数通过下标a、b、c和d描述硅酮树脂中的硅烷氧基单元的相对量。本发明的有机硅氧烷嵌段共聚物中的各种硅烷氧基单元的摩尔分数以及硅烷醇含量可通过<sup>29</sup>Si NMR技术容易地确定。

[0068] 硅酮树脂也可以含有硅烷醇基团(SiOH)。存在于硅酮树脂上的硅烷醇基团的量可以从0.1至35摩尔百分比硅烷醇基团[-SiOH]、可替代地从2至30摩尔百分比硅烷醇基团[-SiOH]、可替代地从5至20摩尔百分比硅烷醇基团[-SiOH]变化。硅烷醇基团可以存在于硅酮树脂内的任何硅烷氧基单元上。

[0069] 硅酮树脂的分子量没有限制。硅酮树脂可以具有至少1,000g/mol的重均分子量(M<sub>w</sub>),可替代地至少2,000g/mol的重均分子量,可替代地至少5,000g/mol的重均分子量,可替代地至少10,000g/mol的重均分子量。使用凝胶渗透色谱法(GPC)技术可以容易地确定重均分子量。

[0070] 在一个实施例中,硅酮树脂是MQ硅酮。该硅酮树脂可以是包含至少80摩尔%的选自(R<sup>1</sup><sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>)<sub>a</sub>和(SiO<sub>4/2</sub>)<sub>d</sub>单元的硅烷氧基单元(即a+d≥0.8)的MQ树脂,其中R<sup>1</sup>是具有从1至8个碳原子的烷基、芳基或甲醇基,其前提是至少95摩尔%的R<sup>1</sup>基团是烷基,a和d各自具有大于零的值,并且a/d的比率是0.5至1.5。

[0071] MQ树脂的R<sup>1</sup>单元独立地是具有从1至8个碳原子的烷基、芳基或甲醇基。烷基由甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基和辛基表示。芳基由苯基、萘基、苈基、甲苯基、二甲苯基、联苯基、甲基苯基、2-苯基乙基、2-苯基-2-甲基乙基、氯苯基、溴苯基和氟苯基表示,其中芳基典型地是苯基。

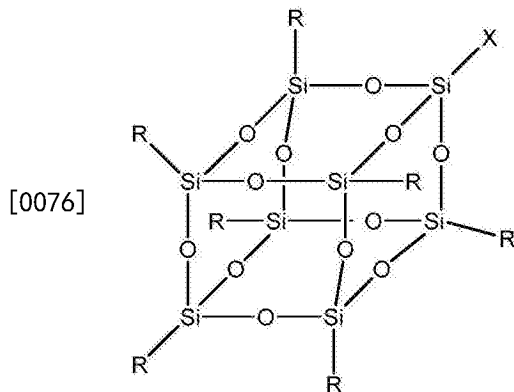
[0072] 适合于本文使用的MQ树脂及其制备方法是本领域已知的。例如,Currie等人1957年11月26日的美国专利号2,814,601(将其通过引用结合在此)披露了MQ树脂可以通过使用酸将水溶性硅酸盐转化成硅酸单体或硅酸低聚物来制备。当已经达到充分的聚合时,树脂用三甲基氯硅烷封端以产生MQ树脂。制备MQ树脂的另一种方法在Goodwin的1958年10月21日的美国专利号2,857,356(将其通过引用结合在此)中披露。Goodwin披露了用于通过硅烷氧基酯和可水解的三烷基硅烷有机聚硅氧烷的混合物与水的共水解制备MQ树脂的方法。

[0073] 本文中有用的MQ树脂可以含有D和T单元。MQ树脂还可以含有羟基。典型地,MQ树脂具有2-10重量%、可替代地2-5重量%的总重量%羟基含量。MQ树脂还可进一步“封端”,其中残留的羟基与附加的M基团反应。

[0074] 在一个实施例中,硅酮树脂是倍半硅氧烷树脂。该倍半硅氧烷树脂可以是包含至少80摩尔%的R<sup>3</sup>SiO<sub>3/2</sub>单元的倍半硅氧烷树脂,其中上述三硅氧烷单元式中的R<sup>3</sup>独立地是C<sub>1</sub>至C<sub>20</sub>烷基或甲醇基。如本文所用,烷基还包括卤素取代的烷基。R<sup>3</sup>可以是芳基,例如苯基、萘基、蒽基。可替代地,R<sup>3</sup>可以是烷基,例如甲基、乙基、丙基或丁基。可替代地,R<sup>3</sup>可以是上述烷基或芳基的任何组合。可替代地,R<sup>3</sup>是苯基、丙基或甲基。在一个实施例中,至少40摩尔%的R<sup>3</sup>基团是丙基,本文称为T-丙基树脂,因为大多数的硅氧烷单元是通式R<sup>3</sup>SiO<sub>3/2</sub>的T单元,其中至少40摩尔%、可替代地50摩尔%、或可替代地90摩尔%的R<sup>3</sup>基团是丙基。在另一个实施例中,至少40摩尔%的R<sup>3</sup>基团是苯基,本文称为T-苯基树脂,因为大多数的硅氧烷单元是通式R<sup>3</sup>SiO<sub>3/2</sub>的T单元,其中至少40摩尔%、可替代地50摩尔%、或可替代地90摩尔%的R<sup>3</sup>基团是苯基。在又一个实施例中,R<sup>3</sup>可以是丙基和苯基的混合物。当R<sup>3</sup>是丙基和苯基的混合物

时,树脂中各自的量可以变化,但典型地,倍半硅氧烷树脂中的 $R^3$ 基团可以含有60-80摩尔百分比的苯基和20-40摩尔百分比的丙基。

[0075] 倍半硅氧烷可以通过以下式表示:



[0077] 其中R是如上所述的基团并且X是官能团,例如OH或如本文所述的其他反应性基团。从这些讨论应理解,R基团中的一个或多个也可以是官能团并且因此不限于非反应性基团,例如烷基。

[0078] 倍半硅氧烷树脂是本领域已知的并且典型地通过水解在硅原子上具有三个可水解基团(如卤素或烷氧基)的有机硅烷来制备。因此,倍半硅氧烷树脂可以通过水解丙基三甲氧基硅烷、丙基三乙氧基硅烷、丙基三丙氧基硅烷,或通过与各种烷氧基硅烷共水解上述丙基烷氧基硅烷来获得。这些烷氧基硅烷的实例包括甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、甲基三异丙氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷和苯基三甲氧基硅烷。丙基三氯硅烷也可单独水解,或在醇的存在下水解。在这种情况下,可以通过加入甲基三氯硅烷、二甲基二氯硅烷、苯基三氯硅烷或类似的氯硅烷和甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、甲基三异丙氧基硅烷或类似的甲基烷氧基硅烷来进行共水解。适用于这些目的的醇包括甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、丁醇、甲氧基乙醇、乙氧基乙醇或类似的醇。也可以同时使用的烃类型溶剂的实例包括甲苯、二甲苯或类似的芳香烃;己烷、庚烷、异辛烷或类似的直链或部分支链的饱和烃;和环己烷,或类似的脂肪烃。

[0079] 在本披露中适合的倍半硅氧烷树脂可以含有M、D和Q单元,但典型地,至少80摩尔%、可替代地90摩尔%的总硅氧烷单元是T单元。倍半硅氧烷树脂还可以含有羟基和/或烷氧基。典型地,倍半硅氧烷树脂具有2-10重量%的总重量%羟基含量和最高达20重量%的总重量%烷氧基含量,可替代地6-8重量%羟基含量和最高达10重量%烷氧基含量。

[0080] 如本文所用,“硅酮树脂”还包括硅酮-有机树脂。因此,硅酮-有机树脂包括硅酮-有机共聚物,其中硅酮部分含有至少一个 $(RSiO_{3/2})$ 或 $(SiO_{4/2})$ 硅烷氧基单元。硅酮-有机树脂的硅酮部分可以是如上所述的任何倍半硅氧烷或MQ树脂。有机部分可以是任何有机聚合物,例如通过一种或多种烯键式不饱和有机单体的自由基聚合衍生的那些。可以使用各种类型的烯键式不饱和的和/或含有乙烯基的有机单体来制备有机部分,包括:例如,丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、取代的丙烯酸酯、取代的甲基丙烯酸酯、乙烯基卤化物、氟化的丙烯酸酯和氟化的甲基丙烯酸酯。一些代表性的组合物包括丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸异癸酯、甲基丙烯酸月桂酯和甲基丙烯酸丁酯;取代的丙烯酸酯和甲基

丙烯酸酯如丙烯酸羟乙酯、丙烯酸全氟辛酯、丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟丙酯和甲基丙烯酸羟乙酯；乙烯基卤化物如氯乙烯、偏二氯乙烯和氯丁二烯；乙烯基酯如乙酸乙烯酯和丁酸乙烯酯；乙烯基吡咯烷酮；共轭二烯如丁二烯和异戊二烯；乙烯基芳族化合物如苯乙烯和二乙烯基苯；乙烯基单体如乙烯；丙烯腈和甲基丙烯腈；丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺和N-羟甲基丙烯酰胺；和一元羧酸的乙烯基酯

[0081] 所选择的硅酮树脂还可以是上述硅酮树脂的任何的一种或多种组合。

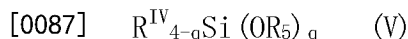
[0082] 硅酮PSA可以是羟基封端的聚二烷基硅氧烷聚合物如聚二甲基硅氧烷聚合物和羟基官能的硅酸盐或硅酮树脂的反应产物。典型地，羟基官能的硅酸盐树脂是三甲基甲硅烷氧基和羟基封端的硅酸盐树脂(例如上述的硅酮树脂)。例如，聚二甲基硅氧烷聚合物和羟基官能的硅酸盐树脂在缩合反应中反应以形成硅酮PSA。

[0083] PSA在美国专利号4,584,355;4,585,836;5,726,256;5,861,472;6,337,086中披露,为了披露本文中有用的PSA的化学组成的目的,所有这些专利都通过引用结合在此。

