



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113227286 A

(43) 申请公布日 2021.08.06

(21) 申请号 201980086502.1

大卫·A·卡达尔伯特

(22) 申请日 2019.12.27

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

(30) 优先权数据

62/785,450 2018.12.27 US

代理人 王潜 郭国清

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.06.25

(51) Int.Cl.

C09J 7/30 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2019/061399 2019.12.27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/136614 EN 2020.07.02

(71) 申请人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 奥德丽·A·谢尔曼

马克·F·埃利斯

巴巴拉·L·谢伦

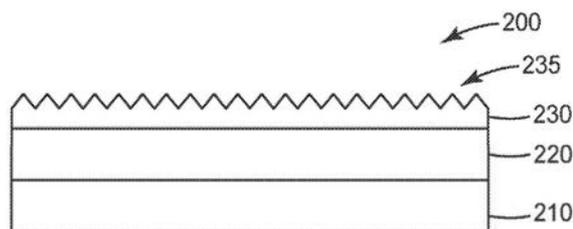
权利要求书3页 说明书28页 附图2页

(54) 发明名称

多层粘合剂和制品

(57) 摘要

具有多层粘合剂构造的粘合剂制品包括基底和多层粘合剂。该多层粘合剂包括与该基底的表面接触的第一粘合剂层,以及与该第一粘合剂接触的硅氧烷基压敏粘合剂层。该硅氧烷基压敏粘合剂包含硅氧烷-(甲基)丙烯酸酯共聚物。该硅氧烷基压敏粘合剂层的厚度比该第一粘合剂层的厚度小。



1. 一种粘合剂制品,所述粘合剂制品包括:
第一基底,所述第一基底具有第一主表面和第二主表面;和
多层粘合剂,所述多层粘合剂包括:
第一粘合剂层,所述第一粘合剂层具有第一主表面和第二主表面,其中第一粘合剂的所述第二主表面与所述第一基底的所述第一主表面接触;和
硅氧烷基压敏粘合剂层,所述硅氧烷基压敏粘合剂层具有第一主表面和第二主表面,所述硅氧烷基压敏粘合剂层包含硅氧烷-(甲基)丙烯酸酯共聚物,其中硅氧烷基压敏粘合剂的所述第二主表面与第一粘合剂的所述第一主表面接触,其中所述硅氧烷基压敏粘合剂层的厚度比所述第一粘合剂层的厚度小。
2. 根据权利要求1所述的粘合剂制品,其中所述硅氧烷基压敏粘合剂还包含UV引发剂,并且其中所述多层粘合剂已接受UV辐射。
3. 根据权利要求1所述的粘合剂制品,其中所述第一基底包括聚合物膜、织物、非织造物、泡沫、纸张、网片、粘合剂或剥离衬垫。
4. 根据权利要求1所述的粘合剂制品,其中所述第一粘合剂包含(甲基)丙烯酸酯基压敏粘合剂或硅氧烷凝胶粘合剂。
5. 根据权利要求4所述的粘合剂制品,其中所述第一粘合剂包含(甲基)丙烯酸酯基压敏粘合剂,所述(甲基)丙烯酸酯基压敏粘合剂包含至少一种(甲基)丙烯酸烷基酯单体和至少一种加强单体的(甲基)丙烯酸酯共聚物。
6. 根据权利要求1所述的粘合剂制品,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含硅氧烷大分子单体;
至少一种(甲基)丙烯酸烷基酯单体;和
至少一种加强单体。
7. 根据权利要求6所述的粘合剂制品,其中所述加强单体选自酸性官能丙烯酸酯单体或碱性官能丙烯酸酯单体。
8. 根据权利要求1所述的粘合剂制品,其中所述粘合剂层具有25微米至100微米的厚度,其中所述硅氧烷基压敏粘合剂层的厚度占所述粘合剂层的总厚度的25%或更少。
9. 根据权利要求1所述的粘合剂制品,其中所述硅氧烷基压敏粘合剂层包括不连续的层。
10. 根据权利要求1所述的粘合剂制品,所述粘合剂制品还包括第二基底,其中所述第二基底与所述硅氧烷基压敏粘合剂的所述第一主表面接触。
11. 一种粘合剂制品,所述粘合剂制品包括:
第一基底,所述第一基底具有第一主表面和第二主表面;和
多层粘合剂,所述多层粘合剂包括:
连续的第一粘合剂层,所述连续的第一粘合剂层具有第一主表面和第二主表面,其中第一粘合剂的所述第二主表面与所述第一基底的所述第一主表面接触;和
不连续的第二粘合剂层,其中所述第二粘合剂层具有第一主表面和第二主表面,其中所述第二粘合剂层的所述第二主表面与第一粘合剂的所述第一主表面接触,其中所述第一粘合剂层的厚度比所述第二粘合剂层的厚度小,并且其中第一粘合剂和第二粘合剂包括不

同的压敏粘合剂。

12. 根据权利要求11所述的粘合剂制品,其中所述不连续的第二粘合剂层包括图案化层。

13. 根据权利要求11所述的粘合剂制品,其中所述第一粘合剂包含(甲基)丙烯酸酯基压敏粘合剂。

14. 根据权利要求11所述的粘合剂制品,其中所述第二粘合剂包含不同于第一粘合剂组合物的(甲基)丙烯酸酯基压敏粘合剂。

15. 根据权利要求11所述的粘合剂制品,其中所述粘合剂层具有25微米至100微米的厚度,其中所述第一粘合剂层的厚度占所述粘合剂层的总厚度的25%或更少。

16. 一种制备粘合剂制品的方法,所述方法包括:

提供具有第一主表面和第二主表面的第一基底;

在所述第一基底的所述第一主表面上形成多层粘合剂构造,其中形成所述多层粘合剂构造包括:

提供第一粘合剂组合物或第一预粘合剂组合物,其中所述预粘合剂组合物在固化时形成粘合剂组合物;

将所述第一粘合剂或预粘合剂组合物设置在所述第一基底的所述第一主表面的至少一部分上以形成具有第一主表面和第二主表面的第一粘合剂或预粘合剂层,其中所述第一粘合剂或预粘合剂层的所述第二主表面与所述第一基底的所述第一主表面接触;

将包含硅氧烷-(甲基)丙烯酸酯共聚物的硅氧烷基压敏粘合剂组合物设置在所述第一粘合剂或预粘合剂层的所述第一主表面上以形成具有第一主表面和第二主表面的硅氧烷基压敏粘合剂层,其中所述硅氧烷基压敏粘合剂层的所述第二主表面与所述第一粘合剂或预粘合剂层的所述第一主表面接触,其中所述硅氧烷基压敏粘合剂层的厚度比所述第一粘合剂或预粘合剂层的厚度薄;以及

使所形成的粘合剂构造接受辐射。

17. 根据权利要求16所述的方法,其中所述硅氧烷基压敏粘合剂层还包含UV引发剂,并且接受辐射包括接受UV辐射。

18. 根据权利要求16所述的方法,其中所述第一粘合剂或预粘合剂层包括硅氧烷凝胶预粘合剂层,所述硅氧烷凝胶预粘合剂层包含硅氧烷流体,并且其中接受辐射包括接受电子束或 γ 辐射。

19. 根据权利要求16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含硅氧烷大分子单体;

至少一种(甲基)丙烯酸烷基酯单体;和

至少一种加强单体。

20. 根据权利要求16所述的方法,其中所述粘合剂层具有25微米至100微米的厚度,其中所述硅氧烷基压敏粘合剂层的厚度占所述粘合剂层的总厚度的25%或更少。

21. 根据权利要求16所述的方法,其中所述硅氧烷基压敏粘合剂层包括不连续的层。

22. 根据权利要求16所述的方法,所述方法还包括:

提供具有第一主表面和第二主表面的第二基底;以及

在接受辐射之前使所述第二基底的所述第二主基底与所述粘合剂构造的所述硅氧烷基压敏粘合剂层的所述第一主表面接触。

多层粘合剂和制品

技术领域

[0001] 本公开涉及可用于形成粘合剂制品诸如胶带和其他制品的多层粘合剂构造。

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。

发明内容

[0004] 本公开涉及包含多层粘合剂构造的粘合剂制品以及制备此类制品的方法。在一些实施方案中，粘合剂制品包括：第一基底，该第一基底具有第一主表面和第二主表面；和多层粘合剂。该多层粘合剂包括：第一粘合剂层，该第一粘合剂层具有第一主表面和第二主表面，其中第一粘合剂的第二主表面与第一基底的第一主表面接触；和硅氧烷基压敏粘合剂层，该硅氧烷基压敏粘合剂层具有第一主表面和第二主表面。该硅氧烷基压敏粘合剂包含硅氧烷-(甲基)丙烯酸酯共聚物，并且该硅氧烷基压敏粘合剂的第二主表面与第一粘合剂的第一主表面接触。该硅氧烷基压敏粘合剂层的厚度比该第一粘合剂层的厚度小。

[0005] 在粘合剂制品的其他实施方案中，该粘合剂制品包括：第一基底，该第一基底具有第一主表面和第二主表面；和多层粘合剂。该多层粘合剂包括：第一粘合剂的连续层，该第一粘合剂的连续层具有第一主表面和第二主表面，其中第一粘合剂的第二主表面与第一基底的第一主表面接触；和不连续的第二粘合剂层。第二粘合剂层具有第一主表面和第二主表面。第二粘合剂层的第二主表面与第一粘合剂的第一主表面接触。第一粘合剂层的厚度比第二粘合剂层的厚度小，并且第一粘合剂和第二粘合剂包括不同的压敏粘合剂。

[0006] 还公开了制备粘合剂制品的方法。在一些实施方案中，制备粘合剂制品的方法：包括提供具有第一主表面和第二主表面的第一基底，并且在第一基底的第一主表面上形成多层粘合剂构造。形成多层粘合剂构造包括：提供第一粘合剂组合物或第一预粘合剂组合物，其中预粘合剂组合物在固化时形成粘合剂组合物，将第一粘合剂或预粘合剂组合物设置在第一基底的第一主表面的至少一部分上以形成具有第一主表面和第二主表面的第一粘合剂或预粘合剂层，其中第一粘合剂或预粘合剂层的第二主表面与第一基底的第一主表面接触。硅氧烷基压敏粘合剂组合物设置在第一粘合剂或预粘合剂层的第一主表面上以形成具

有第一主表面和第二主表面的硅氧烷基压敏粘合剂层,其中硅氧烷基压敏粘合剂层的第二主表面与第一粘合剂或预粘合剂层的第一主表面接触。该硅氧烷基压敏粘合剂组合物包含硅氧烷-(甲基)丙烯酸酯共聚物。该硅氧烷基压敏粘合剂层的厚度比第一粘合剂或预粘合剂层的厚度薄。使所形成的粘合剂构造接受辐射。

附图说明

[0007] 参照以下结合附图对本公开的各种实施方案的详细说明,可更全面地理解本申请。

[0008] 图1示出了本公开的制品的实施方案的剖视图。

[0009] 图2示出了本公开的另一制品的实施方案的剖视图。

[0010] 图3示出了本公开的另一制品的实施方案的剖视图。

[0011] 图4示出了本公开的另一制品的实施方案的剖视图。

[0012] 图5示出了本公开的另一制品的实施方案的剖视图。

[0013] 图6示出了本公开的另一制品的实施方案的剖视图。

[0014] 图7示出了本公开的第二类制品的实施方案的剖视图。

[0015] 在所示实施方案的以下描述中,参考了附图并通过举例说明的方式在这些附图中示出了其中可实践本公开的各种实施方案。应当理解,在不脱离本公开的范围的情况下,可利用实施方案并且可进行结构上的改变。图未必按照比例绘制。图中使用的相似数字指代相似的部件。然而,应当理解,在给定图中使用数字指代部件不旨在限制另一个图中用相同数字标记的部件。

