



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101631576 B

(45) 授权公告日 2013.08.07

(21) 申请号 200780046411.2

(22) 申请日 2007.12.14

(30) 优先权数据

PCT/DK2006/000715 2006.12.15 DK

PCT/EP2007/057666 2007.07.25 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009.06.15

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2007/063984 2007.12.14

(87) PCT申请的公布数据

W02008/071796 EN 2008.06.19

(73) 专利权人 科洛普拉斯特公司

地址 丹麦胡姆勒拜克

(72) 发明人 博·鲁德·尼尔森 卡斯藤·霍伊

克里斯蒂安·贝纳克特·尼尔森

尼尔斯·乔根·马德森

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

代理人 郇春艳 樊卫民

(51) Int. Cl.

A61L 31/10(2006.01)

A61L 27/34(2006.01)

A61L 27/48(2006.01)

C08J 3/24(2006.01)

C08L 71/02(2006.01)

(56) 对比文件

US 2005/0070688 A1, 2005.03.31,

审查员 聂稻波

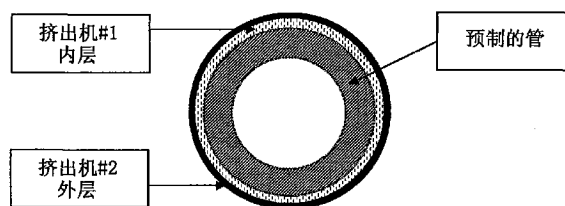
权利要求书3页 说明书37页 附图1页

(54) 发明名称

由聚(环氧乙烷)和含光引发剂的支架材料制备的涂料

(57) 摘要

本发明公开了一种用于制备包含涂料组合物的医疗装置元件的方法(通过挤出、注射模塑或粉末涂布,以及随后通过用紫外线或可见光照射进行交联),所述涂料组合物包含:a)作为仅有的聚合物组分、任选与非热塑性亲水聚合物组合的至少50重量%的聚(环氧乙烷),以及b)低分子量支架材料,其具有多个与其共价连接和/或共价结合到其中的光引发剂部分,其中所述光引发剂部分占所述聚(环氧乙烷)、任何非热塑性亲水聚合物和低分子量支架材料的组合量的0.01~20重量%。本发明还公开了经挤出、注射模塑或粉末涂布的医疗装置,其上具有共价交联的涂料组合物层,所述涂料组合物包含聚(环氧乙烷)(PEO)、任选非热塑性亲水聚合物和具有多个光引发剂部分残基的低分子量支架材料。



1. 一种用于制备医疗装置元件的方法,所述方法包括以下步骤:

(i) 提供预制的成形制品和 / 或热塑性基底聚合物;

(ii) 提供涂料组合物,其包含:

(a) 作为仅有的聚合物组分、任选与一种或多种非热塑性亲水聚合物组合的一种或多种聚(环氧乙烷),所述一种或多种聚(环氧乙烷)不带有任何烯键式不饱和官能团,所述一种或多种聚(环氧乙烷)占所述聚合物组分的至少 50 重量%,以及

(b) 具有与其共价连接和 / 或共价结合到其中的多个光引发剂部分的一种或多种低分子量支架材料,

其中所述光引发剂部分占一种或多种聚(环氧乙烷)、任何非热塑性亲水聚合物和一种或多种低分子量支架材料的组合量的 0.01 ~ 20 重量%;

(iii) 在所述步骤(i)的预制的成形制品和 / 或热塑性基底聚合物上进行挤出、注射模塑或粉末涂布所述步骤(ii)的涂料组合物,从而提供在所述预制的成形制品和 / 或所述基底聚合物上具有所述涂料组合物层的医疗装置元件,其中,当所述预制的成形制品和所述基底聚合物二者均存在时,所述预制的成形制品上具有所述基底聚合物层;

(iv) 用紫外线或可见光照射所述涂料组合物,从而共价交联所述涂料组合物。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述一种或多种聚(环氧乙烷)是所述组合物仅有的聚合物组分。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述聚合物组分是与一种或多种非热塑性亲水聚合物组合的一种或多种聚(环氧乙烷)。