[0084] 适合于本文中使用的可商购的PSA的代表性非限制性实例包括:DOW **CORNING®**7-4400粘合剂、DOW **CORNING®**7-4500粘合剂、DOW **CORNING®**7-4600粘合剂、DOW **CORNING®**7-4560。

[0085] 本文中有用的交联剂包含至少两个可水解基团并且选自硅酮、有机聚合物、单硅烷分子和二硅烷分子。

[0086] 在一方面,该交联剂是式(V)的单硅烷:

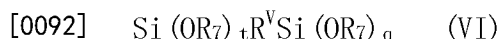


[0088] 其中 $R^{IV}$ 是有机基团,包括直链烷基、支链烷基、烯丙基、苯基、取代的苯基、乙酰氧基(acethoxy)和肟基;

[0089] 其中 $R_5$ 包括氢原子、甲基和乙基;并且

[0090] 其中 $q$ 是0或从1至4的整数。

[0091] 在另一方面,该交联剂是式(VI)的二硅烷:



[0093] 其中 $t$ 和 $q$ 独立地是从1至3的整数;

[0094] 其中 $R^V$ 是有机或聚硅氧烷基部分;并且

[0095] 其中 $R_7$ 是氢原子、甲基或乙基。

[0096] 交联剂的代表性实例包括但不限于甲基三(甲氧基)硅烷(MTM)、乙烯基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、异丁基三甲氧基硅烷(iBTM)、乙基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、肟基硅烷(oximosilane)、乙酰氧基硅烷、丙酮肟基硅烷(acetonoxime silane)和环氧硅烷(enoxysilane)。

[0097] 合适的催化剂包括含金属的催化剂,该含金属的催化剂包含选自下组的金属,该组由以下各项组成:锡、铅、铈、铁、镉、钡、锰、锌、铬、钴、镍、铝、镓、锗、钛和锆。

[0098] 通常,该催化剂包括在金属周围的有机官能团,例如直链和支链的 $C_1$ 至 $C_{12}$ 烷基或直链或支链的 $C_1$ 至 $C_{12}$ 烷氧基。

[0099] 催化剂的合适实例包括例如有机锡金属催化剂,例如烷基锡酯化合物,包括二辛酸二丁基锡、二乙酸二丁基锡、二马来酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、2-乙基己酸丁基锡。可替代地可以使用铁、钴、锰、铅和锌的2-乙基己酸盐,但基于钛酸盐和/或锆酸盐的催化剂

是优选的。这样的钛酸盐可以包含根据通式 $Ti[OR]_4$ 的化合物,其中每个R可以是相同或不同的并且表示可以是直链或支链的含有从1至10个碳原子的一价伯、仲或叔脂肪烃基团。任选地,钛酸盐可以含有部分不饱和的基团。然而,R的优选实例包括但不限于甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基和支链仲烷基如2,4-二甲基-3-戊基。优选地,当每个R相同时,R是异丙基、支链仲烷基或叔烷基,特别是叔丁基。钛酸盐或锆酸盐还可以是螯合的。该螯合可以是与任何合适的螯合剂如烷基乙酰丙酮化物如甲基或乙基乙酰丙酮化物。显然,可以使用两种或更多种催化剂的混合物。在EP1 254 192和US 3,856,839(转让给GE)中给出了催化剂的广泛选择。Smith和Hamilton的专利US3 856 839(转让给通用电气公司(General Electric))提供了 $M[OR']_x[Z]_z$ 的实例的广泛列表,其中M是Ti。

[0100] 合适的钛催化剂包括例如2-乙基己醇钛(AKT 867,Gelest公司)或二异丙醇双(乙基乙酰乙酸)钛(titanium diisopropoxide bis(ethylacetoacetate)(AKT865,Gelest公司)。

[0101] 粘合促进剂在湿气存在下是可水解的并参与固化反应。认为有机官能团与基材发生化学相互作用,因此确保了强的粘附性,而烷氧基官能团与基质固化。

[0102] 合适的粘合促进剂包括例如3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、2-3(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷和3-巯基丙基三甲氧基硅烷甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷。

[0103] 合适的聚(二烷基)硅氧烷油,例如聚(二甲基硅氧烷)可用于本文所述的粘合剂组合物中。使用布氏粘度计或具有适当转子的流变仪测量的粘度可以从5cSt至2,000,000cSt以及其间的所有值和其间的范围变化。

[0104] 本文中有用的吸水材料合适地是微粒状固体吸水的亲水性试剂,诸如水溶性或水可溶胀(非水溶性)的水状胶体。水溶性或水可溶胀(非水溶性)的水状胶体可合适地选自天然或合成水状胶体,诸如瓜尔胶、刺槐豆胶、果胶、藻酸盐、明胶、黄原胶或梧桐胶、纤维素衍生物(例如羧甲基纤维素的盐,诸如羧甲基纤维素钠、甲基纤维素以及羟丙基纤维素)、淀粉乙醇酸钠、聚乙烯醇、聚丙烯酸(例如呈超吸收性颗粒SAP的形式)以及聚乙二醇。合适的水状胶体是例如来自伊士曼公司(Eastman)的AQ 1045(支链的水可分散的聚酯)、来自斯比凯可公司(CP Kelco)的果胶LM 12CG Z或果胶USP/100、由阿奎龙公司(AQUALON)生产的Natrosol(羟乙基纤维素,纤维素和氧化乙烯的非离子性水溶性醚)、可得自海克力斯公司(Hercules)的Blanose 9H4XF(羧甲基纤维素)、可得自阿克苏公司(Akzo)的**Akucell®**AF 2881(羧甲基纤维素)、来自阿奎龙公司的**AquaSorb®**(交联的羧甲基纤维素)、来自丹麦丹尼斯克添加剂公司(Danisco Ingredients,Denmark)的Sorbalg pH 470(海藻酸钙)。水状胶体还可以选自微胶体(例如具有小于20微米或优选低于5或2微米的粒度)。

[0105] 组合物的吸收能力可如在本文中所定义那样测量。吸水能力可以在组合物的第一状态和第二状态中的一者或两者下测量。组合物的第一状态与第二状态之间的吸水性可以相同或不同。在一些实施例中,第一状态下的吸水能力高于第二状态下的吸水能力。良好的吸收能力将使得组合物能够处理皮肤上的湿气,并且从而防止皮肤与粘合剂之间的湿气的积聚,并且由此有助于防止对皮肤的损伤,诸如浸渍。

[0106] 在实施例中,组合物具有至少 $0.01g/cm^2/2h$ 的吸收性,诸如至少 $0.02$ 、 $0.03$ 、 $0.04$ 或 $0.05g/cm^2/2h$ 的吸收性。



[0107] 油和硅酮流体,例如三甲基甲硅烷氧基封端的PDMS可以充当用于本文呈现的本发明实施例的增塑剂。

[0108] 填料可以包括非增强填料如滑石、碳酸钙、木粉、或沉淀或煅制的二氧化硅。更具体地,这样的填料的实例包括:碳酸钙(例如碳酸钙的干研磨等级,碳酸钙的湿研磨等级,碳酸钙的精选等级,碳酸钙的沉淀等级,碳酸钙的表面处理过的等级);高岭土和其他粘土基矿物;滑石(如干研磨滑石,煅烧滑石);石英和二氧化硅,包括天然二氧化硅(如结晶二氧化硅、熔融二氧化硅、微晶二氧化硅、微晶均密石英岩、硅藻土、珍珠岩)或合成二氧化硅(如煅制的二氧化硅、沉淀的二氧化硅);云母(包括云母的研磨等级、云母的白色等级、云母的表面改性的等级、金属涂覆的云母等级);金属氧化物和其他化合物(例如二氧化钛、三水合氧化铝、硅灰石、硫酸钡、氧化锑、氧化镁、氢氧化镁、硫酸钙、无水硫酸钙、二水合硫酸钙、长石和霞石正长岩);微球、实心微球、空心微球(如涂覆的空心微球填料、金属铝(metalite aluminium)微球、聚合物包封的气体微球);合成硅酸盐(如硅酸铝、莫来石、硅线石、蓝晶石、红柱石、合成碱金属铝硅酸盐、硅酸钙、硅酸镁、硅酸锆)。

[0109] 合适的填料包括例如碳酸钙、氧化镁、煅制的疏水性二氧化硅、或木质素。合适的疏水性煅制的二氧化硅包括例如 **AEROSIL®** R812 (BET表面积 $\text{g}/\text{cm}^2$  230-290)、**AEROSIL®** R974 (BET表面积 $\text{g}/\text{cm}^2$  150-190) 或 **AEROSIL®** 200 (BET表面积 $\text{g}/\text{cm}^2$  200 $\pm$ 25)。

[0110] 合适的增粘剂包括例如C5基石油树脂、C9基石油树脂、二环戊二烯基石油树脂、松香基石油树脂、多萜树脂、萜烯酚树脂、邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二辛酯。

[0111] 如上所讨论,本发明的实施例涉及可湿气固化的粘合剂组合物,这些可湿气固化的粘合剂组合物包括一种或多种反应性聚合物(其可以是一种或多种具有与该一种或多种聚合物相关的至少两个羟基官能团的羟基封端的聚二甲基硅氧烷(PDMS))、一种或多种粘合剂组分、交联剂和催化剂。该一种或多种粘合剂组分包括硅酮聚合物或硅酮聚合物(如PSA)的混合物。任选的添加剂包括例如一种或多种硅酮油、一种或多种吸收性材料、填料等。

[0112] 通常,该一种或多种羟基封端的PDMS的总重量百分比是等于100重量百分比的该粘合剂组合物的总重量的3重量百分比至50重量百分比、特别是3重量百分比至42重量百分比、更特别是4重量百分比至40重量百分比、并且特别是5重量百分比至35重量百分比。附加的范围包括等于100重量百分比的该粘合剂组合物的总重量的5重量百分比至30重量百分比、特别是10重量百分比至25重量百分比、更特别是15重量百分比至25重量百分比、并且特别是12重量百分比至27重量百分比。应当理解,在3重量百分比与50重量百分比之间的所有范围和值包括在内。