具体实施方式

[0016] 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。

[0017] 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。

[0018] 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。”

[0019] 虽然MARSI的病理生理学仅被部分地理解,但当皮肤对粘合剂的附接比皮肤细胞对皮肤细胞的附接强时,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。

[0020] 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

素。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。

[0021] 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产品的开发。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。

[0022] 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。

[0023] 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，此类官能化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化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。

[0024] 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。

[0025] 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化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。在硅烷醇官能化材料的情况下，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(electron beam)(电子束(e-beam))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。

[0026] 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。

[0027] 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。

[0028] 无皮肤损伤的高粘附性问题的一种可能的解决方案是使用多层构造。这样,粘合剂的表面特性可不同于构造的本体特性。这样,可改变构造的表面特性而不改变构造的本体特性。例如,用强力粘附到人类皮肤的不同粘合剂的薄层来改变不强粘附到人类皮肤的粘合剂构造可提供期望的表面特征,而不必制备具有这些特征的整个粘合剂构造。

[0029] 然而,在单个构造中具有两种不同类型的粘合剂层提供了多种优点以及多种挑战。上文已经描述了优点之一,即,在不改变本体粘合剂的情况下改变表面粘合剂特性的能力。在粘合剂构造中具有两种不同类型的粘合剂层的挑战之中可包括在两个粘合剂层之间的弱界面层的可能性。这意指由于两个粘合剂层不同,所以它们可能不彼此很好地粘结,从而在两个压敏粘合剂层之间产生弱粘结(常常称为“弱界面层”)。该弱界面层可以是有问题的,因为当该构造用于形成粘合剂粘结时,它可成为失效所在点。

[0030] 在本公开中,呈现了具有两个不同粘合剂层的多层粘合剂构造。本公开的制品使用化学特性和物理特性的组合来实现期望的表面粘附力而不引起皮肤损伤。在一些实施方案中,使用不同的化学组成,诸如硅氧烷基和(甲基)丙烯酸酯基压敏粘合剂。在其他实施方案中,使用物理特性,诸如使用具有空隙的不连续的粘合剂层以降低表面粘附力。在一些实施方案中,使用化学特性和物理特性两者。

[0031] 存在结合两个不同粘合剂层的两种不同类的实施方案。在这两个实施方案中,两个层具有不同的厚度,其中一个层比另一个层薄得多。实施方案之一利用硅氧烷基压敏粘合剂层的薄层来影响粘合剂制品的表面特性。在另一个实施方案中,压敏粘合剂的薄底漆层覆盖有不连续的粘合剂层。在该实施方案中,表面粘合剂的不连续性控制粘合剂制品的表面特性,并且薄的下面的粘合剂层提供附加的粘附力以提高总体粘附力水平而不增加不期望的皮肤损伤问题。

[0032] 在第一类实施方案中,这些构造包括第一粘合剂层和相对薄的硅氧烷基压敏粘合剂层,该第一粘合剂层是相对厚的层,该硅氧烷基压敏粘合剂层包含硅氧烷-(甲基)丙烯酸酯共聚物。该硅氧烷基压敏粘合剂层可以是连续或不连续的。第一粘合剂层可以是(甲基)丙烯酸酯基压敏粘合剂或硅氧烷基凝胶粘合剂。在这些构造中,本体特性受第一粘合剂层的影响,并且表面特性受硅氧烷基压敏粘合剂层的影响。例如,如果第一粘合剂层是具有低

表面粘附力但期望的柔软性的硅氧烷基凝胶粘合剂,则可通过硅氧烷基压敏粘合剂的存在克服低表面粘附力而不牺牲期望的柔软性。在其他示例中,如果第一粘合剂层是(甲基)丙烯酸酯基压敏粘合剂,则硅氧烷基压敏粘合剂表面改性的效果甚至更显著。在一些情况下,(甲基)丙烯酸酯基压敏粘合剂可能过于强烈地粘附到皮肤并引起皮肤损伤。当粘合剂与皮肤保持长时间接触时尤其如此。随着时间的推移,压敏粘合剂和皮肤之间的粘附力可在移除粘合剂制品时显著地产生MARSI。已发现,使用硅氧烷基压敏粘合剂作为第一粘合剂层的表面上的连续层或不连续层可缓和对皮肤的粘附力,尤其是通过防止对皮肤的粘附力随时间推移积聚,并且允许在不造成皮肤损伤的情况下更容易地移除。已发现第一粘合剂层的这种期望的改性是表面现象,因为仅将硅氧烷基压敏粘合剂与(甲基)丙烯酸酯基压敏粘合剂共混未示出这种相同的效果。

[0033] 另外,医用粘合带可能出现的另一问题是,粘合剂层往往会在粘合剂/皮肤粘接受空气的边缘处吸引粉尘和其他碎片。在从皮肤移除粘合剂制品时,这种碎屑通常留在皮肤上,有时被称为“黑环问题”。使用本公开的多层粘合剂制品也消除了该问题。

[0034] 在本公开的第二类实施方案中,压敏粘合剂的第一薄层设置在基底表面上。向该表面设置与第一压敏粘合剂不同的第二压敏粘合剂的不连续层。压敏粘合剂的不连续层可被图案化,使得粘合剂表面包含空隙图案,其中空隙暴露下面的薄压敏粘合剂层。第二压敏粘合剂的不连续性质是用于提供适度的粘附力水平以减轻皮肤损伤问题的方法。然而,降低的表面粘附力可将粘附力水平缓和到粘合剂制品在使用中可能脱落的程度。为了克服该问题,第一压敏层由于其部分被第二压敏粘合剂层中的空隙暴露,因此可有助于提高粘合剂水平。在使用中,胶带可被按压到其所附接的目标表面,并且该按压(通常仅为适度的指压)可压缩第二压敏粘合剂层,从而使其足够薄,使得下面的第一压敏粘合剂层可至少部分地接触目标表面并粘附。这种二次粘合剂接触可增加对目标表面的总体粘附力,并且因此使用结构化粘合剂表面缓和粘附力水平以防止皮肤损伤的缺点可通过使用下面的薄压敏粘合剂层来克服。

[0035] 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。

[0036] 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。

[0037] 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。

[0038] 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。

[0039] 如本文所用,术语“凝胶粘合剂”是指包含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。

[0040] 如本文所用,术语“硅氧烷”或“硅氧烷基”是指包含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。

[0041] 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。

[0042] 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”的材料为包含一个或多个(甲基)丙烯酸酯基团的材料。术语“(甲基)丙烯酸酯基”是指包含至少大部分(甲基)丙烯酸酯单体(即至少50重量%的(甲基)丙烯酸酯)并且可包含另外的非(甲基)丙烯酸酯单体的聚合物材料。

[0043] 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。

[0044] 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。

[0045] 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,烷基基团包含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。

[0046] 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、茚基、蒽醌基、菲基、蒽基(anthracenyl)、芘基、茈基和芴基。简单的芳基基团苯基在本文中缩写为Ph。

[0047] 术语“烷氧基”是指式 $-\text{OR}^a$ 的一价基团,其中 R^a 为烷基基团。术语“芳氧基”是指式 $-\text{OR}^a$ 的一价基团,其中 R^a 为芳基基团。

[0048] 术语“亚烷基”是指为烷烃的基团的二价基团。烷亚基可为直链的、支链的、环状的或它们的组合。亚烷基通常具有1至20个碳原子。在一些实施方案中,亚烷基包括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。烷亚基的基团中心可在相同碳原子(即

烷叉基)或不同碳原子上。

[0049] 术语“杂亚烷基”是指包括至少两个通过硫基、氧基或-NR-连接的亚烷基基团的二价基团,其中R为烷基。杂亚烷基可以是直链的、支链的、环状的、被烷基基团取代的、或它们的组合。一些杂亚烷基为聚氧化烯,其中杂原子为氧,诸如例如

[0050] $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 。

[0051] 术语“芳亚基”是指为碳环和芳族的二价基团。该基团具有相连、稠合或它们的组合的一至五个环。其它环可为芳族的、非芳族的或它们的组合。在一些实施方案中,亚芳基基团具有至多5个环、至多4个环、至多3个环、至多2个环或一个芳族环。例如,亚芳基基团可为亚苯基。

[0052] 术语“亚芳烷基”是指式 $-\text{R}^a-\text{Ar}^a-$ 的二价基团,其中 R^a 为亚烷基,并且 Ar^a 为亚芳基(即,亚烷基键合到亚芳基)。

[0053] 术语“可缩合端基”是指通式: $-\text{SiR}_2(\text{OX})$ 的一价自反应性端基,其中R为烷基基团并且X为H或R基团。

[0054] 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。

[0055] 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。

[0056] 术语“ T_g ”和“玻璃化转变温度”可互换使用。如果测量,除非另有说明,否则 T_g 值通过差示扫描量热法(DSC)以 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的扫描速率测定。通常,不测量共聚物的 T_g 值,但是使用熟知的Fox公式,使用由单体供应商提供的单体 T_g 值来计算,如本领域技术人员所理解的。

[0057] 如本文所用,“微结构化材料”是指包括具有一个或多个微观特征的至少一个表面的材料。

[0058] 如本文所用,“微结构化”表面是指表面具有特征的构型,其中特征的至少2个维度为微观的。如本文所用,术语“微观”是指具有足够小尺寸的特征,以致当从观察平面观察时,肉眼需要光学辅助器才能确定其形状。一个标准见于W.J.Smith, McGraw-Hill的“Modern Optical Engineering (现代光学工程)”(1966)的第104-105页,其中视敏度是“依据能够被识别的最小字符的角大小来进行定义和测量的”。正常视敏度被认为是最小可识别的字母对向视网膜上5弧分的角高度时的情况。在250mm(10英寸)的典型工作距离处,这得出该物体的侧向尺寸为0.36mm(0.0145英寸)。

[0059] 本文公开了粘合剂制品和制备这些粘合剂制品的方法。粘合剂制品是多层粘合剂制品,并且这些多层粘合剂制品中的许多可用作医用粘合剂和用在医用粘合剂制品中。

[0060] 如上所述,多层粘合剂制品具有优点和缺点两者。主要缺点之一是层之间的界面可以是弱边界层,该弱边界层可成为粘合剂制品失效的位置。因此,期望制备多层粘合剂制品,其中各层保持其期望的性质并且不具有弱边界层。在本公开中,通过选择层中的材料并且在一些实施方案中通过使用辐射引发的交联来增强层间粘附力。虽然不受理论的束缚,但据信通过选择层材料使得层具有相容性以便在层的界面处存在至少一些相互混合并且接受辐射导致横跨层的边界的交联来实现强效夹层。在一些情况下,辐射是电子束或 γ 辐射,在这种情况下无需引发剂来实现交联,在其他情况下,辐射是紫外(UV)辐射,并且UV引发剂包含在层中的至少一个中。

[0061] 本文公开了粘合剂制品。如上所述,本文所公开的粘合剂制品的实施方案有两大类。所有实施方案均包括基底和至少两个压敏粘合剂层或凝胶粘合剂,其中两个粘合剂层具有不同的厚度和组成。以下描述了这些类实施方案中的每个实施方案。