4. 根据权利要求 3 所述的方法,其中所述一种或多种非热塑性亲水聚合物选自聚(N-乙基吡咯烷酮)、聚(丙烯酸)、聚噁唑啉以及共聚(甲基乙基醚 / 马来酸酐)。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的方法,其中所述支架材料选自聚乙二醇、聚(苯乙烯-共-马来酸酐)、脂肪族聚醚氨基甲酸酯、聚醚胺以及聚酯。

6. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的方法,其中所述支架材料的重均分子量在 100 ~ 10,000Da 范围内。

7. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的方法,其中所述聚(环氧乙烷)的平均分子量在 100,000 ~ 8,000,000Da 范围内。

8. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的方法,其中所述聚(环氧乙烷)的平均分子量在 200,000 ~ 4,000,000Da 范围内。

9. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的方法,其中所述涂料组合物由以下物质组成:

20 ~ 99.99 重量%的所述一种或多种聚(环氧乙烷)(PEO),

0 ~ 10 重量%的一种或多种增塑剂,

0.01 ~ 80 重量%的所述一种或多种低分子量支架材料,以及

0 ~ 5 重量%的其它组分。

10. 根据权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的方法,其中所述涂料组合物由以下物质组成:

40 ~ 94 重量%的所述一种或多种聚(环氧乙烷)(PEO),

5 ~ 30 重量%的一种或多种非热塑性亲水聚合物,

0 ~ 10 重量%的增塑剂,

1 ~ 40 重量 % 的所述一种或多种低分子量支架材料, 以及
0 ~ 5 重量 % 的其它组分。

11. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的方法, 其中在步骤 (i) 中提供预制的成形制品, 并且其中步骤 (iii) 包括在所述步骤 (i) 的预制成形制品上挤出、注射模塑或粉末涂布所述步骤 (ii) 的涂料组合物, 从而提供在所述预制成形制品上具有所述涂料组合物层的医疗装置元件。

12. 根据权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的方法, 其中在步骤 (i) 中提供热塑性基底聚合物, 并且其中步骤 (iii) 包括将所述步骤 (ii) 的涂料组合物与所述步骤 (i) 的热塑性基质聚合物一起挤出或注射模塑, 从而提供在热塑性基底聚合物上具有所述涂料组合物层的医疗装置元件。

13. 根据权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的方法, 其中在步骤 (i) 中提供预制的成形制品和热塑性基底聚合物, 并且其中步骤 (iii) 包括在所述步骤 (i) 的预制的成形制品连同热塑性基底聚合物上进行挤出、注射模塑或粉末涂布所述步骤 (ii) 的涂料组合物, 从而提供所述预制的成形制品和所述热塑性基底聚合物的医疗装置元件, 所述预制的成形制品上具有所述热塑性基底聚合物层, 并且所述热塑性基底聚合物上具有所述涂料组合物层。

14. 一种医疗装置, 其包括在热塑性基底聚合物上具有共价交联的涂料组合物层的医疗装置元件, 所述涂料组合物包含 (a) 作为仅有的聚合物组分、任选与一种或多种非热塑性亲水聚合物组合的一种或多种聚(环氧乙烷), 所述一种或多种聚(环氧乙烷) 不带有任何烯键式不饱和官能团, 所述一种或多种聚(环氧乙烷) 占所述聚合物组分的至少 50 重量 %, 以及 (b) 具有多个光引发剂部分残基的一种或多种低分子量支架材料, 其中所述光引发剂部分残基占所述一种或多种聚(环氧乙烷)、任何非热塑性亲水聚合物和一种或多种低分子量支架材料的组合量的 0.01 ~ 20 重量 %; 其中所述涂料组合物与所述热塑性基底聚合物一起挤出或共挤出或注射模塑; 以及其中所述涂料组合物的共价交联是该涂料组合物中存在一种或多种光引发剂的结果, 所述光引发剂部分共价连接至所述低分子量支架材料和 / 或共价结合到所述低分子量支架材料的主链中, 以及所述涂料组合物暴露于紫外线或可见光。