[0113] 该反应性硅酮聚合物的总重量百分比是等于100重量百分比的该粘合剂组合物的总重量的5重量百分比至50重量百分比、特别是10重量百分比至40重量百分比、更特别是20重量百分比至30重量百分比、并且特别是15重量百分比至35重量百分比。应当理解,在5重量百分比与50重量百分比之间的所有范围和值包括在内。

[0114] 存在的交联剂的总重量是等于100重量百分比的该粘合剂组合物的总重量的0.2重量百分比至5重量百分比、特别是0.5重量百分比至5重量百分比、更特别是0.7重量百分比至4重量百分比、并且特别是1重量百分比至5重量百分比。附加的范围包括等于100重量

百分比的该粘合剂组合物的总重量的0.5重量百分比至4重量百分比、特别是1重量百分比至4重量百分比、更特别是2重量百分比至4重量百分比、并且特别是1重量百分比至3重量百分比。应当理解,在0.2重量百分比与5重量百分比之间的所有范围和值包括在内。

[0115] 催化剂的总重量浓度是等于100重量百分比的该粘合剂组合物的总重量的0.05重量百分比至0.6重量百分比、特别是0.05重量百分比至0.5重量百分比、更特别是0.1重量百分比至0.4重量百分比、并且特别是0.2重量百分比至0.3重量百分比。附加的范围包括等于100重量百分比的该粘合剂组合物的总重量的0.1重量百分比至0.5重量百分比、特别是0.2重量百分比至0.5重量百分比、更特别是0.2重量百分比至0.4重量百分比、并且特别是0.3重量百分比至0.4重量百分比。应当理解,在0.05重量百分比与0.6重量百分比之间的所有范围和值包括在内。

[0116] 任选的一种或多种添加剂的总重量百分比是基于该粘合剂组合物的总100重量百分比的0重量百分比至50重量百分比、特别是0.5重量百分比至45重量百分比、更特别是1重量百分比至40重量百分比、并且特别是2重量百分比至35重量百分比。附加的范围包括等于100重量百分比的该粘合剂组合物的总重量的3重量百分比至30重量百分比、特别是4重量百分比至20重量百分比、更特别是5重量百分比至25重量百分比、并且特别是5重量百分比至10重量百分比。应当理解,在0重量百分比至50重量百分比之间的所有范围和值包括在内。

[0117] 在某些实施例中,交联剂与一种或多种羟基封端的聚二甲基硅氧烷的比率是0.01:1,更特别地0.07:1,甚至更特别地0.05:1,并且最特别地0.04:1。应当理解,在0.01:1至0.07:1之间的所有比率和范围包括在内。

[0118] 在其他实施例中,一种或多种羟基封端的聚二甲基硅氧烷与硅酮聚合物(PSA)的比率是0.05:1,更特别地0.6:1,甚至更特别地0.1:1,并且最特别地0.3:1。应当理解,在0.05:1至0.6:1之间的所有比率和范围包括在内。

[0119] 在还其他实施例中,硅酮聚合物(PSA)与交联剂的比率是3:1,更特别地500:1,甚至更特别地50:1,并且最特别地100:1。应当理解,在3:1至500:1之间的所有比率和范围包括在内。

[0120] 在又其他实施例中,一种或多种羟基封端的聚二甲基硅氧烷与催化剂的比率是95:1,更特别地90:1,甚至更特别地70:1,并且最特别地50:1。应当理解,在50:1至95:1之间的所有比率和范围包括在内。

[0121] 在还又其他实施例中,硅酮聚合物(PSA)与催化剂的比率是3:1,更特别地610:1,甚至更特别地100:1,并且最特别地250:1。应当理解,在3:1至610:1之间的所有比率和范围包括在内。

[0122] 在还另外的实施例中,交联剂与催化剂的比率是0.5:1,更特别地0.7:1,甚至更特别地2.6:1,并且最特别地3:1。应当理解,在0.5:1至3:1之间的所有比率和范围包括在内。

[0123] 实施例提供了一种将医疗装置可拆除地并且粘合地附接到皮肤表面的方法,该方法包括以下步骤:

[0124] -提供医疗装置,该医疗装置包括如本文中披露的可湿气固化的粘合剂组合物;

[0125] -将该可湿气固化的粘合剂施用到该皮肤表面;

[0126] -将该可湿气固化的粘合剂暴露于湿气,从而将该可湿气固化的粘合剂从液体状

态转换到粘合状态。

[0127] “液体状态”还可以称为“施用状态”，即将组合物施用于皮肤的组合物的状态。“粘合状态”还可以称为“佩戴状态”，即粘合剂在皮肤上佩戴的状态。在实施例1中，该组合物在液体状态下具有低于0.4MPa·s的复粘度 $|\eta^*|$ 。在实施例2中，该组合物在粘合状态下具有比液体状态的复粘度 $|\eta^*|$ 更高的复粘度 $|\eta^*|$ 。在实施例3中，该组合物在粘合状态下具有高于1N/25mm的第二次重复的剥离力。

[0128] 在固化后具有高于1N/25mm的重复的剥离力的组合物是有利的，因为剥离力足够高以确保该粘合剂保持适当地附接至基材。

[0129] 本发明的诸位发明人已经发现在固化前具有低于0.4MPa·s的复粘度 $|\eta^*|$ 的组合物是有利的，因为它能够迅速流入基材诸如皮肤的结构，并且因此能够迅速润湿基材并且为充分的粘附形成良好的基础。润湿意指组合物与基材的表面发生直接接触，包括在必要时，流入基材的微结构和宏观结构中。

[0130] 具体地，在用于造口装置的压敏粘合剂的领域内，我们的实验显示对于当组合物将足够快速地流入皮肤的粗糙处中并且由此获得期望的粘合剂接触以便能够在平均造口装置使用者附接装置实际使用的时间段内围绕使用者的人造口密封的时候，0.4MPa·s的复粘度是上阈。

[0131] 在实施例4中，在固化后组合物具有高于选自1.5、2、2.5、3、3.5、4、4.5、5、6、7、8、9以及10N/25mm的值的第二次重复的剥离力。

[0132] 例如，在固化后组合物的第二次重复的剥离力可以高于2.5N/25mm。

[0133] 在实施例5中，当如在本文中描述的在1Hz下测量时，在固化后组合物具有在 $10^3$ - $10^5$ Pa或 $10^3$ - $10^4$ Pa或 $10^4$ - $10^5$ Pa范围内的 $G'$ 。

[0134] 在实施例6中，当如在本文中描述的在1Hz下测量时，在固化后组合物具有在 $10^3$ - $10^5$ Pa或 $10^3$ - $10^4$ Pa范围内的 $G''$ 。

[0135] 该方法可以由除了在其上附接该粘合剂的使用者之外的人进行。例如，该方法可以由收费协助该使用者的商业服务提供者进行。此类商业服务提供者存在并且向例如造口术使用者或具有伤口的人提供付费服务。该服务可以包括服务提供者作为造口术使用者移除和施用造口袋或者为具有伤口的人移除和施用创伤敷料。

[0136] 还可以进行该方法以获得来自造口术使用者的排出物的样品或来自具有伤口的人的伤口流出物的样品。例如，医护专业人员可能需要人造口排出物或伤口流出物样品，以便作出医学决策或通常评估使用者的身体状况。在这种情况下，医护专业人员可以命令取样由专业服务提供者进行，以确保取样正确发生。同样，付费商业服务提供者将进行该方法，目的是为医护专业人员提供样品。这种有偿服务以商业条款存在，并且在以经济获益为目的连续且独立的基础上操作。它们并不仅仅依赖于所讨论的使用者的指示进行操作。例如，它们可以直接在医护专业人员的指示下工作。

[0137] 在实施例7中，该医疗装置是包括粘性薄片的造口装置，该粘性薄片包括如本文所披露的可湿气固化的粘合剂组合物。

[0138] 在一些实施例中，组合物是用于将医用装置诸如伤口敷料或造口装置固定至使用者的皮肤。

[0139] 造口装置可适用于与结肠造口术、回肠造口术或尿道造口术相结合。造口装置可

以是闭合式器具。

[0140] 造口装置可以是开放式器具。开放式造口术器具被构造成当器具附接至使用者的皮肤时被清空；典型地通过袋子底部的排出口。

[0141] 造口装置可以是一件式器具，包括：a) 围绕人造口开口可附接的基板（也称为体侧构件或面板）；并且包括b) 附接至基板的收集袋。

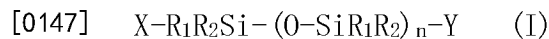
[0142] 造口装置可以是两件式器具，包括：a) 围绕人造口开口可附接的基板（也称为体侧构件）；并且包括b) 可附接至基板的单独的收集袋。在这种两件式配置中，可以替换收集袋而无需替换人造口开口周围的附接至皮肤的基板。单独的收集袋可以本身已知的任何常规方式，例如，经由机械联接，诸如联接圈，或通过粘性凸缘附接至体侧构件。

[0143] 在实施例中，组合物是用于将两件式造口装置的粘性薄片固定至使用者的皮肤。关于两件式装置，使用本发明的组合物可以是有利的，因为可以在没有收集袋的存在的情况下进行粘合剂的转换，该收集袋可以在粘合剂转换后附接。

[0144] 另外的实施例包括在以下段落中，如下从1到42连续编号：

[0145] 1. 一种可湿气固化的粘合剂组合物，包含：反应性组分，其中该反应性组分包含反应性硅酮聚合物或反应性硅酮聚合物的混合物；粘合剂组分，其中该粘合剂组分包含压敏硅酮粘合剂或压敏粘合剂的混合物；交联剂；和催化剂。