[0062] 在第一类粘合剂制品的一些实施方案中,粘合剂制品包括:第一基底,该第一基底具有第一主表面和第二主表面;和多层粘合剂构造。该多层粘合剂构造包括:第一粘合剂层,该第一粘合剂层具有第一主表面和第二主表面,其中第一粘合剂的第二主表面与第一基底的第一主表面接触;和硅氧烷基压敏粘合剂层,该硅氧烷基压敏粘合剂层具有第一主表面和第二主表面,该硅氧烷基压敏粘合剂层包含硅氧烷-(甲基)丙烯酸酯共聚物,其中该硅氧烷基压敏粘合剂的第二主表面与第一粘合剂的第一主表面接触。该硅氧烷基压敏粘合剂层的厚度比该第一粘合剂层的厚度小。该制品已接受光化辐射。

[0063] 在一些实施方案中,该硅氧烷基压敏粘合剂还包含UV引发剂,并且其中该多层粘合剂已接受UV辐射。

[0064] 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。

[0065] 背衬通常适形于解剖表面。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。

[0066] 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。

[0067] 还可使用基底层的组合。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。

[0068] 如上所述,凝胶粘合剂组合物的目标之一是在低皮肤创伤和高剪切保持力情况下的高粘附力。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10.0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程序测量时具有250克重量至少10,000分钟的静态剪切保持力值。

[0069] 该制品可包括另外的任选层。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。

[0070] 在一些实施方案中,期望基底的第二主表面,也就是说,其上未涂覆粘合剂构造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。

[0071] 本公开的多层粘合剂构造设置在第一基底的第一主表面上。多层粘合剂构造包括设置在基底上的第一粘合剂层和设置在第一粘合剂层上的硅氧烷基压敏粘合剂。

[0072] 在一些实施方案中,第一粘合剂包含(甲基)丙烯酸酯基压敏粘合剂。在一些实施方案中,第一粘合剂包含硅氧烷凝胶粘合剂。下面更详细地描述这些实施例中的每一个。

[0073] 各种(甲基)丙烯酸酯基压敏粘合剂适合用作第一粘合剂层。(甲基)丙烯酸酯基压敏粘合剂包含至少一种(甲基)丙烯酸酯聚合物并且可包含另外的组分,诸如另外的聚合物、增粘剂、增塑剂、交联剂、另外的促进剂、填料等。在一些实施方案中,(甲基)丙烯酸酯基压敏粘合剂包含(甲基)丙烯酸酯共聚物。特别合适的(甲基)丙烯酸酯共聚物衍生自:(A)至少一种单烯键式不饱和(甲基)丙烯酸烷基酯单体(即,丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯单体);以及(B)至少一个单烯键式不饱和和自由基共聚的加强单体。增强性单体的均聚物玻璃化转变温度(T_g)高于(甲基)丙烯酸烷基酯单体的均聚物玻璃化转变温度,并且是提高所得共聚物的玻璃化转变温度和内聚强度的单体。本文中,“共聚物”是指包含两种或更多种不同单体的聚合物,包括三元共聚物、四元共聚物等。

[0074] 单体A是单烯键不饱和丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯(即,(甲基)丙烯酸酯),有助于共聚物的柔韧性和粘着力。一般来讲,单体A的均聚物T_g不高于约0°C。通常,(甲基)丙烯酸酯的烷基基团具有平均约4个至约20个碳原子,或者平均约4个至约14个碳原子。烷基基团可任选地在链中包含氧原子,从而形成例如醚或烷氧基醚。单体A的示例包括但不限于丙烯酸-2-甲基丁酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸4-甲基-2-戊酯、丙烯酸异戊酯、丙烯酸仲丁酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸正癸酯、丙烯酸异癸酯、甲基丙烯酸异癸酯以及丙烯酸异壬酯。其它示例包括(但不限于)聚乙氧基化的或聚丙氧基化的甲氧基(甲基)丙烯酸酯,如CARBOWAX(可从联合碳化物公司(Union Carbide)商购获得)和NK酯AM90G(可从日本新中村化学工业株式会社(Shin Nakamura Chemical, Ltd., Japan)商购获得)的丙烯酸酯。可以用作单体A的合适的单烯键式不饱和的(甲基)丙烯酸酯包括丙烯酸异辛酯、丙烯酸-2-乙基己酯以及丙烯酸正丁酯。可以使用各种被归类为单体A的单体的组合来制备共聚物。

[0075] 为单烯键式不饱和和自由基共聚的增强单体的单体B增加了共聚物的玻璃化转变温度和内聚强度。一般来讲,单体B具有至少约10°C的均聚物T_g。通常,单体B为增强(甲基)丙烯酸类单体,包括丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酰胺或(甲基)丙烯酸酯。单体B的示例包括但不限于丙烯酰胺类,诸如丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-甲基丙烯酰胺、N-乙基丙烯酰胺、N-羟乙基丙烯酰胺、双丙酮丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N,N-二乙基丙烯酰胺、N-乙基-N-氨基

乙基丙烯酰胺、N-乙基-N-羟乙基丙烯酰胺、N,N-二羟乙基丙烯酰胺、叔丁基丙烯酰胺、N,N-二甲基氨基乙基丙烯酰胺以及N-辛基丙烯酰胺。单体B的其它示例包括衣康酸、巴豆酸、马来酸、富马酸、丙烯酸2,2-(二乙氧基)乙酯、丙烯酸2-羟乙酯或甲基丙烯酸2-羟乙酯、丙烯酸3-羟丙酯或甲基丙烯酸3-羟丙酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸2-(苯氧基)乙酯或甲基丙烯酸2-(苯氧基)乙酯、丙烯酸联苯酯、丙烯酸叔丁基苯酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸二甲基金刚烷酯、丙烯酸2-萘酯、丙烯酸苯酯、N-乙烯基甲酰胺、N-乙烯基乙酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮以及N-乙烯基己内酰胺。特别合适的可用作单体B的增强丙烯酸类单体包括丙烯酸和丙烯酰胺。归为单体B的多种增强单烯键不饱和单体的组合可以用于制备共聚物。

[0076] 一般来讲, (甲基) 丙烯酸酯共聚物被配制成具有小于约0°C、更典型地小于约-10°C的所得T_g。此类(甲基) 丙烯酸酯共聚物通常包含约60份/100份至约98份/100份的至少一种单体A以及约2份/100份至约40份/100份的至少一种单体B。在一些实施方案中, (甲基) 丙烯酸酯共聚物具有约85份/100份至约98份/100份的至少一种单体A以及约2份/100份至约15份/100份的至少一种单体B。

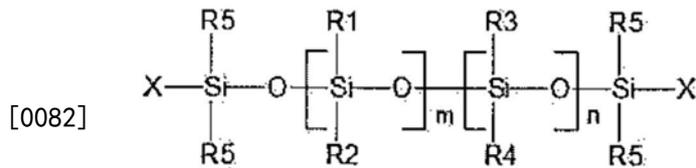
[0077] 在一些实施方案中, 第一粘合剂层包含硅氧烷凝胶粘合剂。硅氧烷凝胶粘合剂因其期望的性质而广泛用于医用领域。这些凝胶粘合剂包含交联的硅氧烷基质和包含于该基质内的流体。在许多实施方案中, 该流体包含硅氧烷流体。各种硅氧烷凝胶粘合剂适合用作第一粘合剂层。

[0078] 在一些实施方案中, 期望形成交联的聚合物硅氧烷基质, 然后加入流体以形成凝胶粘合剂, 在其他实施方案中, 期望在存在流体的情况下形成交联的聚合物硅氧烷基质。各种交联的聚合物型硅氧烷基质适用于凝胶粘合剂组合物。基质可以多种方式制备。交联的聚合物型硅氧烷基质可以通过热固化、缩合固化、辐射固化或它们的组合来制备的。

[0079] 用于形成本公开的交联的聚合物基质的特别合适的固化机制是光化辐射固化。多种光化辐射源是合适的, 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化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WO 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。

[0080] 最近, 对皮肤温和的硅氧烷凝胶粘合剂已在美国专利公布2011/0212325(Determan等人)中有所描述, 其可通过交联非官能化聚硅氧烷材料直接制备。以下描述了非官能化聚硅氧烷材料。该制备硅氧烷凝胶粘合剂的方法的一个优点是, 可将硅氧烷流体设置在表面上, 然后接受电子束或γ辐射以形成交联的聚硅氧烷基质。未反应的硅氧烷流体保持在交联的基质内。此类方法可用于本发明的多层粘合剂构造, 因为硅氧烷流体可作为粘合剂前体层分散在基底的第一主表面上。这意味着硅氧烷流体本身不是粘合剂层, 但是在固化时形成粘合剂层。由于作为形成方法的一部分多层粘合剂制品接受光化辐射, 因此该相同的光化辐射也可影响硅氧烷流体的固化以形成凝胶粘合剂层。以下更详细地讨论了该方法。

[0081] 各种硅氧烷材料适用于形成本公开的交联的硅氧烷基质。一般来讲, 硅氧烷材料是由下式1描述的流体:



式 1

[0083] 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包含卤素取代基，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。如上所述，特别合适的是非官能化聚硅氧烷流体。非官能团是不参与自由基聚合固化反应的基团。如本文所用，“非官能化聚二有机硅氧烷材料或流体”是其中R1、R2、R3、R4、R5和X基团是非官能团的聚二有机硅氧烷材料。通常，R1、R2、R3、R4、R5和X基团是烷基或芳基基团。尤其重要的可商购获得的非官能化二有机基硅氧烷流体是其中R1、R2、R3、R4、R5和X基团是甲基基团的流体。

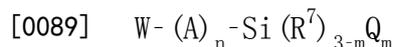
[0084] 合适的非官能化聚二有机硅氧烷材料包括得自瓦克化学股份有限公司 (Wacker Chemie AG) 的AK 60000、AK 200000、AK 300000、AK 500000、AK 1000000、EL polymer NA，得自陶氏公司 (Dow) 的PMX-200有机硅液，得自迈图公司 (Momentive) 的TSF451-100M、Element14*PDMS 60k、Element14*PDMS 100k，得自盖勒斯特公司 (Gelest) 的DMS-T25、DMS-T35、DMS-T72。

[0085] 与上述(甲基)丙烯酸酯基压敏粘合剂类似，如果需要，硅氧烷凝胶粘合剂还可包含另外的任选添加剂。合适的添加剂包括非硅氧烷流体、增粘树脂、增塑树脂等。在许多实施方案中，硅氧烷凝胶粘合剂仅包含交联的聚硅氧烷基质和硅氧烷流体。

[0086] 本公开的粘合剂制品还包括硅氧烷基压敏粘合剂层，该硅氧烷基压敏粘合剂层包含硅氧烷-(甲基)丙烯酸酯共聚物。在一些实施方案中，该硅氧烷基压敏粘合剂层还包含UV引发剂。该硅氧烷基压敏粘合剂层可任选地包含其他添加剂，诸如增粘树脂、增塑树脂、填料等。在许多实施方案中，该硅氧烷基压敏粘合剂层仅包含硅氧烷-(甲基)丙烯酸酯共聚物和任选的UV引发剂。

[0087] 各种硅氧烷-(甲基)丙烯酸酯是合适的。通常，硅氧烷-(甲基)丙烯酸酯共聚物是包含至少一种烯键式不饱和含硅氧烷大分子单体、至少一种(甲基)丙烯酸烷基酯单体、至少一种加强单体和引发剂的反应混合物的反应产物。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。

[0088] 在该聚合方法中，可使用多种烯键式不饱和含硅氧烷单体。例如，有多种乙烯基官能化硅氧烷可商购获得。特别合适的是含硅氧烷大分子单体，尤其是式2通式所示的那些：

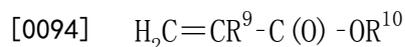


[0090] 式2

[0091] 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；R⁷是氢、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。