15. 一种医疗装置, 其包括在预制的成形制品上具有共价交联的涂料组合物层的医疗装置元件, 所述涂料组合物包含 (a) 作为仅有的聚合物组分、任选与一种或多种非热塑性亲水聚合物组合的一种或多种聚(环氧乙烷), 所述一种或多种聚(环氧乙烷) 不带有任何烯键式不饱和官能团, 所述一种或多种聚(环氧乙烷) 占所述聚合物组分的至少 50 重量 %, 以及 (b) 具有多个光引发剂部分残基的一种或多种低分子量支架材料, 其中所述光引发剂部分残基占所述一种或多种聚(环氧乙烷)、任何非热塑性亲水聚合物和一种或多种低分子量支架材料的组合量的 0.01 ~ 20 重量 %; 其中所述涂料组合物与所述预制的成形制品一起挤出或注射模塑; 以及其中所述涂料组合物的共价交联是该涂料组合物中一种或多种光引发剂的结果, 所述光引发剂部分共价连接至所述低分子量支架材料, 以及所述涂料组合物暴露于紫外线或可见光。

16. 一种医疗装置, 其包括在预制的成形制品上具有热塑性基底聚合物层的医疗装置元件, 其中所述热塑性基底聚合物上具有共价交联的涂料组合物层, 所述涂料组合物包含 (a) 作为仅有的聚合物组分、任选与一种或多种非热塑性亲水聚合物组合的一种或多种聚

(环氧乙烷),所述一种或多种聚(环氧乙烷)不带有任何烯键式不饱和官能团,所述一种或多种聚(环氧乙烷)占所述聚合物组分的至少 50 重量%,以及 (b) 具有多个光引发剂部分残基的一种或多种低分子量支架材料,其中所述光引发剂部分残基占所述一种或多种聚(环氧乙烷)、任何非热塑性亲水聚合物和一种或多种低分子量支架材料的组合量的 0.01 ~ 20 重量%;其中所述涂料组合物与所述预制的成形制品和所述热塑性基底聚合物一起挤出或共挤出或注射模塑;以及其中所述涂料组合物的共价交联是该涂料组合物中存在一种或多种光引发剂的结果,所述光引发剂部分共价连接至所述低分子量支架材料和/或共价结合到所述低分子量支架材料的主链中,以及所述涂料组合物暴露于紫外线或可见光。

17. 根据权利要求 14 ~ 16 中任一项所述的医疗装置,其中所述涂料组合物不包含烯键式不饱和单体的低分子量残留物。

由聚（环氧乙烷）和含光引发剂的支架材料制备的涂料

发明领域

[0001] 本发明涉及一种通过挤出、注射模塑或粉末涂布制备医疗装置元件的方法。本发明还涉及包括这种挤出、注射模塑或粉末涂布的医疗装置元件的医疗装置。该医疗装置元件的特征在于预制的成形制品或热塑性基底聚合物上具有共价交联的涂料组合物层，所述涂料组合物包含聚（环氧乙烷）(PEO)、任选的非热塑性亲水聚合物和低分子量支架材料，所述低分子量支架材料具有与其共价连接和 / 或共价结合到其中的多个光引发剂部分残基。

背景技术

[0002] 许多医疗装置需要润滑的表面。在医疗领域中，简单的装置如例如导管、导丝等必须插入体腔或穿过皮肤并且稍后取出。患者治疗常常包括插管程序或营养输送系统，其中大多涉及有创技术。在所有这些情况中，在所述程序的整个插入和取出阶段稳定有效的润滑非常有助于患者的舒适度。

[0003] US 5,084,315 公开了一种例如利用包含 PEO 和聚氨酯的组合物通过共挤出而制备成形制品的方法，所述组合物不会共价交联。所述制品的表面据说在与水接触时是润滑的。

[0004] US 6,447,835 公开了一种通过将管和涂料共挤出来制备供医疗装置用的涂层中空聚合物管状部件的方法。所述涂料可包含聚（环氧乙烷）。该涂料也可包含在挤出之后可反应形成交联的丙烯酸聚合物网的丙烯酸单体。

[0005] US 4,684,558 公开了一种通过用电子束辐射交联来制造粘合性的交联聚（环氧乙烷）水凝胶片的方法。

[0006] US 6,790,519B1 和 WO 2005/079883A1 公开了一种通过将含硅烷醇的部分接枝到聚（环氧乙烷）链上来制造交联聚（环氧乙烷）水凝胶的方法。聚（环氧乙烷）链之间的交联通过硅烷醇基团之间的缩合反应产生。

[0007] US 7,276,247B2 公开了一种交联的方法，通过紫外线照射聚（环氧乙烷）链中存在的饱和官能团，使得光引发剂在其它聚（环氧乙烷）链上作为侧基。