[0146] 2. 如段落1所述的粘合剂组合物，其中该反应性硅酮聚合物或反应性硅酮聚合物的混合物包含式(I)的聚硅氧烷：



[0148] 其中X和Y是OH；

[0149] 其中R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>独立地是相同或不同的并且选自下组，该组由以下各项组成：C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基、在一个或多个碳上被一个或多个卤素原子取代的C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基、在一个或多个碳上被氰基(-CN)基团取代的C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>烷基、苯基、以及在一个或多个碳上被卤素原子或氰基基团取代的苯基；并且

[0150] 其中n是从1至10,000的数。

[0151] 3. 如段落1所述的粘合剂组合物，其中该反应性硅酮聚合物或反应性硅酮聚合物的混合物包含式(II)的聚硅氧烷：



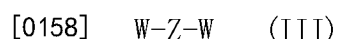
[0153] 其中k和m独立地是从0至3的整数，前提是k+m>0；

[0154] 其中R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>和R<sub>4</sub>独立地是相同或不同的并且选自下组，该组由以下各项组成：C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基、在一个或多个碳上被一个或多个卤素原子取代的C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基、在一个或多个碳上被氰基(-CN)基团取代的C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>烷基、苯基、以及在一个或多个碳上被卤素原子或氰基基团取代的苯基；

[0155] 其中R<sub>3</sub>是C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基；并且

[0156] 其中n是从1至10,000的数。

[0157] 4. 如段落1所述的粘合剂组合物，其中该反应性硅酮聚合物或反应性硅酮聚合物的混合物包含式(III)的聚硅氧烷：

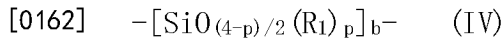


[0159] 其中W选自由-Si(R<sub>1</sub>)<sub>2</sub>OH和-Si(R'')<sub>2</sub>-(D)<sub>d</sub>-R'''-SiR''<sup>k</sup>(OR<sub>5</sub>)<sub>3-k</sub>组成的组，其中D

是 $-R''-(Si(R'')_2-O)_r-Si(R'')_2-$ 并且 $R''$ 选自由 $C_1-C_6$ 烷基、乙烯基、苯基和氟化 $C_1-C_6$ 烷基组成的组, $R''$ 是二价烃基, $r$ 是在1与6之间的整数,并且 $d$ 是0或从1至100的整数, $R_5$ 是 $C_1-C_6$ 烷基或烷氧基,并且 $k$ 是0、1或2;

[0160] 其中 $Z$ 是线性有机或聚硅氧烷聚合物主链。

[0161] 5.如段落4所述的粘合剂组合物,其中 $Z$ 是式(IV)的聚硅氧烷:



[0163] 其中 $b$ 是从50-5,000的整数, $p$ 平均是1.9-2.0,并且 $R_1$ 选自下组,该组由以下各项组成: $C_1-C_{10}$ 烷基、在一个或多个碳上被一个或多个卤素原子取代的 $C_1-C_{10}$ 烷基、在一个或多个碳上被氰基(-CN)基团取代的 $C_1-C_{18}$ 烷基、苯基、以及在一个或多个碳上被卤素原子或氰基基团取代的苯基。

[0164] 6.如段落3所述的粘合剂组合物,其中 $R_1$ 、 $R_2$ 和 $R_4$ 是相同或不同的并且选自由具有从1至4个碳原子的一价烷基组成的组。

[0165] 7.如段落6所述的粘合剂组合物,其中 $R_1$ 和/或 $R_2$ 和/或 $R_4$ 是甲基。

[0166] 8.如段落1至7中任一项所述的粘合剂组合物,其中该反应性硅酮聚合物或反应性硅酮聚合物的混合物的粘度在25°C下是从5至500,000cSt。

[0167] 9.如段落8所述的粘合剂组合物,其中该反应性硅酮聚合物或反应性硅酮聚合物的混合物的粘度是从1,000-100,000cSt。

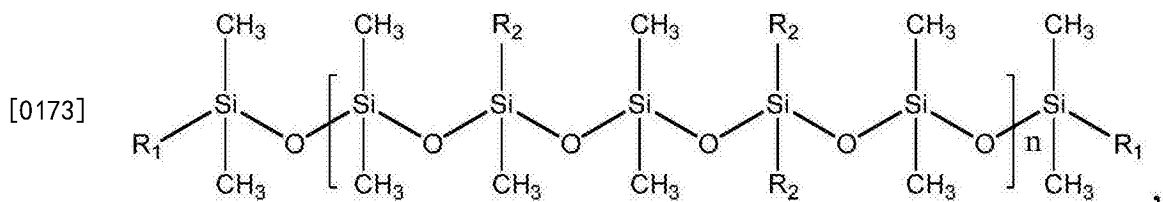
[0168] 10.如段落1至9中任一项所述的粘合剂组合物,其中该粘合剂组分的压敏硅酮粘合剂是缩聚的有机聚硅氧烷树脂,其是硅烷醇封端的有机聚硅氧烷和含有至少一个 $RSiO_{3/2}$ 或 $SiO_{4/2}$ 硅烷氧基单元的硅酸盐有机聚硅氧烷树脂在碱存在下的一种或多种反应产物以提供该缩聚的有机聚硅氧烷树脂。

[0169] 11.如段落10所述的粘合剂组合物,其中该硅酸盐树脂是MQ型硅酸盐树脂。

[0170] 12.如段落11所述的粘合剂组合物,其中该MQ树脂包含被包含 $R_3SiO$ 的M单元的壳包围的包含 $SiO_{4/2}$ 的三维Q单元的芯,并且任选地,在该树脂中一个或多个 $R$ 可以是OH或H。

[0171] 13.如段落12所述的粘合剂组合物,其中至少一个 $R$ 是甲基。

[0172] 14.如段落10至13中任一项所述的粘合剂组合物,其中该硅烷醇封端的有机聚硅氧烷包括以下结构:



[0174] 其中 $R_1$ 是OH;

[0175]  $R_2$ 是甲基、苯基、或乙烯基;并且

[0176]  $n$ 是从1至500、更特别是10至400、甚至更特别是50至300并且特别是150至200,包括其间的全部范围和值。

[0177] 15.如段落14所述的粘合剂组合物,其中 $R_2$ 是甲基。

[0178] 16.如段落10所述的粘合剂组合物,其中该硅酸盐有机聚硅氧烷树脂包含包括式 $[RSiO_{3/2}]_n$ 的倍半硅氧烷,其中每个 $R$ 独立地是H、烷基、芳基、反应性官能团或烷氧基,并且 $n$ 是4至18。

[0179] 17. 如段落16所述的粘合剂组合物,其中当n等于6、8、10或12时,一个R是反应性官能团。

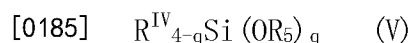
[0180] 18. 如段落17所述的粘合剂组合物,其中该反应性官能团是卤代二烷基甲硅烷基烷基、二卤代烷基甲硅烷基烷基、三卤代烷基甲硅烷基、乙烯基、硅烷基、环烷基氢氧化物(cyclicalklyhydroxide)、烷基氢氧化物、环烷基二氢氧化物(cyclicalkyldihydroxide)、环氧基、或烷基封端的环氧基。

[0181] 19. 如段落10至18中任一项所述的粘合剂组合物,其中该硅酸盐有机聚硅氧烷树脂的Mw具有1000至10,000kDa的范围。

[0182] 20. 如段落1至19中任一项所述的粘合剂组合物,其中该粘合剂组分的压敏硅酮粘合剂选自下组,该组由以下各项组成:Dow**Corning**® 7-4400粘合剂、Dow**Corning**® 7-4500粘合剂、Dow**Corning**® 7-4600粘合剂、Dow**Corning**® 7-4560。

[0183] 21. 根据前述段落中任一项所述的粘合剂组合物,其中该交联剂包含至少两个可水解基团并且选自下组,该组由以下各项组成:硅酮、有机聚合物、单硅烷分子和二硅烷分子。

[0184] 22. 根据前述段落中任一项所述的粘合剂组合物,其中该交联剂是式(V)的单硅烷:

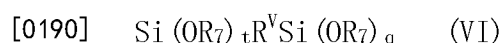


[0186] 其中R<sup>IV</sup>是选自由直链烷基、支链烷基、烯丙基、苯基、取代的苯基、乙酰氧基和肟组成的组的有机基团;

[0187] 其中R<sub>5</sub>选自下组,该组由以下各项组成:氢、甲基和乙基;并且

[0188] 其中q是0或从1至4的整数。

[0189] 23. 根据前述段落中任一项所述的粘合剂组合物,其中该交联剂是式(VI)的二硅烷:



[0191] 其中t和q独立地是从1至3的整数;

[0192] 其中R<sup>V</sup>是有机或聚硅氧烷基部分;并且

[0193] 其中R<sub>7</sub>选自下组,该组由以下各项组成:氢、甲基和乙基。

[0194] 24. 如段落22所述的粘合剂组合物,其中该交联剂选自下组,该组由以下各项组成:甲基三(甲氧基)硅烷(MTM)、乙烯基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、异丁基三甲氧基硅烷(iBTM)、乙基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、肟基硅烷、乙酰氧基硅烷、丙酮肟硅烷和环氧硅烷。

[0195] 25. 根据前述段落中任一项所述的粘合剂组合物,其中该催化剂是含金属的催化剂,该含金属的催化剂包含选自下组的金属,该组由以下各项组成:锡、铅、锑、铁、镉、钡、锰、锌、铬、钴、镍、铝、镓、锆、钛和锆。

[0196] 26. 如段落25所述的粘合剂组合物,其中该催化剂是钛催化剂。

[0197] 27. 根据前述段落中任一项所述的粘合剂组合物,进一步包含水状胶体,其中该水状胶体选自瓜尔胶、刺槐豆胶、果胶、马铃薯淀粉、藻酸盐、明胶、黄原胶或梧桐胶、纤维素衍生物、羧甲基纤维素的盐、羧甲基纤维素钠、甲基纤维素、羟丙基纤维素、羟乙基纤维素、淀粉乙醇酸钠、聚乙烯醇以及它们的混合物。