[0092] 此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的氯硅烷化合物实现。

[0093] 烯键式不饱和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:



[0095] 式3

[0096] 其中 R^9 是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, R^{10} 是直链的、带支链的、芳族的或环状的烃基,并且 $-\text{C}(\text{O})-$ 代表羰基。当 R^{10} 是烃基时,其也可包括杂原子(例如,氧或硫)。

[0097] 可用于本发明的适当的(甲基)丙烯酸酯单体的示例包括但不限于:甲基丙烯酸苄酯、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、丙烯酸-2-乙氧基乙酯、甲基丙烯酸-2-乙氧基乙酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸-2-乙基己酯、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、丙烯酸-2-甲氧基乙酯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸-2-甲基丁酯、丙烯酸-4-甲基-2-戊酯、甲基丙烯酸-1-甲基环己酯、甲基丙烯酸-2-甲基环己酯、甲基丙烯酸-3-甲基环己酯、甲基丙烯酸-4-甲基环己酯、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、甲基丙烯酸-2-苯氧基乙酯、丙烯酸-2-苯氧基乙酯、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。

[0098] 反应混合物包含可共聚的加强单体。此类加强单体的示例包括酸性官能单体诸如酸性官能(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(甲基)丙烯酸酯。

[0099] 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。

[0100] 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。

[0101] 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))。另外的市售热引发剂包括例如得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)以及得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2011/0300296中,详细描述了聚合方法,并且在一些实施方案中包括引发剂的混合物。

[0102] 如上所述,在一些实施方案中,硅氧烷基压敏粘合剂还包含至少一种UV引发剂。该引发剂的存在使得在接受UV中的光化辐射时引发交联。如上所述,据信该交联有助于形成强层间粘附力并有助于防止在第一粘合剂层和硅氧烷基压敏粘合剂层之间形成弱边界层。

[0103] 各种UV引发剂是合适的。合适的UV光引发剂的示例包括可从北卡罗来纳州夏洛特的巴斯夫公司(BASF, Charlotte, NC)商购获得的DAROCURE 4265、IRGACURE 184、IRGACURE 651、IRGACURE 1173、IRGACURE 819、LUCIRIN TPO、LUCIRIN TPO-L。一般来讲,如果存在,相对于100重量份的硅氧烷基压敏粘合剂层,UV引发剂以0.01重量份至1重量份,更典型地0.1重量份至0.5重量份的量使用。

[0104] 本公开的粘合剂制品可具有各种厚度。在一些实施方案中,粘合剂构造具有25微米至100微米的厚度,其中硅氧烷基压敏粘合剂层的厚度占第一粘合剂层的总厚度的25%或更少。

[0105] 如上所述,硅氧烷基压敏粘合剂层可以是连续的层或不连续的层。在其中硅氧烷基压敏粘合剂是不连续的层的实施方案中,其中硅氧烷基压敏粘合剂存在于第一粘合剂层的表面上的区域可以规则或不规则的方式布置。

[0106] 另外,硅氧烷基压敏粘合剂层可以是图案化层。所谓图案化层是指该层(无论是连续的还是不连续的)是结构化层并且可在其表面上具有微结构化图案。该图案与其中硅氧烷基压敏粘合剂基本上平坦、不具有除该层固有的天然表面粗糙度之外的结构特征的实施方案形成对比。通常,硅氧烷基压敏粘合剂层中的结构化表面通过将结构化工具与粘合剂表面接触而形成。在许多实施方案中,结构化工具是结构化剥离衬垫,也就是说包含结构化表面的剥离基底。在剥离衬片的结构化表面的表面中可存在多种图案和形状。该结构可具有多种形状和尺寸。一般来讲,结构为微观结构,意指它们为具有至少2个维度的微观尺寸结构的微结构特征。微结构特征可呈现多种形状。代表性的示例包括半球、棱柱(诸如正方形棱柱、矩形棱柱、圆柱形棱柱以及其它类似的多边形特征结构)、锥体、椭圆、沟槽(例如,V形沟槽)、槽等。一般来讲,期望包括当粘合剂层层合至粘合体时促进空气在粘结界面上排

出的形貌特征结构。就这一点而言,延伸到制品边缘的V形沟槽和槽尤其可用。表征微结构特征的特定维度和图案是基于制品预期的具体应用来选择的。

[0107] 通常,在剥离衬垫表面的基部之上的剥离衬垫上的微结构化特征的高度小于或等于压敏粘合剂层的厚度。

[0108] 除了第一基底之外,粘合剂制品还可包括第二基底。第二基底与硅氧烷基压敏粘合剂层的第一主表面接触。合适的第二基底包括上文针对第一基底所述的基底。在一些实施方案中,第二基底可以是剥离衬垫以保护粘合剂制品的表面直至其被使用。剥离衬垫可以是结构化剥离衬垫,该结构化剥离衬垫将结构图案赋予硅氧烷基压敏粘合剂层的表面。

[0109] 在其他实施方案中,第一基底是剥离衬垫,并且第二基底是聚合物膜、织物、无纺布、泡沫、纸张、网片或粘合剂。在这些实施方案中,代替充当第一粘合剂层的表面改性剂,硅氧烷基压敏粘合剂充当第一粘合剂层和第二基底之间的底漆层或接合层。在其中第二基底是胶带背衬型材料诸如膜、织物或泡沫的实施方案中,硅氧烷基压敏粘合剂可充当底漆层以增加第一粘合剂层和第二基底之间的粘附力。这在第一粘合剂层是可对这些类型的基底具有低粘附力的硅氧烷凝胶粘合剂的情况下可以是特别重要的。在不存在底漆层的情况下,尝试移除粘合剂制品反而可导致制品裂开。另外,如果第二基底是粘合剂层,则第一粘合剂层和粘合剂基层之间的层间粘附力可能较弱,并且因此硅氧烷基压敏粘合剂层作为接合层的存在可增强第一粘合剂层和基底粘合剂层之间的粘附力。

[0110] 本公开还包括粘合剂制品的第二类实施方案,其中粘合剂制品利用物理特性来控制制品的粘附特性。在这些实施方案中,该粘合剂制品包括:第一基底,该第一基底具有第一主表面和第二主表面;和多层粘合剂,该多层粘合剂设置在基底上。在一些实施方案中,该多层粘合剂包括第一粘合剂层,该第一粘合剂层具有第一主表面和第二主表面,其中第一粘合剂的第二主表面与第一基底的第一主表面接触;和不连续的第二粘合剂层,其中第二粘合剂层具有第一主表面和第二主表面,其中第二粘合剂层的第二主表面与第一粘合剂的第一主表面接触。在这些实施方案中,第一粘合剂层的厚度比第二粘合剂层的厚度小,并且其中第一粘合剂和第二粘合剂包括不同的压敏粘合剂。

[0111] 在许多实施方案中,不连续的第二粘合剂层包括图案化层。合适的图案的示例包括第二粘合剂图案中的重复或无规的一系列空隙。这些空隙延伸穿过第二粘合剂层的厚度,使得下面的第一粘合剂层暴露在空隙位置中。通常,空隙具有相对较小的直径,并且是用于医用粘合剂层中以提供湿气透过性的类型。如上所述,虽然不受理论的束缚,但据信下面的第一粘合剂层为粘合剂制品提供第二粘附力机制,该第二粘附力机制比第二粘合剂层的主要粘附力机制弱。该较弱的二次粘附力机制提供对目标基底的增加的粘附力而不增加皮肤损伤。

[0112] 在一些实施方案中,第一粘合剂包含(甲基)丙烯酸酯基压敏粘合剂。(甲基)丙烯酸酯基压敏粘合剂的示例包含至少一种(甲基)丙烯酸烷基酯单体和至少一种加强单体的(甲基)丙烯酸酯共聚物的那些。上文已描述了各种(甲基)丙烯酸酯基压敏粘合剂。这些(甲基)丙烯酸酯基压敏粘合剂适合用作第一粘合剂层。

[0113] 该粘合剂制品还包括第二压敏粘合剂层。该粘合剂层还可包括(甲基)丙烯酸酯基压敏粘合剂层。(甲基)丙烯酸酯基压敏粘合剂的示例包含至少一种(甲基)丙烯酸烷基酯单体和至少一种加强单体的(甲基)丙烯酸酯共聚物的那些。上文已描述了各种(甲基)丙烯酸

酯基压敏粘合剂。这些(甲基)丙烯酸酯基压敏粘合剂适合用作第一粘合剂层。

[0114] 通常,该多层粘合剂具有25微米至100微米的厚度,其中第一粘合剂层的厚度占粘合剂层的总厚度的25%或更少。

[0115] 与上述粘合剂制品一样,各种基底范围是合适的,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。

[0116] 与粘合剂制品的第一类实施方案不同,通常第二类粘合剂制品依赖于第二粘合剂的物理改性(即第二粘合剂的不连续性)来改变粘合剂制品的粘附力特性。虽然第一粘合剂层和第二粘合剂层通常是不同的压敏粘合剂组合物,但通常它们均为(甲基)丙烯酸酯基压敏粘合剂。两个压敏粘合剂层之间的相似性允许这些粘合剂之间的界面处的大量相互作用,并且有助于消除低界面粘附力的问题。

[0117] 本文还公开了用于制备粘合剂制品的方法。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第一基底,在第一基底的第一主表面上形成多层粘合剂构造,以及使所形成的粘合剂构造接受光化辐射。形成该多层粘合剂构造包括:提供第一粘合剂组合物或第一预粘合剂组合物,将第一粘合剂或预粘合剂组合物设置在第一基底的第一主表面的至少一部分上以形成具有第一主表面和第二主表面的第一粘合剂或预粘合剂层。第二粘合剂或预粘合剂层的第二主表面与第一基底的第一主表面接触。然后硅氧烷基压敏粘合剂组合物设置在第一粘合剂或预粘合剂层的第一主表面上以形成具有第一主表面和第二主表面的硅氧烷基压敏粘合剂层,其中硅氧烷基压敏粘合剂层的第二主表面与第一粘合剂或预粘合剂层的第一主表面接触。该硅氧烷基压敏粘合剂层的厚度比第一粘合剂或预粘合剂层的厚度薄。该预粘合剂组合物是在固化时形成粘合剂组合物的组合物。

[0118] 这些组合物中的每个组合物已详细地在上文中有所描述。上文已详细描述了合适的基底并且包括聚合物膜、织物、非织造物、泡沫、纸张、网片、粘合剂或剥离衬垫。

[0119] 在一些实施方案中,第一粘合剂组合物包含(甲基)丙烯酸酯基压敏粘合剂或硅氧烷凝胶粘合剂。第一粘合剂组合物还可包括如上所述的任选添加剂。

[0120] 在一些实施方案中,硅氧烷流体可用作预粘合剂组合物,使得在固化时,其形成硅氧烷凝胶粘合剂作为第一粘合剂层。这样,硅氧烷流体是硅氧烷凝胶粘合剂预粘合剂组合物。使该预粘合剂组合物接受电子束辐射或 γ 辐射形式的光化辐射使流体的一部分交联以形成硅氧烷凝胶粘合剂的交联的硅氧烷基质。预粘合剂组合物接受光化辐射可在将硅氧烷基压敏粘合剂层设置在第一粘合剂层上之前进行。然而,由于多层粘合剂构造在其形成之后接受光化辐射,因此可能有用的是使用该步骤来固化预粘合剂组合物。这样,预粘合剂组合物和硅氧烷基压敏粘合剂层在接触的同时和接触时固化。该同时固化可有助于改善第一粘合剂层和硅氧烷基压敏粘合剂层之间的层间粘附力。