[0008] WO 03/086493A1 和 WO 2005/092402 公开了一种交联方法，通过紫外线照射聚（环氧乙烷）链中存在的饱和官能团，使得光引发剂和饱和官能团在聚（环氧乙烷）链中作为端基而存在。

[0009] WO 2005/035607A1 进一步公开了一种通过交联制备亲水性聚（环氧乙烷）组合物的方法，所述交联是通过紫外线照射聚（环氧乙烷）链中存在的饱和官能团，并且使得光引发剂在其它聚（环氧乙烷）链上作为侧基。

发明内容

[0010] 之前提到的现有技术文献主要通过饱和官能团的自由基聚合来解决交联性聚（环氧乙烷）的问题。

[0011] 本发明提供了一种涉及应用特殊支架材料的替代途径,所述支架材料具有与其共价连接和 / 或共价结合到其中的多个光引发剂部分。因此,本发明提供了一种用于制备医疗装置的方法,所述医疗装置提供了简易性方面的优点,并且提供了特别低的摩擦、优良的内聚性和优良的粘合性方面的优点。

[0012] 因此,本发明提供了一种用于制备医疗装置元件的方法,所述医疗装置元件包含聚(环氧乙烷)和低分子量支架材料,所述支架材料具有与其共价连接和 / 或共价结合到其中的多个光引发剂部分,参考权利要求 1。

[0013] 此外,本发明也提供了如权利要求 12、13 和 14 中限定的各种医疗装置。

附图说明

[0014] 图 1 示出了具有预制的管、热塑性基底聚合物层以及共价交联的涂料组合物的医疗装置(例如导管的管)。

[0015] 发明详述

[0016] 本发明的方法

[0017] 如上所述,本发明涉及一种用于制备医疗装置元件的方法,所述方法包括以下步骤:

[0018] (i) 提供预制的成形制品和 / 或热塑性基底聚合物;

[0019] (ii) 提供涂料组合物,其包含:

[0020] (a) 作为仅有的聚合物组分、任选与一种或多种非热塑性亲水聚合物组合的一种或多种聚(环氧乙烷),所述一种或多种聚(环氧乙烷)占所述聚合物组分的至少 50 重量%,以及

[0021] (b) 具有与其共价连接和 / 或共价结合到其中的多个光引发剂部分的一种或多种低分子量支架材料,

[0022] 其中所述光引发剂部分占一种或多种聚(环氧乙烷)、任何非热塑性亲水聚合物和一种或多种低分子量支架材料的组合量的 0.01 ~ 20 重量%;

[0023] (iii) 在所述步骤(i)的预制的成形制品和 / 或热塑性基底聚合物上进行挤出、注射模塑或粉末涂布所述步骤(ii)的涂料组合物,从而提供在所述预制的成形制品和 / 或所述基底聚合物上具有所述涂料组合物层的医疗装置元件,其中,当所述预制的成形制品和所述基底聚合物二者均存在时,所述预制的成形制品上具有所述基底聚合物层;

[0024] (iv) 用紫外线或可见光照射所述涂料组合物,从而共价交联所述涂料组合物。

[0025] 在本发明的第一主要方面,所述一种或多种聚(环氧乙烷)是所述涂料组合物仅有的聚合物组分。

[0026] 本发明基于下述发现,借助于一种或多种光引发剂和紫外线或可见光交联特定涂料组合物,随后进行挤出、注射模塑或粉末涂布而提供的医疗装置具有:涂料组合物(包括聚(环氧乙烷)(PEO))与预制的成形制品或基底聚合物的粘性好;涂料组合物的内聚性好;以及在润湿状态下,聚(环氧乙烷)(PEO)和任何非热塑性亲水聚合物的保水性好,并且因此具有长时间低摩擦方面的优异性能。与大多数迄今已知的方法相反,本发明的方法完全不依赖于烯键式不饱和部分(例如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或乙烯基部分)的交联和聚合;事实上,涂料组合物优选完全不含任何烯键式不饱和部分,特别是丙烯酸酯、甲基丙烯