- [0198] 28. 根据前述段落中任一项所述的粘合剂组合物,进一步包含增塑剂。
- [0199] 29. 如段落28所述的粘合剂组合物,其中该增塑剂是聚二甲基硅氧烷油。
- [0200] 30. 根据前述段落中任一项所述的粘合剂组合物,其中该粘合剂组合物包含填料。
- [0201] 31. 如段落30所述的粘合剂组合物,其中该填料是碳酸钙、氧化镁、疏水性煅制的二氧化硅、或木质素。
- [0202] 32. 根据前述段落中任一项所述的粘合剂组合物,进一步包含增粘剂。
- [0203] 33. 如段落32所述的粘合剂组合物,其中该增粘剂是多萜树脂。
- [0204] 34. 根据前述段落中任一项所述的粘合剂组合物,进一步包含粘合促进剂。
- [0205] 35. 如段落34所述的粘合剂组合物,其中该粘合促进剂是3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、2-3(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、或甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷。
- [0206] 36. 根据前述段落中任一项所述的粘合剂组合物,其中该粘合剂组合物是单组分可固化组合物。
- [0207] 37. 一种制备根据段落1至26中任一项所述的可湿气固化的粘合剂组合物的方法,该方法包括以下步骤:
- [0208] 组合一种或多种反应性硅酮聚合物、一种或多种压敏粘合剂、交联剂和催化剂以形成该可湿气固化的粘合剂组合物。
- [0209] 38. 如段落37所述的方法,进一步包括将水状胶体、增塑剂、填料或增粘剂中的一种或多种与该可湿气固化的粘合剂组合物组合。
- [0210] 39. 一种将医疗装置可拆除地并且粘合地附接到皮肤表面的方法,该方法包括以下步骤:
- [0211] 提供医疗装置,该医疗装置包括根据权利要求1至36中任一项所述的可湿气固化的粘合剂组合物;
- [0212] 将该可湿气固化的粘合剂施用到该皮肤表面;
- [0213] 将该可湿气固化的粘合剂暴露于湿气,从而将该可湿气固化的粘合剂从施用状态转换到佩戴状态。
- [0214] 40. 一种成套产品,包括:
- [0215] 根据段落1至36中任一项所述的可湿气固化的粘合剂组合物;以及
- [0216] 将该可湿气固化的组合物施用到皮肤表面的说明书。
- [0217] 41. 根据段落40所述的成套产品,其中该成套产品进一步包括与该成套产品相关联的医疗装置。
- [0218] 42. 根据段落41所述的成套产品,其中该医疗装置是造口装置。
- [0219] 测量方法
- [0220] 动力学分析(DMA)和 $G'$ 、 $G''$ 、 $\tan(\delta)$ 以及复粘度 $|\eta^*|$ 的确定
- [0221] 参数 $G'$ 、 $G''$ 、 $\tan(\delta)$ 以及复粘度 $|\eta^*|$ 通过扫频如下进行测量。将粘合剂压成1mm厚度的板。切出直径为25mm的圆形样品,并且将它放在来自赛默飞世尔科技公司(Thermo Scientific)的哈克(Haake) RheoStress 6000旋转流变仪中。所应用的几何体是25mm平行板,并且将剪切应力固定在5556Pa下,并且在测量开始时对样品施用0.9-1.05mm的间隙尺寸以获得大约5N的法向力。测量在32°C下进行。

[0222] 对于复粘度 $|\eta^*|$ ,使用在0.01Hz的频率下测量的值。随着从100Hz至0.01Hz的扫频运行测试。

[0223] 剥离力

[0224] 从制备的片材组合物切割出 $25 \times 100\text{mm}$ 的样品,并且然后将一片 $25 \times 300\text{mm}$ 的辅助带添加至样品之上。在 $23^\circ\text{C}$ 和50%相对湿度下调理30分钟后,将样品安置在张力测试机(来自英斯特朗(Instron)的INSTRON 5564)中,并且从Teflon基材以 $304\text{mm}/\text{min}$ 的速度进行90度剥离测试。结果以 $\text{N}/25\text{mm}$ 给出。

[0225] 如果对于特定的测量是需要的,则针对单独组合物如在此以下描述那样转换样品。

[0226] 将样品附接至基材上并且在完全未转换的情况下剥离(“未转换的”),附接至基材上,然后转换并且然后剥离(“第1次剥离,在基材上转换的”),附接至基材上,然后转换,然后剥离并且然后重新附接并且第二次剥离(“第2次重复的剥离,在基材上转换的”)或者首先转换,然后附接至基材上并且然后剥离(“转换未在基材上时的剥离”)。

[0227] 针对第2次重复的剥离,在基材上转换后,另外使用在 $23^\circ\text{C}$ 和50%相对湿度下30分钟调理,然后进行第二次重复的剥离。

[0228] 剥离测试在 $23^\circ\text{C}$ 和50%相对湿度的气候控制室中进行。剥离角度固定为 $90^\circ$ ,并且剥离速度为 $304\text{mm}/\text{min}$ 。停留时间,意指样品在测试前静止的时间,为30分钟。

[0229] 将安置在钢板中的Teflon基材(2.0mm PFTE,订单号SPTFE0020INA,来自丹麦罗斯基勒(Roskilde, Denmark)的RIAS)附接至剥离大锤上。从0.4mm厚的粘合剂片材冲压出尺寸为 $25 \times 100\text{mm}$ 的粘合剂条。将辅助带(25mm宽)安置在粘合剂上,具有10mm重叠。离型衬垫在一端被提起以与辅助带重叠。使用具有2kg负载的自动辊将粘合剂施用至基材上。平均负载的平均值报告为 $\text{N}/25\text{mm}$ 。观察、记录失效类型,即内聚失效或粘合失效,并用剥离数据报告。

[0230] 湿气吸收性

[0231] 通过在两个离型衬垫之间热成形至0.5mm厚的粘合剂膜来制备样品。使用冲孔工具冲压出样品。样品大小是 $25 \times 25\text{mm}$ 。移除离型衬垫。将样品胶合到目标玻璃并且放置于具有生理盐水的烧杯中,并且放置于 $37^\circ\text{C}$ 下的恒温箱中。

[0232] 在开头(M(开始))和在2小时后(M(2小时))称重样品。在称重之前,使用布将目标玻璃弄干。对于 $25 \times 25\text{mm}$ 样品,面积是 $6.25\text{cm}^2$ (表面边缘不计入面积内)。湿气吸收性可以计算为:2小时后的吸水率 $= (M(2\text{小时}) - M(\text{开始})) / 6.25\text{cm}^2$ 。结果是以 $\text{g}/\text{cm}^2/2\text{h}$ 的单位计。

[0233] 耐腐蚀性

[0234] 耐腐蚀性是粘合剂组合物当暴露于湿气时能够抵抗分解的程度的量度。能够处理湿气的粘合剂组合物典型地是有点吸收性的。吸收将确保例如使用者皮肤上的湿气被吸收到粘合剂中,并且从而远离它可能导致损伤的皮肤表面。然而,太多的吸收可能去稳定化粘合剂,因为粘合剂的过度溶胀导致内聚力降低。因此,可优选的是平衡粘合剂组合物的吸收和内聚力。具有吸收与内聚力之间良好平衡关系的粘合剂将典型地表现出良好的耐腐蚀性。具有0.5mm厚度、55mm外径和25mm直径的孔的组合物盘在顶部表面上涂覆有不可渗透的低密度聚乙烯(LDPE)膜。

[0235] 组合物的另一面通过双面胶带附接至盘的表面上,并且将该系统安置在11大口瓶中,该系统以直立状态在大口瓶的中间。使用在脱矿质水中的0.9重量%NaCl将大口瓶填充



一半并且使用盖子封闭。将大口瓶以平躺状态放置在两个辊之间,并且在一个方向上以20rpm的速度滚动并且在另一个方向上以20rpm的速度滚动,各自持续1分钟。如果腐蚀被认为是作为损失材料的结果,这会被注意到。此外,测量以mm为单位的溶胀(在一侧),并将结果报告为两次独立测量的平均值。这种腐蚀测量的结果是耐水性的指示。在24小时后测量所有数据。测试在20℃下完成。

[0236] 湿蒸汽传输率

[0237] 湿蒸汽传输率(MVTR)是使用了倒杯法(inverted cup method)以在24小时时间段内克每平方米( $\text{g}/\text{m}^2$ )来测量的。

[0238] 使用的是水或水蒸汽不可渗透的、有**Ø35 mm**的开口的容器或杯子。将20ml盐水(脱矿质水中含有0.9%NaCl)放置在容器中并且用测试粘合剂将开口密封,该测试粘合剂安置在高度可渗透的聚氨酯(PU)背衬膜(来自Intellicoat的BL9601箔)上。将容器放置在电加热的箱中并将容器或杯子倒置,这样水就与该粘合剂相接触。将箱维持在32℃。在所有实验中使用膜参考以控制测试条件的任何变化。

[0239] 容器的重量损失是随着时间而变的。重量损失是由于水通过粘合剂和/或膜的传输而产生的。此差值用于计算测试粘合剂膜的MVTR。MVTR是用每时间的重量损失除以杯子中开口的面积( $\text{g}/\text{m}^2/24\text{h}$ )来计算的。

[0240] 材料的MVTR是该材料厚度的线性函数。因此,当报告MVTR来表征材料时,通告所要报告MVTR的材料厚度是很重要的。

[0241] 最后,我们注意到通过使用这个方法,我们由于使用了支撑PU膜而引入误差。利用粘合剂/膜层层压件是两个串联电阻的系统来消除误差。当膜和粘合剂均匀时,传输速率可被表示为:

[0242]  $1/P(\text{测量的}) = 1/P(\text{膜}) + 1/P(\text{粘合剂})$ 。

[0243] 因此,通过知道膜的渗透率和粘合剂的厚度,就可以用下面的表达式计算粘合剂真实的渗透率, $P(\text{粘合剂})$ :

[0244]  $P(\text{粘合剂}) = d(\text{粘合剂}) / 150\mu\text{m} * 1 / (1/P(\text{测量}) - 1/P(\text{膜}))$ ,

[0245] 式中 $d(\text{粘合剂})$ 是该粘合剂的实际测量厚度,并且 $P(\text{膜})$ 是在没有任何粘合剂时膜的MVTR,并且 $P(\text{测量})$ 是实际测量的MVTR。

[0246] 实例

[0247] BioPSA 7-4600、7-4560和7-4400用作本文的组分。这些聚合物从道康宁公司(Dow Corning)得到并通过使用两个端OH基团封端的聚(二甲基硅氧烷)与树脂反应制得。通过改变树脂与聚合物的比率,有可能调整特性(表A)

[0248] 表A:实例中使用的不同的母体粘性聚合物和特性

[0249]

粘性聚合物	树脂/聚合物	特性
BioPSA 7-4600	55/45	高粘性
BioPSA 7-4500	60/40	中等粘性
BioPSA 7-4400	65/35	低粘性

[0250] 表B:实例中用于产生粘附性的不同BioPSA衍生的材料

[0251]	粘性聚合物 (重量%)	聚(二甲基硅氧烷)油 (重量%)
	7-4560	100 cSt (10%)
	7-4560 (90%)	300,000 cSt (10%)
	7-4560 (90%)	1,000 cSt (10%)
[0252]	7-4600 (90%)	100 cSt (10%)
	7-4400 (80%)	100 cSt (20%)
	7-4560 (90%)	12,500 cSt (10%)
	7-4560 (45%) + 7-4400 (40%)	300,000 cSt (5%) + 100 cSt (10)

[0253] 在一些实例中使用可商购的Trio Silken人造口凝胶。组合物像Trio Silken人造口凝胶典型地包含作为反应性聚合物的OH封端的PDMS、作为交联剂的甲基三甲氧基硅烷、钛催化剂和二氧化硅颗粒。下表给出了近似量。

[0254] 表C:具有像Trio Silken人造口凝胶的特性的凝胶的主要组分

组分	近似含量	备注
OH 封端的 PDMS (反应性聚合物)	84 重量%	Mn: 28,200 g/mol, Mw: 59,600 g/mol, PDI: 2.11
[0255] 甲基三甲氧基硅烷	0.85 重量%	
钛含量	1,000 ppm	
二氧化硅颗粒	10 重量%	
其他组分	至达到 100%	

[0256] 实例组合物

[0257] 组合物1 (BTHCS5):BioPSA 7-4560,Trio,和混合的水状胶体。54:36:10重量%

[0258] 使用Speedmixer在3000rpm下将Trio Silken(18g,36重量%,翠欧健康护理(Trio Healthcare))与水状胶体(5g,10重量%)的混合物混合3分钟。水状胶体混合物由羧甲基纤维素(20重量%)、瓜尔胶(40重量%)、明胶(30重量%)以及果胶(10重量%)组成。将非反应性的硅酮聚合物BioPSA(27g,54重量%,道康宁7-4560)添加至混合物,并且使用Speedmixer在3000rpm下再混合混合物3分钟。使用涂覆器,将所得的混合物涂覆在聚氨酯Biatin膜(30 $\mu$ m)上。针对转换实验,此组合物在32 $^{\circ}$ C的烘箱中或在32 $^{\circ}$ C和50%相对湿度的湿度柜(宾德(Binder)KBF)中转换。

[0259] 组合物2 (BTHCS9):BioPSA 7-4560,Trio,和马铃薯淀粉。54:36:10重量%

[0260] 使用Speedmixer在3000rpm下将Trio Silken(18g,36重量%,翠欧健康护理)与马

铃薯淀粉 (5g, 10重量%) 的混合物混合3分钟。将非反应性的硅酮聚合物BioPSA (27g, 54重量%, 道康宁7-4560) 添加至混合物, 并且使用Speedmixer在3000rpm下再混合混合物3分钟。使用涂覆器, 将所得的混合物涂覆在PU Biatin膜上。针对转换实验, 此组合物在32℃的烘箱中转换。

[0261] 组合物3 (BTHCS8): BioPSA 7-4560, Trio, 和CMC。54:36:10重量%

[0262] 使用Speedmixer在3000rpm下将Trio Silken (18g, 36重量%, 翠欧健康护理) 与羧甲基纤维素 (5g, 10重量%) 的混合物混合3分钟。将非反应性的硅酮聚合物BioPSA (27g, 54重量%, 道康宁7-4560) 添加至混合物, 并且使用Speedmixer在3000rpm下再混合混合物3分钟。使用涂覆器, 将所得的混合物涂覆在PU Biatin膜 (30 $\mu$ m) 上。针对转换实验, 此组合物在32℃的烘箱中转换。

[0263] 组合物4 (BTHCS5-32): BioPSA 7-4560, Trio, 和干燥的 (80℃) 混合的水状胶体。54:36:10重量%

[0264] 使用Speedmixer在3000rpm下将Trio Silken (18g, 36重量%, 翠欧健康护理) 与水状胶体 (5g, 10重量%) 的混合物混合3分钟。该水状胶体混合物由羧甲基纤维素 (20重量%)、瓜尔胶 (40重量%)、明胶 (30重量%) 以及果胶 (10重量%) 组成。在使用前, 将水状胶体在80℃的烘箱中干燥。水状胶体的总含水量测量为2.28重量%。将非反应性的硅酮聚合物BioPSA (27g, 54重量%, 道康宁7-4560) 添加至混合物, 并且使用Speedmixer在3000rpm下再混合混合物3分钟。使用涂覆器, 将所得的混合物涂覆在聚氨酯Biatin膜 (30 $\mu$ m) 上。针对转换实验, 此组合物在32℃的烘箱中转换。

[0265] 组合物5 (BTHCS8-25): BioPSA 7-4560, Trio, 和干燥的 (80℃) CMC。54:36:10重量%

[0266] 使用Speedmixer在3000rpm下将Trio Silken (18g, 36重量%, 翠欧健康护理) 与干燥的 CMC (5g, 10重量%) 混合3分钟。在使用前, 将水状胶体在80℃的烘箱中干燥。水状胶体的总含水量测量为2.73重量%。将非反应性的硅酮聚合物BioPSA (27g, 54重量%, 道康宁7-4560) 添加至混合物, 并且使用Speedmixer在3000rpm下再混合混合物3分钟。使用涂覆器, 将所得的混合物涂覆在PU Biatin膜 (30 $\mu$ m) 上。针对转换实验, 此组合物在32℃的烘箱中转换。

[0267] 组合物6 (BTHCS17): BioPSA 7-4560, Trio, 和干燥的 (80℃) 混合的水状胶体。24:36:40重量%

[0268] 使用Speedmixer在3000rpm下将Trio Silken (12g, 24重量%, 翠欧健康护理) 与水状胶体 (20g, 40重量%) 的混合物混合3分钟。该水状胶体混合物由羧甲基纤维素 (20重量%, Akucell AF 2881, 阿克苏诺贝尔公司)、瓜尔胶 (40重量%、瓜尔胶FG-200, 诺迪斯克明胶公司 (Nordisk Gelatine))、明胶 (30重量%, 明胶UF220, 普邦明胶有限公司 (PB Gelatins GmbH)) 以及果胶 (10重量%, LM 12CG-Z/200, 斯比凯可公司 (CP Kelco)) 组成。在添加至配制品前, 将水状胶体在80℃下干燥, 直到它们达到2.43重量%的含水量。将非反应性的硅酮聚合物BioPSA (18g, 36重量%, 道康宁7-4560) 添加至混合物, 并且使用Speedmixer在3000rpm下再混合混合物3分钟。使用涂覆器, 将所得的混合物涂覆在膜上, 并且在测试前, 将膜在烘箱中在32℃下在50%的相对湿度下固化。

[0269] 组合物7 (BTHCS10): BioPSA 7-4560, Trio, 和干燥的 (80℃) 混合的水状胶体。45:

30:25重量%

[0270] 使用Speedmixer在3000rpm下将Trio Silken (15g, 30重量%, 翠欧健康护理) 与水状胶体 (12.5g, 25重量%) 的混合物混合3分钟。水状胶体混合物由羧甲基纤维素 (20重量%, Akucell AF 2881, 阿克苏诺贝尔公司)、瓜尔胶 (40重量%、瓜尔胶FG-200, 诺迪斯克明胶公司 (Nordisk Gelatine))、明胶 (30重量%, 明胶UF220, 普邦明胶有限公司) 以及果胶 (10重量%, LM 12CG-Z/200, 斯比凯可公司) 组成。在添加至配制品前, 将水状胶体在80℃下干燥, 直到它们达到2.16重量%的含水量。将非反应性的硅酮聚合物BioPSA (22.5g, 45重量%, 道康宁7-4560) 添加至混合物, 并且使用Speedmixer在3000rpm下再混合混合物3分钟。使用涂覆器, 将所得的混合物涂覆在膜上, 并且在测试前, 将膜在烘箱中在32℃下在50%的相对湿度下固化。

[0271] 组合物8 (B4400TAS): 具有100cSt PDMS的BioPSA 7-4400, Trio, 和干燥的 (140℃) CMC.36:24:40重量%

[0272] Trio Silken人造口凝胶 (12g, 翠欧健康护理) (商业人造口凝胶) 和真空干燥的Akucell (20g, Akucell AF 2881, 阿克苏诺贝尔公司) 使用Speedmixer™在3000rpm下持续3分钟。(Akucell AF 2881在140℃下真空干燥直至达到小于1重量%的水含量)。将硅酮聚合物BioPSA (18g, 道康宁7-4400+100cSt PDMS油 (80:20) 重量%) 加入并在3000rpm下再混合3分钟。使用涂覆器, 将所得的混合物涂覆在膜上, 并且在测试前, 将膜在烘箱中在32℃下在50%的相对湿度下固化。