[0121] 该硅氧烷基压敏粘合剂组合物包含硅氧烷-(甲基)丙烯酸酯共聚物,并且可包含另外的添加剂。在一些实施方案中,硅氧烷基压敏粘合剂层还包含UV引发剂,并且接受光化辐射包括接受UV辐射。在其他实施方案中,不存在UV引发剂,并且接受光化辐射包括接受电子束辐射或 γ 辐射。

[0122] 第一粘合剂或预粘合剂组合物可以多种不同的方式设置在第一基底上。通常,将组合物涂覆到第一基底上。各种涂覆方法是适合的,诸如刮涂、辊涂、凹版涂覆、棒涂、帘式涂覆和气刀涂覆。该组合物混合物还可以通过已知的方法(诸如丝网印刷或喷墨印刷)进行

印刷。

[0123] 该硅氧烷基压敏粘合剂同样可使用任何合适的方法设置在第一粘合剂层上。硅氧烷基压敏粘合剂层可以是连续或不连续的。如果硅氧烷基压敏粘合剂层是不连续的,则印刷技术是特别合适的。另外,硅氧烷基压敏粘合剂层,无论是连续的还是不连续的,均可被图案化。该图案化赋予硅氧烷基压敏粘合剂层结构化表面,通常为微结构化表面。可通过使硅氧烷基压敏粘合剂层与微结构化工具(诸如微结构化剥离衬垫)接触来赋予结构化表面。

[0124] 粘合剂构造可具有各种厚度。通常,粘合剂构造具有25微米至100微米的厚度,其中硅氧烷基压敏粘合剂层的厚度占粘合剂层的总厚度的25%或更少。

[0125] 使粘合剂构造接受光化辐射,即UV、电子束或 γ 射线辐射。如果使用UV辐射,则适当的引发剂存在于硅氧烷基压敏粘合剂层中。UV辐射活化引发剂以形成自由基,该自由基从硅氧烷基压敏粘合剂层的硅氧烷-(甲基)丙烯酸酯共聚物夺取氢,这导致发生交联。当使用电子束或 γ 射线辐射时,不需要引发剂。如上所述,如果硅氧烷流体用作第一粘合剂层的预粘合剂组合物,则通常使用电子束或 γ 辐射,并且粘合剂构造接受光化辐射使预粘合剂组合物固化以形成凝胶粘合剂层以及进行硅氧烷基压敏粘合剂层的交联。

[0126] 各种用于电子束和 γ 射线固化的程序是公知的。固化取决于所用的具体设备,并且本领域的技术人员可针对具体设备、几何形状和线速度以及其它为人们所熟知的工艺参数定义剂量校正模型。

[0127] 可商购获得的电子束发生设备是易得的。对于本文所述的示例,在CB-300型电子束产生装置(得自马萨诸塞州威尔明顿的能量科学有限公司(Energy Sciences, Inc. (Wilmington, MA))上执行辐照处理。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)。

[0128] 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。

[0129] 如果使用UV辐射,则多种UV灯是合适的。实施例包括水银蒸气灯、UV荧光灯和UV LED。

[0130] 另外的粘合剂制品可通过提供具有第一主表面和第二主表面的第二基底并使第二基底的第二主基底与粘合剂构造的硅氧烷基压敏粘合剂层的第一主表面接触来制备。第二基底可在接受光化辐射之前或在粘合剂构造已接受光化辐射之后与硅氧烷基压敏粘合剂层接触。通常,第二基底在接受光化辐射之前与硅氧烷基压敏粘合剂层接触。

[0131] 类似的方法可用于形成粘合剂制品的第二类实施方案。在这些实施方案中,第一压敏粘合剂薄层设置在第一基底的第二主表面上。通常,该第一压敏粘合剂包括(甲基)丙烯酸酯基压敏粘合剂。如上所述,该层通常是多层粘合剂总厚度的25%或更少,并且因此通常是25微米或更薄,通常相当薄。

[0132] 不连续的第二压敏粘合剂层设置在连续的第一压敏粘合剂层上。虽然可以将不连续的压敏粘合剂层直接施加到第一压敏粘合剂层上,但在许多实施方案中,期望单独制备第二不连续的层并将该层层合至第一压敏粘合剂上。在一些实施方案中,不连续的第二压

敏粘合剂层可通过将第二压敏粘合剂涂覆到结构化剥离衬垫上来制备,其中剥离衬垫的结构足够大以在粘合剂层中形成空隙图案,其中空隙延伸穿过粘合剂层的整个厚度。结构化剥离衬垫上的涂覆可以多种方式实现。在一些实施方案中,将粘合剂作为100%固体组合物热熔融涂覆到结构化衬垫上,并且使其冷却至室温以形成结构化压敏粘合剂层。在其他实施方案中,可将粘合剂的溶液或分散体涂覆到结构化衬垫上,并且允许其在室温或高温下干燥以形成结构化压敏粘合剂层。在其他实施方案中,将可固化的预粘合剂组合物涂覆到结构剥离衬垫上并固化以形成结构化压敏粘合剂层。然而,形成结构化压敏粘合剂层,使其与第一压敏粘合剂层接触,并移除剥离衬垫以形成粘合剂制品。

[0133] 本公开通过附图示出上述粘合剂制品的各种实施方案的附图进一步说明。图1至图6示出了第一类实施方案的制品,并且图7示出了第二类实施方案的制品。

[0134] 图1示出了具有基底110、第一粘合剂层120和第二粘合剂层130的制品100的剖视图,其中第二粘合剂层包含如上所述的硅氧烷基压敏粘合剂。

[0135] 图2示出了具有基底210、第一粘合剂层220和第二硅氧烷基粘合剂层230的制品200的剖视图。第二压敏粘合剂层230具有微结构化表面235。

[0136] 图3示出了具有基底310、第一粘合剂层320和不连续的粘合剂层330的制品300的剖视图,其中不连续的粘合剂层330包含如上所述的硅氧烷基压敏粘合剂。

[0137] 图4示出了具有基底410、第一粘合剂层420和不连续的硅氧烷基粘合剂层430的制品400的剖视图。不连续的第二压敏粘合剂430的表面具有微结构化表面435。

[0138] 图5示出了具有基底510、第一粘合剂层520、第二粘合剂层530和第二基底540的制品500的剖视图。第二基底540可以是不连续的基底,诸如剥离衬垫。

[0139] 图6示出了具有基底610、第一粘合剂层620、不连续的第二粘合剂层630和第二基底640的制品600的剖视图。第二基底640是渗入不连续的层630中的空间中的粘合剂层。粘合剂层640被示出为完全覆盖不连续的粘合剂层630,但在一些实施方案中,粘合剂层640也是不连续的,基本上仅位于不连续的粘合剂层630的空间中。

[0140] 图7示出了具有基底710、第一粘合剂层720和不连续的第二粘合剂层730的制品700的剖视图,其中第一粘合剂层和第二粘合剂层是如上所述的(甲基)丙烯酸酯基压敏粘合剂。

[0141] 本公开包括如下实施方案:

[0142] 在各实施方案中的是粘合剂制品。实施方案1包括一种粘合剂制品,所述粘合剂制品包括:第一基底,所述第一基底具有第一主表面和第二主表面;和多层粘合剂,所述多层粘合剂包括:第一粘合剂层,该第一粘合剂层具有第一主表面和第二主表面,其中第一粘合剂的所述第二主表面与所述第一基底的所述第一主表面接触;和硅氧烷基压敏粘合剂层,所述硅氧烷基压敏粘合剂层具有第一主表面和第二主表面,所述硅氧烷基压敏粘合剂层包含硅氧烷-(甲基)丙烯酸酯共聚物,其中硅氧烷基压敏粘合剂的所述第二主表面与第一粘合剂的所述第一主表面接触,其中所述硅氧烷基压敏粘合剂层的厚度比所述第一粘合剂层的厚度小。

[0143] 实施方案2是根据实施方案1所述的粘合剂制品,其中所述硅氧烷基压敏粘合剂还包含UV引发剂,并且其中所述多层粘合剂已接受UV辐射。

[0144] 实施方案3是根据实施方案1或2所述的粘合剂制品,其中所述第一基底包括聚合

物膜、织物、非织造物、泡沫、纸张、网片、粘合剂或剥离衬垫。

[0145] 实施方案4是根据实施方案1至3中任一项所述的粘合剂制品,其中所述第一粘合剂包含(甲基)丙烯酸酯基压敏粘合剂或硅氧烷凝胶粘合剂。

[0146] 实施方案5是根据实施方案4所述的粘合剂制品,其中所述第一粘合剂包含(甲基)丙烯酸酯基压敏粘合剂,所述(甲基)丙烯酸酯基压敏粘合剂包含至少一种(甲基)丙烯酸烷基酯单体和至少一种加强单体的(甲基)丙烯酸酯共聚物。

[0147] 实施方案6是根据实施方案1至5中任一项所述的粘合剂制品,其中所述加强单体选自酸性官能丙烯酸酯单体或碱性官能丙烯酸酯单体。

[0148] 实施方案7是根据实施方案1至6中任一项所述的粘合剂制品,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和含硅氧烷大分子单体;至少一种(甲基)丙烯酸烷基酯单体;和至少一种加强单体。

[0149] 实施方案8是根据实施方案7所述的粘合剂制品,其中所述加强单体选自酸性官能丙烯酸酯单体或碱性官能丙烯酸酯单体。

[0150] 实施方案9是根据实施方案1至8中任一项所述的粘合剂制品,其中所述粘合剂层具有25微米至100微米的厚度,其中所述硅氧烷基压敏粘合剂层的厚度占所述粘合剂层的总厚度的25%或更少。

[0151] 实施方案10是根据实施方案1至9中任一项所述的粘合剂制品,其中所述硅氧烷基压敏粘合剂层包括不连续的层。

[0152] 实施方案11是根据实施方案1至10中任一项所述的粘合剂制品,其中所述硅氧烷基压敏粘合剂层包括图案化层。

[0153] 实施方案12是根据实施方案1至11中任一项所述的粘合剂制品,所述粘合剂制品还包括第二基底,其中所述第二基底与所述硅氧烷基压敏粘合剂的所述第一主表面接触。

[0154] 实施方案13是根据实施方案12所述的粘合剂制品,其中所述第二基底包括剥离衬垫,并且所述第一基底包括聚合物膜、织物、非织造物、泡沫、纸张、网片、粘合剂或剥离衬垫。

[0155] 实施方案14是一种粘合剂制品,所述粘合剂制品包括:第一基底,所述第一基底具有第一主表面和第二主表面;和多层粘合剂,所述多层粘合剂包括:连续的第一粘合剂层,该连续的第一粘合剂层具有第一主表面和第二主表面,其中第一粘合剂的所述第二主表面与所述第一基底的所述第一主表面接触;和不连续的第二粘合剂层,其中所述第二粘合剂层具有第一主表面和第二主表面,其中所述第二粘合剂层的所述第二主表面与第一粘合剂的所述第一主表面接触,其中所述第一粘合剂层的厚度比所述第二粘合剂层的厚度小,并且其中第一粘合剂和第二粘合剂包括不同的压敏粘合剂。

[0156] 实施方案15是根据实施方案14所述的粘合剂制品,其中所述不连续的第二粘合剂层包括图案化层。

[0157] 实施方案16是根据实施方案14或15所述的粘合剂制品,其中所述第一粘合剂包含(甲基)丙烯酸酯基压敏粘合剂。

[0158] 实施方案17是根据实施方案16所述的粘合剂制品,其中所述第一粘合剂包含(甲基)丙烯酸酯基压敏粘合剂,所述(甲基)丙烯酸酯基压敏粘合剂包含至少一种(甲基)丙烯酸烷基酯单体和至少一种加强单体的(甲基)丙烯酸酯共聚物。