酸酯和乙烯基部分。

[0027] 关于涂层的保水性好方面的优良性能和关于长时间低摩擦方面的优异性能与事实稍微有些抵触,所述事实为 PEO 链的柔韧性将由于聚合物的交联和与基底聚合物或预制的成形制品锚定而受到限制。然而,PEO 的热塑性与极端亲水性和降低摩擦的性能使得 PEO 特别适合用于本发明的方法和产品。此外,与支架材料共价连接和 / 或共价结合到支架材料内的光引发剂部分的存在看来进一步促进了上述有用的性能。

[0028] 医疗装置

[0029] 术语“医疗装置”的解释应该是相当广义。医疗装置(包括设备)适当的实例为导管(例如导尿管)、内窥镜、喉镜、饲管、引流管、气管内管、导丝、缝合线、套管、针、体温计、避孕套、尿套、例如手套、支架以及其它植入物用的隔离涂层、隐形眼镜、体外血液导管、例如供透析用的膜、血液过滤器、循环辅助装置、避孕套、伤口护理用敷料以及造口袋。最相关的是导管、内窥镜、喉镜、饲管、引流管、导丝、缝合线、支架以及其它植入物。在本发明的情况中,特别令人感兴趣的医疗装置为导管,例如导尿管。

[0030] 也构想了本发明的方法同样可用于制备具有低摩擦表面的非医用目的的装置,例如食品包装、剃须刀、渔民的网、配线用线管、具有内涂层的水管、运动用品、化妆品添加剂、脱模剂、以及渔线和渔网。因此,在本发明另一个可选择的方面,可修改前述和要求权利的方法和装置,从而涵盖这类可能性。

[0031] 一些医疗装置可由一个或多个医疗装置元件构成,所述医疗装置元件在被装配或重排时呈现为即用型医疗装置。提到“医疗装置元件”和“导管元件”是指医疗装置或导管本身(即,一件医疗装置或导管)或“即用型”医疗装置或导管的一部分。

[0032] 在本发明的情况中,医疗装置元件由预制的成形制品和 / 或热塑性基底聚合物以及涂料组合物制成。在预制的成形制品和 / 或热塑性基底聚合物(共)挤出或注射模塑以及同时或随后通过共挤出、注射模塑或粉末涂布的施加涂料组合物后,所述预制的成形制品或热塑性基底聚合物的至少部分表面成为涂布有将在后面更加详细说明的涂料组合物。在一些实施方式中,涂料组合物(即亲水涂层)覆盖着预制的成形制品和 / 或热塑性基底聚合物的整个(外)表面,以及在其它实施方式中,仅覆盖着其部分表面。在最相关的实施方式中,涂料组合物覆盖医疗装置的至少部分表面(优选整个表面),所述医疗装置在适当使用时与医疗装置的目的身体部位直接接触。

[0033] 预制的成形制品

[0034] 在涉及预制的成形制品的实施方式中,所述方法被设计成提供在诸如成形制品上的涂层。构想了各种各样的成形制品(例如,管、丝、线、支架、导管、导向装置、牙根管和正畸器械、针、用于例如腹腔镜手术的套管针、腹腔镜配件、外科手术器械、导丝),正如许多不同的材料可构成这类成形制品,例如金属和合金,如不锈钢芯或典型的导丝合金、诸如 Nitinol 和假塑性 β Ti-Mo-V-Nb-Al 的 Ti 合金。也构想了正如热塑性聚合物的玻璃和陶瓷。适合的材料还包括:热塑性聚合物,例如亲水性聚氨酯、疏水性聚氨酯、聚醚嵌段酰胺(例如 PebaxTM)、PVC、聚酰胺、聚酯、可生物降解的聚酯、聚丙烯酸酯、PS、有机硅、胶乳橡胶;具有不同结构二嵌段(A-B)、多嵌段(A-B)_n 或三嵌段(A-B-A)的嵌段共聚物,例如 SEBS、SIS、SEPS、SBS、SEEPS(所述嵌段共聚物可与橡胶嵌段上的马来酸酐、通常是三嵌段共聚物的中嵌段进行接枝);热塑性聚合物,例如 LDPE、LLDPE、VLDPE、PP、PE、乙烯和丙烯的共