[0273] 组合物9 (B4600TAS): 具有100cSt PDMS油的BioPSA 7-4600, Trio, 和干燥的 (140℃) CMC.36:24:40重量%

[0274] Trio Silken人造口凝胶 (12g, 翠欧健康护理) (商业造口凝胶) 和真空干燥的Akucell (20g, Akucell AF 2881, 阿克苏诺贝尔公司) 使用Speedmixer™在3000rpm下持续3分钟。(Akucell AF 2881在140℃下真空干燥直至达到小于1重量%的水含量)。将硅酮聚合物BioPSA (18g, 道康宁7-4600+100cSt PDMS油 (90:10) 重量%) 加入并在3000rpm下再混合3分钟。使用涂覆器, 将所得的混合物涂覆在膜上, 并且在测试前, 将膜在烘箱中在32℃下在50%的相对湿度下固化。

[0275] 组合物10 (DBTAS1): 具有300,000cSt PDMS油的BioPSA 7-4560, Trio, 和干燥的 (140℃) CMC.36:24:40重量%

[0276] Trio Silken人造口凝胶 (12g, 翠欧健康护理) (商业人造口凝胶) 和真空干燥的Akucell (20g, Akucell AF 2881, 阿克苏诺贝尔公司) 使用Speedmixer™在3000rpm下持续3分钟。(Akucell AF 2881在140℃下真空干燥直至达到小于1重量%的水含量)。将硅酮聚合物BioPSA (18g, 道康宁7-4560+300 000cSt PDMS油 (90:10) 重量%) 加入并在3000rpm下再混合3分钟。使用涂覆器, 将所得的混合物涂覆在膜上, 并且在测试前, 将膜在烘箱中在32℃下在50%的相对湿度下固化。

[0277] 组合物11 (DBTAS5): 具有12,500cSt PDMS油的BioPSA 7-4560, Trio, 和干燥的 (140℃) CMC.36:24:40重量%:

[0278] Trio Silken人造口凝胶 (12g, 翠欧健康护理) (商业人造口凝胶) 和真空干燥的Akucell (20g, Akucell AF 2881, 阿克苏诺贝尔公司) 使用Speedmixer™在3000rpm下持续3分钟。(Akucell AF 2881在140℃下真空干燥直至达到小于1重量%的水含量)。将硅酮聚合

物BioPSA (18g,道康宁7-4560+12500cSt PDMS油 (90:10) 重量%) 加入并在3000rpm下再混合3分钟。使用涂覆器,将所得的混合物涂覆在膜上,并且在测试前,将膜在烘箱中在32℃下在50%的相对湿度下固化。

[0279] 组合物12(DBTAS2):具有1,000cSt PDMS油的BioPSA 7-4560,Trio,和干燥的(140℃) CMC.36:24:40重量%

[0280] Trio Silken人造口凝胶(12g,翠欧健康护理)(商业人造口凝胶)和真空干燥的Akucell(20g,Akucell AF 2881,阿克苏诺贝尔公司)使用Speedmixer™在3000rpm下持续3分钟。(Akucell AF 2881在140℃下真空干燥直至达到小于1重量%的水含量)。将硅酮聚合物BioPSA(18g,道康宁7-4560+1000cSt PDMS油(90:10)重量%)加入并在3000rpm下再混合3分钟。使用涂覆器,将所得的混合物涂覆在膜上,并且在测试前,将膜在烘箱中在32℃下在50%的相对湿度下固化。

[0281] 组合物13(TAB5):BioPSA 7-4560,Trio,和干燥的(140℃) CMC.36:24:40重量%

[0282] Trio Silken人造口凝胶(12g,翠欧健康护理)(商业人造口凝胶)和真空干燥的Akucell(20g,Akucell AF 2881,阿克苏诺贝尔公司)使用Speedmixer™在3000rpm下持续3分钟。(Akucell AF 2881在140℃下真空干燥直至达到小于1重量%的水含量)。将硅酮聚合物BioPSA(18g,道康宁7-4560)加入并在3000rpm下再混合3分钟。使用涂覆器,将所得的混合物涂覆在膜上,并且在测试前,将膜在烘箱中在32℃下在50%的相对湿度下固化。

[0283] 组合物14(DBTAS6):BioPSA 7-4560和7-4400与300,000cST PDMS油和100cST PDMS油(45:40:5:10),Trio,和干燥的(140℃) CMC.36:24:40重量%

[0284] Trio Silken人造口凝胶(12g,翠欧健康护理)(商业人造口凝胶)和真空干燥的Akucell(20g,Akucell AF 2881,阿克苏诺贝尔公司)使用Speedmixer™在3000rpm下持续3分钟。(Akucell AF 2881在140℃下真空干燥直至达到小于1重量%的水含量)。将硅酮聚合物BioPSA(18g,道康宁7-4560+7-4400+300 000cST PDMS油和100cST PDMS油(45:40:5:10)重量%)加入并在3000rpm下再混合3分钟。使用涂覆器,将所得的混合物涂覆在膜上,并且在测试前,将膜在烘箱中在32℃下在50%的相对湿度下固化。

[0285] 组合物15(3g\_R812BA3):密封剂编号1,BioPSA 7-4560,和干燥的(140℃) CMC.10:50:40重量%

[0286] 将硅烷醇封端的聚(二甲基硅氧烷)(19.76g,DMS-S31(1000cST,Gelest公司))与甲氧基三甲基硅烷(1.2g,西格玛奥德里奇公司(Sigma Aldrich))使用Speedmixer™在1000rpm下混合30秒。将疏水性二氧化硅颗粒(3.7g,Aerosil R812,赢创公司(Evonik))加入并在3000rpm下混合1分钟。最后,将所得的材料与2-乙基己醇钛(0.2g,AKT867,Gelest公司)在3000rpm下混合1分钟以得到该密封剂。

[0287] 密封剂组合物编号1=DMS S31:甲氧基三甲基硅烷:催化剂(AKT 867):二氧化硅颗粒(R812)(79:5.04:0.83:15.1)重量%

[0288] 将密封剂组合物编号1(5g)和真空干燥的Akucell(20g,Akucell AF 2881,阿克苏诺贝尔公司)使用Speedmixer™在3000rpm下再混合3分钟。将硅酮聚合物BioPSA(25g,道康宁7-4560)加入并在3000rpm下再混合3分钟。使用涂覆器或使用压机持续30秒将所得的混合物涂覆在膜上,并且在测试前,将膜在烘箱中在32℃下在50%的相对湿度下固化。

[0289] 组合物16(5c\_R812BA2):密封剂编号2,BioPSA 7-4560,和干燥的(140℃) CMC.10:

50:40重量%

[0290] 将硅烷醇封端的聚(二甲基硅氧烷)(20.39g, DMS-S35 (5000cST, Gelest公司))与甲氧基三甲基硅烷(0.59g, 西格玛奥德里奇公司)使用Speedmixer™在1000rpm下混合30秒。将疏水性二氧化硅颗粒(3.7g, Aerosil R812, 赢创公司(Evonik))加入并在3000rpm下混合1分钟。最后,将所得的材料与2-乙基己醇钛(0.22g, AKT867, Gelest公司)在3000rpm下混合1分钟以得到该密封剂。

[0291] 密封剂组合物编号2=DMS S35:甲氧基三甲基硅烷:催化剂(AKT 867):二氧化硅颗粒(R812)(81.82:2.37:0.91:14.88)重量%

[0292] 将密封剂组合物编号2(5g)和真空干燥的Akucell(20g, Akucell AF 2881, 阿克苏诺贝尔公司)使用Speedmixer™在3000rpm下持续3分钟。(Akucell AF 2881在140°C下真空干燥直至达到小于1重量%的水含量)。将硅酮聚合物BioPSA(25g, 道康宁7-4560)加入并在3000rpm下再混合3分钟。使用涂覆器,将所得的混合物涂覆在膜上,并且在测试前,将膜在烘箱中在32°C下在50%的相对湿度下固化。

[0293] 比较:仅Trio和仅Bio PSA

[0294] 组合物17(样品代码BTHCS105):BIOPSA(85重量%)+水状胶体(15重量%)(重量%比率BioPSA/水状胶体:6.07)

[0295] 将非反应性的硅酮聚合物BioPSA(42g, 85重量%, 道康宁7-4560)与水状胶体的混合物使用Speedmixer™在3000rpm下混合3分钟。该水状胶体混合物由羧甲基纤维素(20重量%, Akucell AF2881, 阿克苏诺贝尔公司)、瓜尔胶(40重量%、瓜尔胶FG-200, 诺迪斯克明胶公司(Nordisk Gelatine))、明胶(30重量%, 明胶UF220, 普邦明胶有限公司)以及果胶(10重量%, pectin LM 12CG-Z/200, 斯比凯可公司)组成。将所得的混合物压制并用于进一步测试。注意:我们尝试使用涂覆器如同对于配制品的其余部分那样涂覆此混合物,但这是不可能的。因此,我们将其压制。

[0296] 组合物18(纯Trio-湿度柜):将Trio Silken(18g, 36重量%, 翠欧健康护理)直接涂覆在膜上,并在湿度柜中在32°C和50%相对湿度下固化。

[0297] 仅为了比较,在表D中示出了组合物17和18的剥离结果。“AB”和“CB”表示剥离测试中粘合剂的失效模式。AB是粘合断裂并且CB是内聚断裂。内聚断裂意味着粘合剂不能以单片式从基材上脱去,而是内聚性地破碎并在基材上留下残余物。内聚断裂通常由将粘合剂保持在一起的内聚力弱于将粘合剂和基材保持在一起的粘合力引起。粘合断裂意味着粘合剂以单片式从基材上脱落,而不分裂开或留下大量残余物。