[0159] 实施方案18是根据实施方案14至17中任一项所述的粘合剂制品,其中所述第二粘合剂包含不同于第一粘合剂组合物的(甲基)丙烯酸酯基压敏粘合剂。

[0160] 实施方案19是根据实施方案14至18中任一项所述的粘合剂制品,其中所述粘合剂层具有25微米至100微米的厚度,其中所述第一粘合剂层的厚度占所述粘合剂层的总厚度的25%或更少。

[0161] 实施方案20是根据实施方案14至19中任一项所述的粘合剂制品,其中所述第一基底包括聚合物膜、织物、非织造物、泡沫、纸张、网片、粘合剂或剥离衬垫。

[0162] 还公开了制备粘合剂制品的方法。实施方案21包括一种制备粘合剂制品的方法,所述方法包括:提供具有第一主表面和第二主表面的第一基底;在所述第一基底的所述第一主表面上形成多层粘合剂构造,其中形成所述多层粘合剂构造包括:提供第一粘合剂组合物或第一预粘合剂组合物,其中所述预粘合剂组合物在固化时形成粘合剂组合物;将所述第一粘合剂或预粘合剂组合物设置在所述第一基底的所述第一主表面的至少一部分上以形成具有第一主表面和第二主表面的第一粘合剂或预粘合剂层,其中所述第一粘合剂或预粘合剂层的所述第二主表面与所述第一基底的所述第一主表面接触;将包含硅氧烷-(甲基)丙烯酸酯共聚物的硅氧烷基压敏粘合剂组合物设置在所述第一粘合剂或预粘合剂层的所述第一主表面上以形成具有第一主表面和第二主表面的硅氧烷基压敏粘合剂层,其中所述硅氧烷基压敏粘合剂层的所述第二主表面与所述第一粘合剂或预粘合剂层的所述第一主表面接触,其中所述硅氧烷基压敏粘合剂层的厚度比所述第一粘合剂或预粘合剂层的厚度薄;以及使所形成的粘合剂构造接受辐射。

[0163] 实施方案22是根据实施方案21所述的方法,其中所述硅氧烷基压敏粘合剂层还包含UV引发剂,并且接受辐射包括接受UV辐射。

[0164] 实施方案23是根据实施方案21或22所述的方法,其中所述第一基底包括聚合物膜、织物、非织造物、泡沫、纸张、网片、粘合剂或剥离衬垫。

[0165] 实施方案24是根据实施方案21至23中任一项所述的方法,其中所述第一粘合剂或预粘合剂层包括(甲基)丙烯酸酯基压敏粘合剂层或硅氧烷凝胶预粘合剂层。

[0166] 实施方案25是根据实施方案24所述的方法,其中所述第一粘合剂或预粘合剂层包含至少一种(甲基)丙烯酸烷基酯单体和至少一种加强单体的(甲基)丙烯酸酯共聚物。

[0167] 实施方案26是根据实施方案24所述的方法,其中所述第一粘合剂或预粘合剂层包括硅氧烷凝胶预粘合剂层,所述硅氧烷凝胶预粘合剂层包含硅氧烷流体,并且其中接受辐射包括接受电子束或 γ 辐射。

[0168] 实施方案27是根据实施方案21至26中任一项所述的方法,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含硅氧烷大分子单体;至少一种(甲基)丙烯酸烷基酯单体;和至少一种加强单体。

[0169] 实施方案28是根据实施方案27所述的方法,其中所述加强单体选自酸性官能丙烯酸酯单体或碱性官能丙烯酸酯单体。

[0170] 实施方案29是根据实施方案21至28中任一项所述的方法,其中所述粘合剂层具有25微米至100微米的厚度,其中所述硅氧烷基压敏粘合剂层的厚度占所述粘合剂层的总厚度的25%或更少。

[0171] 实施方案30是根据实施方案21至29中任一项所述的方法,其中所述硅氧烷基压敏

粘合剂层包括不连续的层。

[0172] 实施方案31是根据实施方案30所述的方法,其中所述不连续的硅氧烷基压敏粘合剂层通过图案涂覆形成。

[0173] 实施方案32是根据实施方案21至31中任一项所述的方法,所述方法还包括:提供具有第一主要表面和第二主要表面的第二基底;以及在接受辐射之前使所述第二基底的所述第二主基底与所述粘合剂构造的所述硅氧烷基压敏粘合剂层的所述第一主表面接触。

[0174] 实施例

[0175] 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,否则所使用的溶剂和其他试剂均获自密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇化学公司(Sigma-Aldrich Chemical Company;St Louis,MO)。使用以下缩写:cm=厘米;in=英寸;kg=千克;Pa=帕斯卡;min=分钟。术语“重量%”、“%重量”和“wt%”可互换使用。

[0176] 表1:材料缩写表

[0177]

缩写	说明
D3	六甲基三硅氧烷
BuLi	正丁基锂(1.7M 己烷溶液)
THF	四氢呋喃
IOA	丙烯酸异辛酯
AAm	丙烯酰胺
AA	丙烯酸
EHA	丙烯酸 2-乙基己酯
BA	丙烯酸丁酯
EA	乙酸乙酯
SiMac	如以下合成实施例中所述制备的甲基丙烯酸酯封端的聚二甲基硅氧烷大分子单体
引发剂-1	2-2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈), 可以商品名“VAZO 52”商购获得。

	IOTG	巯基乙酸异辛酯链转移剂
	ABP	4-丙烯酰氧基二苯甲酮, 根据美国专利 4,737,559 (Kellen 等人) 制备
[0178]	背衬 1	布料-醋酸纤维素 Taffeta, 180×42, 75d 翘曲, 150d 填充, 具有 LAB 涂层, DURAPORE 1538 胶带背衬, 由明尼苏达州圣保罗的 3M 公司 (3M Company, St. Paul, MN) 制造
	胶带 1	具有 1 英寸 (2.5cm) 宽度的 DURAPORE 1538 胶带, 由明尼苏达州圣保罗的 3M 公司 (3M Company, St. Paul, MN) 制造
	胶带 2	具有 1 英寸 (2.5cm) 宽度的 KIND REMOVAL SILICONE TAPE 2770, 由明尼苏达州圣保罗的 3M 公司 (3M Company, St. Paul, MN) 制造
	胶带 3	具有 1 英寸 (2.5cm) 宽度的 MULTIPORE DRY SURGICAL TAPE 3730-1, 由明尼苏达州圣保罗的 3M 公司 (3M Company, St. Paul, MN) 制造
	胶带 4	具有 1 英寸 (2.5cm) 宽度的 TRANSPORE WHITE SURGICAL TAPE, 由明尼苏达州圣保罗的 3M 公司 (3M Company, St. Paul, MN) 制造
	胶带 5	具有 1 英寸 (2.5cm) 宽度的 MICROPORE 胶带, 由明尼苏达州圣保罗的 3M 公司 (3M Company, St. Paul, MN) 制造
	PSA-1	EHA/BA/AA/ABP 的可交联(甲基)丙烯酸酯 PSA, 如美国专利 5,637,646 (Ellis) 中所述制备。
	PSA-2	如美国专利 6,294,249 (Hamer 等人) 中所述制备的 IOA/AA 的大约 96/4 单体含量的可热熔融加工的(甲基)丙烯酸酯 PSA。
	PSA-3	根据以下制备例 PE-1 制备的 SiMac/AAm PSA
	PSA-4	根据以下制备例 PE-2 制备的 SiMac/AA PSA
	PSA-5	如美国专利 6,294,249 (Hamer 等人) 中所述制备的 95 重量%的(甲基)丙烯酸酯聚合物 (EHA/AA/ABP 大约 96.5/3.5/0.05 的单体含量) 和 5 重量%的增粘树脂 (可从路博润公司 (Lubrizol) 商购获得的 “AVALURE AC 210”) 的增粘、可交联、可热熔融加工的(甲基)丙烯酸酯 PSA。

[0179] 合成例

[0180] SiMac 的制备

[0181] 如美国专利 4,693,935 (Mazurek) “Monomer C3b” 中所述制备甲基丙烯酸酯封端的聚二甲基硅氧烷大分子单体 (SiMac)。向配备机械搅拌器、冷凝器和隔膜并且用干燥氩气吹扫的火焰干燥的 1 升三颈烧瓶中加入 D3 (1 克) 的庚烷 (100 毫升) 稀释溶液, 两者均是新鲜干燥的。加入 5.5 毫升 BuLi 溶液 (1.7M 己烷溶液, 9.35mmol), 在室温下该引发反应继续过夜。将 198.7 克 (0.89 摩尔) D3 的 THF (496.8g) 溶液经由聚四氟乙烯 (PTFE) 管加入到反应烧瓶中, 并且持续聚合 8 小时, 同时将反应混合物保持在室温下。通过 GC 分析反应混合物来监测反应的进程。然后加入封端剂 3-甲基丙烯酰氧基丙基二甲基氯硅烷 (2.26g, 10.3 毫摩尔), 搅拌反应混合物 1 小时, 同时另外用超声波浴进行搅拌, 超声波浴会使反应温度升高至约 40°C。将所得的聚合物溶液在剧烈搅拌下倾注到过量的甲醇中。将分离的聚合物级分溶于乙醚, 并用水洗涤。用硫酸镁干燥有机层, 随后过滤有机层并蒸发。所得的聚合物不含有可检测量的低分子量材料, 例如低聚硅氧烷。

[0182] 制备例 PE-1 和 PE-2

[0183] 使用美国专利公布 2011/0300296 中实施例 1 至 4 所提供的方法制备制备例 PE-1 和 PE-2。在配备 316 不锈钢测试罐的 VSP2 绝热反应装置 (购自伊利诺伊州布尔里奇的 Fauske and Associates 公司 (Fauske and Associates Inc, Burr Ridge Ill.)) 内, 通过两步反应来进行聚合。将 IOA、AA 或 AAm、上文制备的 SiMac 大分子单体和 ABP 以表 2 中所示的量置于 VSP2 反应容器中。聚合混合物还包含引发剂-1 (VAZO 52) 和链转移剂 (IOTG), 并且聚合如美国专利公布 2011/0300296 的实施例 1 至 4 中所述进行。

[0184] 表 2: 在制备例的第一步骤中使用的试剂 (重量份)。

[0185]		IOA	AAm	AA	SiMac	ABP
	制备例PE-1	89.5	3.0	--	7.5	0.3125
	制备例PE-2	89.5	--	3.0	7.5	0.3125

[0186] 将制备例从反应器中取出并以大约30%固体溶解于THF中。聚合反应产物产生澄清的固体PSA,该固体PSA冷流直至其交联。

[0187] 测试方法

[0188] PSA涂层重量确定

[0189] 从未涂覆的膜基底的24in²样品(4in×6in或10cm×15cm)的重量中减去涂覆PSA的膜基底的24in²样品的重量,并记录为以格令/24in²计的PSA涂层的重量。

[0190] 对湿PVC的粘附力

[0191] 将PSA胶带样品切割成1英寸(2.54cm)宽,并使用4.5lb手压辊压到PVC(聚氯乙烯)测试基底上。将样品和基底完全浸没在室温水之下,并在水中保持五分钟。在五分钟后,将样品从水中取出并用纸巾轻轻擦燥以去除过量的水。