聚物、茂金属聚合的聚烯烃、PS、EMA、EEA、EnBA、PE g-MAH、EVA、EVOH 以及与马来酸酐接枝的乙酸乙烯酯 (EVA g-MAH)、或其组合例如 **Orevac**[®] 乙烯 - 乙酸乙烯酯 - 马来酸酐三元共聚物 ; 以及官能聚烯烃类, 例如 **Lotader**[®] 乙烯 - 丙烯酸酯与 MAH 或 GMA 的三元共聚物 ; 以及马来酸酐接枝的 PE、PP、PS 聚合物等。在实施例的表中解释缩写词。

[0035] 为了改善并获得预制的成形制品上不同层之间适当的表面锚定, 将有几个策略。在某些情况下, 具有一个或多个聚烯烃基团和多个极性 PS 嵌段的二或三嵌段共聚物能够给出各层之间最佳的表面锚定。另外, 可将基底聚合物在反应性聚合物共混期间改性, 其中可利用聚合物上的官能团使非极性聚合物与极性或亲水性聚合物结合。

[0036] 为了改善涂料在共挤出之后光固化期间的表面锚定, 反应性聚合物共混也可用于获得光引发剂与非极性、极性或亲水性官能聚合物之间的共价键合。

[0037] 热塑性基底聚合物

[0038] 在涉及热塑性基底聚合物的实施方式中, 所述方法设计成提供在 该基底上的涂层。选择热塑性基底聚合物, 从而提供医疗装置元件的物理外形或从而提供涂料组合物与预制的成形制品之间适合的分界面。因此, 基底聚合物通常选自聚氨酯、聚醚嵌段酰胺 (例如 Pebax[™])、PVC、聚酰胺、聚酯、聚丙烯酸酯、PS、有机硅、胶乳橡胶、SEBS、SIS、SEPS、SEEPS、EVA、PE、乙烯与丙烯的共聚物 ; 热塑性聚合物, 例如亲水性聚氨酯、疏水性聚氨酯、聚醚嵌段酰胺 (例如 Pebax[™])、PVC、聚酰胺、聚酯、聚丙烯酸酯、PS、有机硅、胶乳橡胶 ; 具有不同结构二嵌段 (A-B)、多嵌段 (A-B)_n 或三嵌段 (A-B-A) 的嵌段共聚物, 例如 SEBS、SIS、SEPS、SBS、SEEPS ; 所述嵌段共聚物可与橡胶嵌段上的 MAH、通常是三嵌段共聚物的中嵌段进行接枝 ; 热塑性聚合物例如 LDPE、LLDPE、VLDPE、PP、PE、和乙烯与丙烯的共聚物、茂金属聚合的聚烯烃、PS、EMA、EEA、EnBA、PE g-MAH、EVA、EVOH 以及 EVA g-MAH、或其组合, 例如 **Orevac**[®] 乙烯 - 乙酸乙烯酯 - 马来酸酐三元共聚物 ; 以及官能聚烯烃类, 例如 **Lotader**[®] 乙烯 - 丙烯酸酯与 MAH 或 GMA 的三元共聚物 ; 以及与马来酸酐接枝的 PE、PP、PS 聚合物等 ; 以及 EPOCROS K 系列的反应性丙烯酸酯 - 噁唑啉共聚物或 RPS/RAS 系列的苯乙烯 - 噁唑啉共聚物、或苯乙烯 - 丙烯腈 - 噁唑啉共聚物。

[0039] 目前, 用作热塑性基底聚合物的非常相关的材料为聚氨酯和 PVC, 特别是聚氨酯, 例如疏水性聚氨酯。

[0040] 涂料组合物

[0041] 涂料组合物的主要组分是聚 (环氧乙烷) (PEO) (在本发明的第一主要方面, 其事实上是组合物仅有的聚合物) 和低分子量支架材料, 所述支架材料具有与其共价连接和 / 或共价结合到其中的多个光引发剂部分。在本发明的第二主要方面, 所述一种或多种聚 (环氧乙烷) 可与一种或多种非热塑性亲水聚合物组合使用。下面将进一步详细讨论这些组分。

[0042] 根据目的用途, 可将添加剂掺入到涂料组合物中以获得特殊性能。例如可将添加剂诸如流动助剂、消光剂、热稳定剂、表面固化调节剂、抗菌剂以及增加摩尔渗透压浓度的化合物添加到涂料组合物中。这类添加剂和它们改变聚合物性能的应用是常规的并且是本领域技术人员熟知的。这类其它组分的使用量可以最高为涂料组合物的 10 重量%, 例如最高 5 重量%。