[0298] 结果清楚地表明,Trio Silken人造口凝胶独自不会导致适当地粘合的组合物,因为固化的凝胶的剥离力非常低。

[0299] 表D:比较剥离结果

	组合物	失效类型	第一剥离力 (N) 类型	第二剥离力 (N)	厚度 ( $\mu\text{m}$ )	固化时间
[0300]	<b>17</b>	<b>AB</b>	<b><math>26 \pm 0.83</math></b>	<b><math>32 \pm 11</math></b>	<b><math>1,100 \pm 566</math></b>	<b>不适用 (n/a)</b>
	<b>18</b>	<b>CB</b>	<b><math>0.33 \pm 0.12</math></b>	<b>不适用</b>	<b>464</b>	<b>0</b>
	<b>18</b>	<b>AB</b>	<b><math>0.06 \pm</math></b>	<b><math>0.053 \pm</math></b>	<b><math>399 \pm 15</math></b>	<b>1 h</b>
			<b>0.005</b>	<b>0.025</b>		
[0301]	<b>18</b>	<b>AB</b>	<b><math>0.1 \pm 0.023</math></b>	<b><math>0.09 \pm 0.027</math></b>	<b>400</b>	<b>6 h</b>

[0302] 表E中示出了Trio Silken人造口凝剂的粘度的比较测量结果。表E:比较粘度结果  
[0303]

组合物	固化时间	复粘度 ( $\text{Pa} \cdot \text{s}$ )
18	0h	1,600
18	3.5h	21,500

[0304] 表F:Trio Silken人造口凝剂的吸水性

[0305]

组合物	粘合剂厚度 ( $\mu\text{m}$ )	吸水性 ( $\text{g}/\text{cm}^2$ )	时间	吸水性测试前在烘箱中的固化时间
<b>18</b>	<b>400</b>	<b>0.0011</b>	<b>5 min</b>	<b>0</b>
<b>18</b>	<b>400</b>	<b>0.0042</b>	<b>30 min</b>	<b>0</b>
<b>18</b>	<b>400</b>	<b>0.0044</b>	<b>2 h</b>	<b>0</b>
<b>18</b>	<b>400</b>	<b>0.0016</b>	<b>24 h</b>	<b>0</b>

[0306] 表F中的数据表明Trio Silken人造口凝剂不吸收水。

[0307] 结果

[0308] 表1a

[0309]

组合物编号	1a <sup>4</sup>	1b <sup>5</sup>	2	3	4	5
反应性组分	Trio	Trio	Trio	Trio	Trio	Trio
BioPSA 粘合剂	7-4560	7-4560	7-4560	7-4560	7-4560	7-4560
水状胶体	10% 混合物	10% 混合物	10% 马铃薯淀粉	10% CMC	10% 干混物	10% 干 CMC
第一剥离 <sup>1</sup> N/25 mm	3.04	2.24	3.39	2.44	1.14	1.03
重复的剥离 <sup>2</sup> N/25 mm	3.02	3.70	3.10	2.04	1.26	1.01
粘度 <sup>3</sup> Pa s, 0.01 Hz	351	351	310	328	1,072	1,557

[0310] 1) 在基材上转换后测量的。

[0311] 2) 在基材上转换、分离并且重新附接后测量的。

[0312] 3) 在转换前测量的复粘度。

[0313] 4) 烘箱固化的样品。

[0314] 5) 湿度柜固化的样品

[0315] 表1b

[0316]

组合物编号	6	7	8	9	10	11
反应性组分	Trio	Trio	Trio	Trio	Trio	Trio
BioPSA 粘合剂	7-4560	7-4560	7-4400 + 100 cSt	7-4600 + 100 cSt	7-4560 + 300k cSt	7-4560 + 12.5k cSt
水状胶体	40% 干 (80°C) 混合物	20% 干混物	40% 干 CMC	40% 干 CMC	40% 干 CMC	40% 干 CMC
第一剥离 <sup>1</sup> N/25 mm	1.47	1.86	1.98	3.21	2.22	1.93
重复的剥离 <sup>2</sup>	1.16	1.52	1.99	1.84	1.87	1.58
粘度 <sup>3</sup> Pa s, 0.01 Hz	2,366	795	572	4,094	987	505

[0317] 1) 在基材上转换后测量的。

[0318] 2) 在基材上转换、分离并且重新附接后测量的。

[0319] 3) 在转换前测量的复粘度。



[0320] 表1c

[0321]

组合物编号	12	13	14	15	16
反应性组分	<b>Trio</b>	<b>Trio</b>	<b>Trio</b>	密封剂 编号 1	密封剂 编号 2
基于 BioPSA 的粘合剂	<b>7-4560 + 1k cSt</b>	<b>7-4560</b>	<b>7-4560 + 7-4400 + 4.4k 和 300k cSt</b>	<b>7-4560</b>	<b>7-4560</b>
水状胶体	<b>40%干 CMC</b>	<b>40%干 (140°C)</b>	<b>40%干 CMC</b>	<b>40%干 CMC</b>	<b>40%干 CMC</b>

[0322]

		<b>CMC</b>			
第一剥离 <sup>1</sup> N/25 mm	<b>1.95</b>	<b>2.18</b>	<b>1.78</b>	<b>3.13</b>	<b>4.95</b>
重复的剥离 <sup>2</sup>	<b>1.39</b>	<b>2.18</b>	<b>1.52</b>	<b>3.03</b>	<b>4.65</b>
粘度 <sup>3</sup> Pa s, 0.01 Hz	<b>643</b>	<b>831</b>	<b>958</b>	<b>16,190</b>	<b>13,610</b>

[0323] 1) 在基材上转换后测量的。

[0324] 2) 在基材上转换、分离并且重新附接后测量的。

[0325] 3) 在转换前测量的复粘度。

[0326] 表2:复粘度的时间依赖性

[0327]

组合物	固化时间	在 0.01 Hz 下的复粘 度 (Pa s)	储能模 量 (Pa)	损失模 量 (Pa)
1a (烘箱固化的)	2 h	554		
1a (烘箱固化的)	24.3 h	11,700		
1a (烘箱固化的)	2 天	32,200		
1a (烘箱固化的)	7 天	44,000		
1b (湿度柜固化的)	24 h	30,900		
1b (湿度柜固化的)	50 h	87,100		
1b (湿度柜固化的)	7 天	101,000		
2	30 min	363		
2	2.5 h	767		
2	22 h	15,000		
2	47 h	26,700		
2	3 天	31,500		
3	2 h	332		
3	24 h	7,590		
3	43 h	20,700		
3	3 天	25,900		
4	30 min	11,900	562	492
4	2 h	47,500	2,840	941
4	24 h	165,000	10,200	1,790

[0328]

5	30 min	20,200	1,160	514
5	2 h	60,100	3,690	786
5	48 h	95,500	5,910	1,050
5	71 h	117,000	7,270	1,200
6	30 min	70,500	3,820	2,240
6	25 h	309,000	18,300	6,510
6	49 h	390,000	23,300	7,740
7	30 min	2,340	27	145
7	24.5 h	117,000	7,140	1,690
8	24 h	259,000	15,400	5,420
8	48 h	269,000	16,000	5,560
9	4 h	33,900	1,470	1,540
9	24 h	312,000	18,700	7,450
10	24 h	276,000	16,500	5,440
10	48 h	340,000	20,300	6,730
11	4 h 20 min	18,400	830	806
11	48 h	288,000	17,300	5,490
12	23 h	232,000	14,000	4,140
13	22 h	270,000	15,900	5,770
14	26 h	258,000	15,400	5,110
15	2 h	61,100	2,520	2,890
15	4 h	114,000	5,830	4,170
15	25 h	249,000	13,300	8,270
16	2 h	38,000	1,020	2,160
16	4 h	50,000	1,830	2,560
16	25.4 h	148,000	7,430	5,540

[0329] 表3:48小时固化后湿气固化实例的MVTR结果

[0330]

样品	粘合剂厚度 ( $\mu\text{m}$ )	MVTR 150 $\mu\text{m}$ 粘合剂 + 膜 ( $\text{g}/\text{m}^2/24\text{h}$ )	MVTR 150 $\mu\text{m}$ 粘合剂 ( $\text{g}/\text{m}^2/24\text{h}$ )
组合物 1a (样品代码 BTHCS5-烘箱):	336	439	477
组合物 1b (样品代码 BTHCS5-湿度柜):	343	500	549
组合物 2 (样品代码 BTHCS9-烘箱)	382	499	548
组合物 1-2 中使用的箔	30	不适用	不适用
组合物 3 (样品代码 BTHCS8-烘箱)	531	572	641
组合物 3 中使用的箔	30	不适用	不适用

[0331] 表4:48小时固化后湿气固化实例的腐蚀结果

样品	粘合剂厚度 ( $\mu\text{m}$ )	腐蚀掉的	溶胀
组合物 1a (BTHCS5-烘箱)	336 $\pm$ 19	否	0
组合物 1b (BTHCS5-湿度 柜)	376 $\pm$ 16	否	0
组合物 2 (BTHCS9)	356 $\pm$ 1	否	0
组合物 3 (BTHCS8)	440 $\pm$ 46	否	0

[0333] 表5:48小时固化后湿气固化实例的吸水性结果

样品	粘合剂厚度( $\mu\text{m}$ )	吸水性( $\text{g}/\text{cm}^2/2\text{h}$ )
组合物 1a(BTHCS5- 烘箱)	365 $\pm$ 21	0.01
组合物 1b(BTHCS5- 湿度柜)	475 $\pm$ 35	0.01
组合物 2 (BTHCS9)	440	0.01
组合物 3 (BTHCS8)	450	0.01

[0335]

组合物 6	400	0.03
组合物 7	400	0.01
组合物 8	400	0.03
组合物 9	400	0.02
组合物 10	400	0.02
组合物 11	400	0.02
组合物 12	400	0.02
组合物 14	400	0.02