[0192] 剥离粘附力强度通常遵循ASTM D 3330-90中所述的程序。剥离粘附力强度在72°F(22°C)和50%相对湿度(RH)下使用Zwick Z005型张力测试仪(佐治亚州肯尼索的兹韦克美国公司(Zwick USA, Kennesaw, GA))测量。对于初始(0小时保压,记录为T0)测试,立即将样品置于剥离测试机中并以180°和12英寸/分钟(30cm/min)进行测试。对于24小时和72小时保压测试(分别报告为T24和T72),在相同的机械剥离测试仪上以相同的方式测试之前,将样品留在72°F(22°C)和52%相对湿度(RH)的恒温恒湿区域中。从基底移除PSA胶带样品的力以盎司/英寸宽度记录。对五个样品进行测试,并且将记录值取平均以提供记录的对润湿PVC的剥离值。

[0193] 对干燥和湿润皮肤的粘附力

[0194] 评估组合物对人类皮肤的粘附力是固有变化的测定。人类皮肤在组成、形貌特征和粘附力方面具有广泛的变化可受到各种体液的存在或不存在的影响。然而,可通过使用来自如本文所述的若干个体的测试结果来获得胶带或敷料粘附力的比较平均值。

[0195] 根据广泛接受的PSTC-I剥离粘附力测试(由位于伊利诺伊州斯科基老乌节路5700号(5700 Old Orchard Road, Skokie, IL)的压敏胶带委员会的规格和技术委员会(Specifications and Technical Committee of the Pressure-Sensitive Tape Council)建立的测试方案)测量对干燥皮肤或润湿皮肤的初始皮肤粘附力(T0)以及在24小时(T24)和48小时(T48)时的皮肤粘附力。为了本公开的目的,通过将敷料样品施加到活体人类的皮肤来修改测试。

[0196] 将各自测量为2.5cm宽乘7.6cm长的三个样品(一个用于T0湿皮肤测试,一个用于T0干皮肤测试,并且一个用于T24或T48干皮肤测试)施加到一个至八个人类受检者中的每一个受试者的背部。将受试者放置在卧姿,手臂在他们的侧面并且头部转向一侧。在不张紧或牵拉皮肤的情况下将样品施加到脊柱的两侧,其中每个样品的长度与脊柱成直角定位。

[0197] 将测试润湿皮肤粘附力的那些样品施加到皮肤上,该皮肤在即将施加样本之前已用浸透水的布料润湿(留下视觉上可观察到的静置水滴)。

[0198] 将2kg辊按照大约2.5cm/秒的速率来回移动一次,使样品被压到位。在施加期间不向辊施加手动压力。

[0199] 然后在施加后约2分钟至5分钟(T0)使用配备有附接到2.5cm夹具的11.3kg测试线的常规粘附力测试仪以180°的移除角度和15厘米/分钟(cm/min)的移除速率移除样品。

[0200] 通过从皮肤手动提起约1cm的样品并将夹具附接到凸起边缘将夹具附接到距脊柱最远的样品边缘。粘附力测试仪是安装在马达驱动滑架上的应变仪。以牛顿/分米(N/dm)报告了移除每个敷料样品所需的测量力(样品6次至16次重复试验的平均值)。为了粘附到润湿皮肤,期望(T0)润湿值大于约0.8N/dm,并且期望(T0)润湿值大约与(T0)干燥值相同。

[0201] 180°剥离粘附力强度

[0202] 以如下方式测量剥离粘附力强度,该方式通常遵循ASTM D3330-90中所述的程序。剥离粘附力强度在72°F(22°C)和50%相对湿度(RH)下使用Zwick Z005型张力测试仪(佐治亚州肯尼索的兹韦克美国公司(Zwick USA,Kennesaw,GA))测量。将测量为1英寸(2.54厘米)宽乘大约5英寸(12.7厘米)长的胶带试样施加到预清洁的平坦的刚性基底(不锈钢(SS)、聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)或聚氯乙烯(PVC))。通过用溶剂(甲基乙基酮或庚烷)和干净的无绒纸巾擦拭一次来清洁基底,然后在使用之前允许其风干。SS基底为0.052英寸(1.31毫米)厚,PP和PE基底为0.188英寸(4.76毫米)厚,并且PVC基底为0.0625英寸(1.59毫米)厚。为了将胶带试样施加到基底上,使用机械辊或手动操作4.5磅(大约2千克)硬橡胶辊以确保与基底表面紧密接触。手动操作辊以大约2英寸(50毫米)/秒的速率使用,没有另外的力。机械辊使用120英寸/分钟(305cm/min)的设定。在制备后立即对测试试样进行测试(即,即时保压时间,报告为“瞬时剥离”或T0),或者平衡(保压)报告的小时诸如在测试前在72°F(22°C)和50%相对湿度下平衡24小时或72小时(分别报告为T24剥离或T72剥离)。将胶带测试试样的自由端附接到测力传感器装置,并且将试样取向成提供180°的剥离角度。将基底附接到仪器上的可移动台板。以12英寸(30.48厘米)/分钟的恒定速率进行剥离粘附力测试,并且平均剥离粘附力以盎司/英寸为单位记录。对五次测量的结果取平均值以提供报告的值。

[0203] 静态剪切粘附力

[0204] 以如下方式测量静态剪切粘附力,该方式通常遵循ASTM D3654-88中所述的程序。测量为2英寸(5.08厘米)乘2英寸(5.08厘米)的不锈钢(SS)面板通过用溶剂(甲基乙基酮或庚烷)和干净的无绒纸巾擦拭三次进行清洁。将测量为1英寸(2.54厘米)宽乘大约2英寸(5.08厘米)长的胶带试样居于干净面板上并粘附到一端,使得胶带试样在纵向方向上与该面板重叠1英寸(2.54厘米),并且胶带试样边缘与该面板的边缘平行。然后使用4.5磅(大约2千克)橡胶辊将胶带试样在每个方向上辊压一次。将胶带试样/测试面板组件在室温下调理24小时,并且然后悬挂在室温下的支架中,并且面板以2度的角度从竖直倾斜以确保剪切力。从胶带试样的自由端悬挂500克重物。记录胶带试样从面板掉下的时间(以分钟为单位)。如果失效在10,000分钟内不发生,则终止测试,并记录结果为“10,000+”。

[0205] 实施例的制备

[0206] 就每种聚合物或聚合物混合物而言,将熔融组分加入配备有接触模具涂覆工位的双螺杆挤出机(温度保持在小于或等于140°C至165°C)中,共混直至均匀,然后涂覆到基底背衬上。涂覆条件涉及将齿轮泵、柔性软管和接触涂覆模具设定为在142°C至163°C范围内的相同温度。调节齿轮泵和膜取走速度以提供记录为格令/24in²(样品尺寸4英寸×6英寸)的涂层重量。

[0207] 对于实施例1至3,为了产生双层PSA,首先经由接触模具涂覆工位用PSA-1或PSA-2(如表3所示)以10格令/24in²热熔融涂覆背衬1,并且然后抵靠背衬1的低粘附力背胶(LAB)表面卷绕。在第二步骤中,将具有PSA-1或PSA-2涂层的初始涂覆辊退绕以用作输入基底,并且使用PSA-3经由接触模具涂覆工位以6格令/24in²热熔融涂覆第二层。然后使用表3和表4中所示的剂量将两个粘合剂层UV固化,并且卷绕到基底的LAB涂覆的表面上。当提供两个UV剂量数时,这表示具有两个粘合剂层的一个膜进行两次通过UV装置。将粘合剂层合物从PSA的两个组合层裁切成1英寸(2.5cm)宽的带卷,总共16格令/24in² PSA。

[0208] 对于比较例CE-1,将单层PSA-1以16格令/24in²的涂层重量涂覆在背衬1上,并且使用表3中所示的剂量UV固化。对于比较例CE-2,将单层PSA-2以16格令/24in²的涂层重量涂覆在背衬1上,并且使用表3中所示的剂量UV固化。

[0209] 表3:

实施例	层 1 组合物 (厚度, 格令/24in)	层 2 组合物 (厚度, 格令/24in)	UV 剂量
1	PSA-1 (10)	PSA-3 (6)	37% + 50%
2	PSA-1 (10)	PSA-3 (6)	75% + 50%
3	PSA-2 (10)	PSA-3 (6)	0%
CE-1	PSA-1 (16)	----	100%
CE-2	PSA-2 (16)	----	0%

[0211] 如果未涂覆第二层PSA,则以指定的涂覆重量和UV剂量使用第一遍涂覆。

[0212] 表4:UV固化设定和剂量。

UV设定(%)	UV剂量(mJ/cm ²)
100	85.5
75	59.5
50	36.5
25	12

[0214] 对于实施例4至6,为了产生双层PSA,首先经由接触模具涂覆工位用PSA-1或PSA-2(如表5所示)以10格令/24in²热熔融涂覆背衬1,并且然后抵靠背衬1的低粘附力背胶(LAB)表面卷绕。在第二步骤中,将具有PSA-1或PSA-2涂层的初始涂覆辊退绕以用作输入基底,并且使用PSA-4经由接触模具涂覆工位以6格令/24in²热熔融涂覆第二层。然后使用表3和表4中所示的剂量将两个粘合剂层UV固化,并且卷绕到基底的LAB涂覆的表面上。当提供两个UV剂量数时,这表示具有两个粘合剂层的一个膜以对应于表4中所示的剂量两次通过UV装置。将粘合剂层合物从PSA的两个组合层裁切成1英寸(2.5cm)宽的带卷,总共16格令/24in² PSA。

[0215] 对于比较例CE-1,将单层PSA-1以16格令/24in²的涂层重量涂覆在背衬1上,并且使用表5中所示的剂量UV固化。对于比较例CE-2,将单层PSA-2以16格令/24in²的涂层重量涂覆在背衬1上,并且使用表5中所示的剂量UV固化。

[0216] 表5:

实施例	层 1 组合物 (厚度, 格令/24in)	层 2 组合物 (厚度, 格令/24in)	UV 剂量
4	PSA-1 (10)	PSA-4 (6)	37% + 50%
5	PSA-1 (10)	PSA-4 (6)	75% + 50%
6	PSA-2 (10)	PSA-4 (6)	0% + 50%
CE-1	PSA-1 (16)	----	100%
CE-2	PSA-2 (16)	----	0%

[0218] 如果未涂覆第二层PSA,则以指定的涂覆重量和UV剂量使用第一遍涂覆。

[0219] 测试

[0220] 根据上文给出的测试方法测试实施例4至6和比较例CE-3和CE-4的静态剪切粘附力。比较例CE-3是胶带-1,并且比较例CE-4是胶带-2。结果示于表6中。

[0221] 表6:剪切测试结果(失效的分钟数)。

实施例	分钟
实施例4	591
实施例5	1898
实施例6	1040
CE-3	519
CE-4	55

[0223] 根据上文给出的测试方法测试实施例4至6和比较例CE-3和CE-4的皮肤粘附力。比较例CE-3是胶带-1,并且比较例CE-4是胶带-2。结果示于表7中。数据显示,当前实施例不具有高粘附力构建。

[0224] 表7:对皮肤的剥离粘附力。

实施例	对皮肤的 T0 剥离粘附力 (g/in)	对皮肤的 T24 剥离粘附力 (g/in)	对皮肤的 T72 剥离粘附力 (g/in)
4	44.27	106.91	106.10
5	38.61	108.79	93.63
6	34.64	98.97	115.03
CE-1	78.36	229.68	253.58
CE-2	350.34	418.30	388.08
CE-3	58.37	152.75	230.65
CE-4	43.20	25.61	6.35