[0043] 抗菌剂可为银盐, 例如磺胺嘧啶银 ; 可接受的碘源, 例如聚维酮碘 (也称为 PVP

碘) ; 氯己定盐, 例如葡萄糖酸盐、乙酸盐、盐酸盐等 ; 或者盐或季铵盐抗菌剂诸如苯扎氯铵或其它防腐剂或抗生素。抗菌剂降低了例如在进行尿动力学检查时感染的风险。

[0044] 对于适合引入人体腔内的医疗装置或仪器, 可以有利地包含增加摩尔渗透压浓度的化合物, 例如水溶性非离子型化合物如葡萄糖、山梨醇、甘油或尿素 ; 或者离子型化合物, 例如碱金属或碱土金属或银的卤化物、硝酸盐、乙酸盐、柠檬酸盐或苯甲酸盐 ; 或者诸如乙酸的羧酸等。

[0045] 此外, 涂料组合物中可适宜包括增塑剂, 以便有利于挤出、注射模塑或粉末涂布。在这类情况下, 可以包含的增塑剂量最高为涂料组合物的 10 重量%。这类增塑剂的实例包括羧酸基增塑剂, 例如得自 Jungbunzlauer 的部分酯化的柠檬酸和得自 Grindsted 产品的这类柠檬酸酯, 例如 GRINDSTED-CITREM。应当理解, 在本发明情况中的增塑剂通常被理解为低分子量组分。

[0046] 下面的描述很明显, 本发明采用了共价交联的方法, 其不需要借助于 (甲基) 丙烯酸酯单体交联, 并且因此在最令人感兴趣的实施方式中, 涂料组合物不包含 (甲基) 丙烯酸酯单体。残余的丙烯酸酯可能是急性毒性的、遗传毒性的、致癌的, 或它们可能导致过敏、皮疹、敏感或者最多只是局部刺激。因此, 最好避免有残留的烯键式不饱和 单体如丙烯酸酯或其它反应性单体的体系。

[0047] 在一个实施方式中, 涂料组合物优选由以下物质组成 :

[0048] 20 ~ 99.99 重量%的一种或多种聚 (环氧乙烷) (PEO),

[0049] 0 ~ 10 重量%的一种或多种增塑剂,

[0050] 0.01 ~ 80 重量%的一种或多种低分子量支架材料, 以及

[0051] 0 ~ 5 重量%的其它组分。

[0052] 在更令人感兴趣的实施方式中, 涂料组合物由以下物质组成 :

[0053] 30 ~ 99.9 重量%的一种或多种聚 (环氧乙烷) (PEO),

[0054] 0 ~ 5 重量%的一种或多种增塑剂,

[0055] 0.1 ~ 70 重量%的一种或多种低分子量支架材料, 以及

[0056] 0 ~ 5 重量%的其它组分。

[0057] 在具体实施方式中, 涂料组合物由以下物质组成 :

[0058] 40 ~ 99 重量%的一种或多种聚 (环氧乙烷) (PEO),

[0059] 1 ~ 60 重量%的一种或多种低分子量支架材料, 以及

[0060] 0 ~ 5 重量%的其它组分。

[0061] 在另一个具体实施方式中, 涂料组合物由以下物质组成 :

[0062] 50 ~ 99 重量%的一种或多种聚 (环氧乙烷) (PEO),

[0063] 0 ~ 10 重量%的一种或多种增塑剂,

[0064] 1 ~ 50 重量%的一种或多种低分子量支架材料, 以及

[0065] 0 ~ 5 重量%的其它组分。

[0066] 在另一个实施方式中, 涂料组合物由以下物质组成 :

[0067] 40 ~ 94 重量%的所述一种或多种聚 (环氧乙烷) (PEO),

[0068] 5 ~ 30 重量%的一种或多种非热塑性亲水聚合物,

[0069] 0 ~ 10 重量%的一种或多种增塑剂,

[0070] 1 ~ 40 重量%的一种或多种低分子量支架材料,以及

[0071] 0 ~ 5 重量%的其它组分。

[0072] 聚(环氧乙烷)(PEO)