[0226] 对实施例5和6、CE-3和CE-5进行润湿皮肤粘附力测试。CE-5是胶带-3。数据示于表8中。

[0227] 表8:润湿皮肤剥离粘附力测试结果

实施例	T0粘附力(g/in.)	T48粘附力(g/in.)
实施例5	37.1	76.61
实施例6	30.70	83.94
CE-3	42.66	61.85

CE-5	134.13	191.18
------	--------	--------

[0229] 根据上文给出的测试方法,在T0、T24和T72下测试实施例4至6和比较例CE-1和CE-2对不锈钢、PVC、PE和PP的剥离粘附力。结果示于表9中。

[0230] 表9:在T0、T24和T72下对不锈钢、PVC、PE和PP的剥离粘附力。

实施例	T0 剥离			
	SS	PE	PP	PVC
4	3.394	6.2	13.388	14.464
5	3.602	4.8	13.848	14.192
6	3.596	2.544	14.452	23.562
CE-1	6.936	7.454	16.402	21.334
CE-2	22.928	7.6	21.224	32.592
	T24 剥离			
	SS	PE	PP	PVC
4	17.92	13.426	24.142	30.91
5	18.534	18.474	29.494	36.3
6	24.648	15.974	32.05	49.70
CE-1	20.382	14.346	22.586	62.838
CE-2	51.142	33.078	40.79	91.15
	T72 剥离			
	SS	PE	PP	PVC
4	24.72	23.198	28.05	26.4
5	23.26	22.274	28.158	31.818
6	34.03	23.638	35.444	52.39
CE-1	29.054	18.056	25.68	54.866
CE-2	71.85	22.81	41.386	97.45

[0232] 比较共混例CE-6至CE-8:

[0233] 为了测试是否可通过将两种PSA简单共混在一起作为单层来实现针对双层粘合剂所示的相同效果,制备并测试一系列比较例。比较例CE-6是PSA-2,比较例CE-7是PSA-2和PSA-4的50/50重量比的共混物,并且比较例CE-8是PSA-4。用双螺杆挤出机在线共混粘合剂或粘合剂混合物,并将接触模具涂覆到背衬1上。粘合剂用带有椭圆形的32%开口图案进行图案涂覆,然后在50%的功率下进行UV固化。根据上述测试方法对样品进行剥离粘附力测试。数据示于表10中。共混的粘合剂组合物示出与每种粘合剂本身不同的剥离粘附力值,但示出的本公开的双层粘合剂制品的效果不是通过共混两种粘合剂组合物来实现的。

[0234] 表10:在T0、T24和T72下对不锈钢、PVC、PE和PP的剥离粘附力。

实施例	T0 剥离			
	SS	PE	PP	PVC
CE-6	14.92	8.40	13.82	17.73
CE-7	12.42	5.44	11.04	8.66
CE-8	9.05	7.58	15.18	9.53
实施例	T24 剥离			
	SS	PE	PP	PVC
CE-6	24.61	15.61	20.15	45.43
CE-7	22.12	10.39	14.58	27.34
CE-8	14.05	13.11	17.15	19.36
实施例	T72 剥离			
	SS	PE	PP	PVC
CE-6	38.37	15.89	25.49	55.75
CE-7	29.27	12.99	15.06	26.42
CE-8	19.32	13.96	15.45	18.03

[0236] 实施例7和比较例CE-9:

[0237] 在实施例7中,用PSA-5以6格令/24in²涂覆的背衬1的样品是用带椭圆形的32%开口图案的PSA-4以6格令/24in²涂覆的旋转杆模头,并且在50%的功率下进行UV固化。使用上述测试方法测试实施例7和比较例CE-9的剥离粘附力。比较例CE-9是胶带4。结果示于表11中。使用上述测试方法测试实施例7和比较例CE-9对湿PVC的剥离粘附力。结果示于表12中。

[0238] 表11:实施例7和CE-9的剥离粘附力(oz/in)。

实施例#	时间	SS	PP	PE	PVC
实施例 7	T0	9.96	11.43	4.05	10.45
CE-9		12.63	13.61	13.69	26.83
实施例 7	T24	25.88	24.5	21.95	19.47
CE-9		14.32	24.81	9.81	37.53
实施例 9	T72	26.98	20.34	16.25	19.18
CE-9		16.98	17.56	9.37	24.04

[0240] 表12:对湿PVC的剥离粘附力。

实施例#	从湿 PVC 剥离 (oz/英寸)		
	T0	T24	T72
实施例 7	20.24	17.84	16.98
CE-9	15.29	17.41	22.54

[0242] 实施例8、9和比较例CE-10:

[0243] 为了确定设置图案化的第二粘合剂层的方法是否影响特性,使用不同的方法(实施例8A和8B)产生实施例8的一系列样品。在实施例9中,背衬涂覆有PSA-4并且外涂有PSA-5的图案涂层。比较例C-10是胶带5。

[0244] 在实施例8中,背衬1的样品用PSA-5涂覆并在50%功率下UV固化。对于该涂覆的胶带制品的样品,进行两种不同的方法。

[0245] 方法1:

[0246] 在实施例8A的方法1中,用带有椭圆形的32%开口图案的PSA-4以6格令/24in²图案化涂覆一部分涂覆的胶带,然后在50%的功率下进行UV固化。

[0247] 方法2:

[0248] 在实施例8B的方法2中,用带有椭圆形的32%开放图案的PSA-4以6格令/24in²图案化涂覆剥离衬垫。然后将该涂覆有粘合剂的剥离衬垫层合到涂覆胶带的一部分上,然后在50%的功率下UV固化。

[0249] 在实施例9中,背衬1的样品以6格令/24in²涂覆PSA-4,并且在50%功率下UV固化。然后用带有椭圆形的32%开放图案以6格令/24in²对包含PSA-5的第二层进行图案涂覆,并在50%功率下进行UV固化。根据上述测试方法测量湿PVC剥离粘附力结果。结果呈现于表13中。

[0250] 表13:湿PVC剥离粘附力(oz/英寸)结果。

[0251]

粘合带样品	T0	T24	T72
实施例8A	14.1	19.4	20.7
实施例8B	21.1	24.3	17.2
实施例9	23.5	29.3	19.4
比较例CE-10	17.1	26.3	15.9

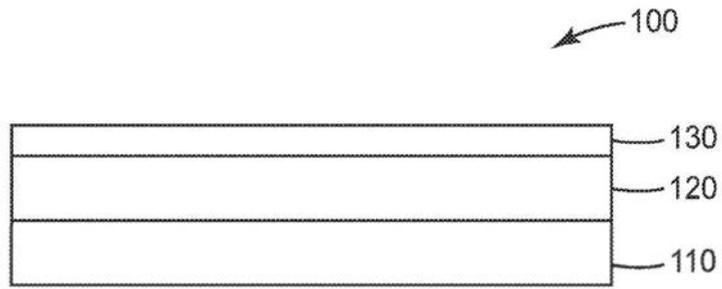


图1

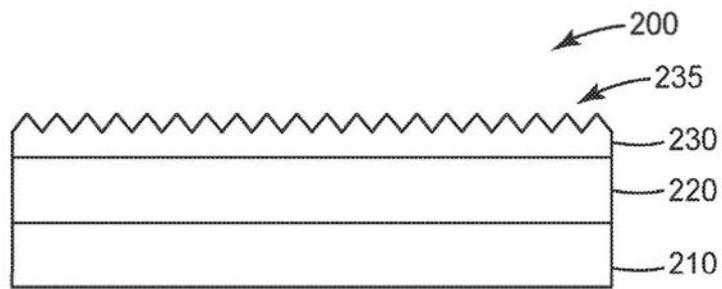


图2

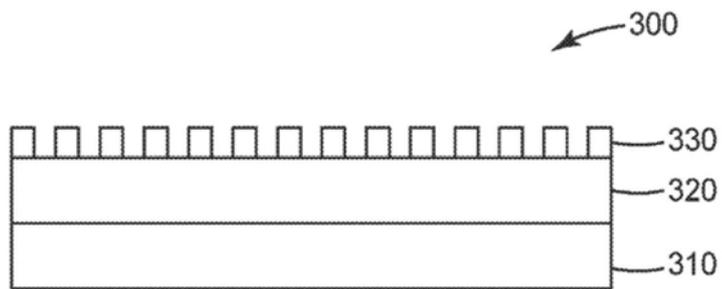


图3

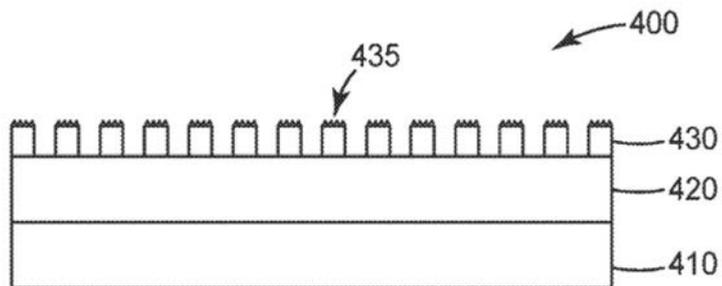


图4

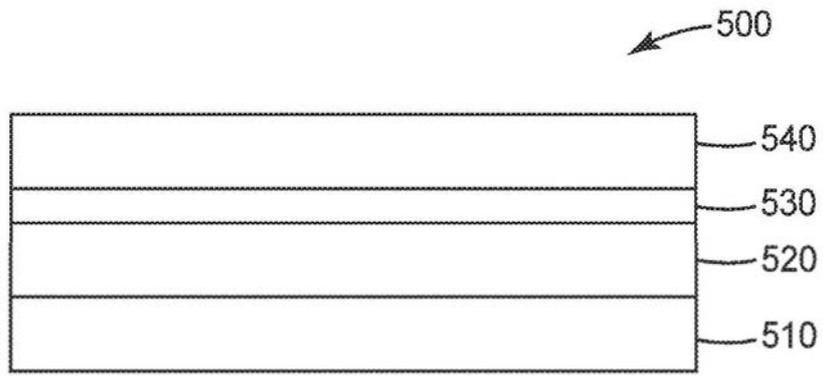


图5

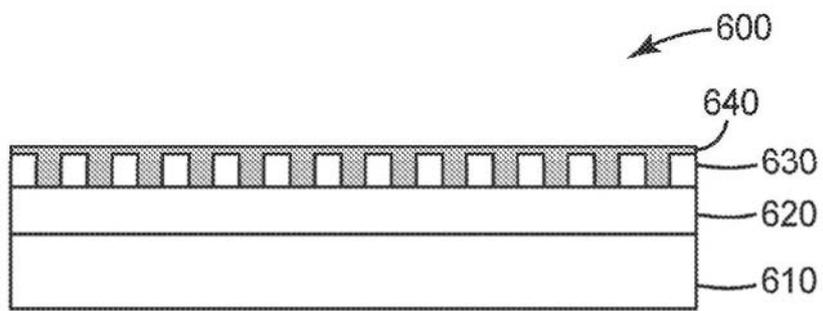


图6

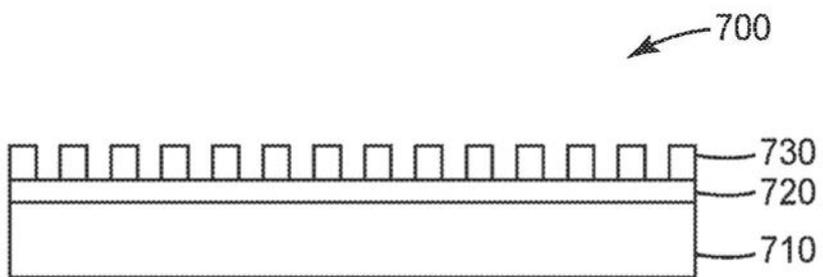


图7