[0073] 涂料组合物包含一种或多种聚(环氧乙烷)作为主要组分之一。

[0074] 术语“聚合物”(例如,对聚(环氧乙烷)和非热塑性亲水聚合物的称呼)表示具有重复单元并且重均分子量大于 10kDa(10,000g/mol)的有机化合物。反过来(和与其互补),术语“支架材料”或“低分子量支架材料”表示光引发剂部分与其共价键合并且其重均分子量(不含光引发剂部分)最高 10kDa(g/mol)的有机化合物。

[0075] 对聚(环氧乙烷)的主要要求是要确保共价交联的涂料组合物在与诸如水或甘油的亲水性液体一起溶胀时变得非常光滑。因此,PEO 的主要作用是赋予溶胀的涂料低摩擦和高保水性。

[0076] 聚(环氧乙烷)(PEO)的重均分子量(M_w)大于 10,000Da(g/mol)。实际上,PEO 可具有任何适合的重均分子量(M_w),但优选在 100,000 ~ 8,000,000Da(g/mol)、更优选在 200,000 ~ 4,000,000Da(g/mol)的范围内。适合的 PEO 可以购自 Dow,商标名为 **Polyox[®]**。

[0077] 重要的是要注意,聚(环氧乙烷)不带有任何烯键式不饱和官能团,例如丙烯酸酯部分、甲基丙烯酸酯部分或乙烯基部分等。相反,涂料组合物并且特别是聚(环氧乙烷)的交联是基于其它的机理。

[0078] 在本发明的第一主要方面,一种或多种聚(环氧乙烷)为组合物仅有的聚合物组分。因此,应当理解聚(环氧乙烷)由此占聚合物组分的 100 重量%。

[0079] 非热塑性亲水聚合物

[0080] 在本发明的第二主要方面,所述聚合物组分为与一种或多种非热塑性亲水聚合物组合的一种或多种聚(环氧乙烷),其中一种或多种聚(环氧乙烷)占聚合物组分总量的至少 50 重量%。

[0081] 优选地,一种或多种聚(环氧乙烷)占聚合物组分总量的 50 ~ 98 重量%,例如 55 ~ 90 重量%或 60 ~ 85 重量%,而非热塑性亲水聚合物占剩余部分,即聚合物组分总量的 2 ~ 50 重量%,例如 10 ~ 45 重量%或 15 ~ 40 重量%。据认为,一种或多种聚(环氧乙烷)的热塑性特性将为总涂料组合物,包括非热塑性亲水聚合物和支架材料,提供充分的流动性能,使得涂料组合物变得非常有效用于挤出、注射模塑和粉末涂布应用。

[0082] 虽然亲水聚合物的非热塑性是仅有的一般性要求,但拒认为,特别有用的非热塑性亲水聚合物选自聚(N-乙烯基吡咯烷酮)、聚(丙烯酸)、聚噁唑啉以及共聚(甲基乙烯基醚/马来酸酐)。

[0083] 具有与其共价连接和/或共价结合到其中的光引发剂部分的支架材料

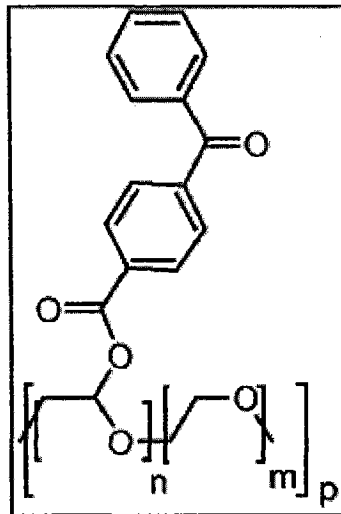
[0084] 涂料组合物进一步包含一种或多种低分子量支架材料作为主要组分之一,所述支架材料具有与其共价连接和/或共价结合到其中的多个光引发剂部分。

[0085] 支架材料可选自直链、支链、环状和树枝状分子种类的宽范围,即,光引发剂部分“共价连接”至这类支架材料。通过共价键将多个(即,至少两个)光引发剂部分连接至支架材料应该是可能的。此外,支架材料可以通过光引发剂部分被保持在一起的两个或数个支架材料段片段的形式,即光引发剂部分“共价结合”到支架材料的主链中。能够容易地构想,支架材料可具有与其共价连接的光引发剂部分,并且同时可具有共价结合到其中的

多个光引发剂部分。

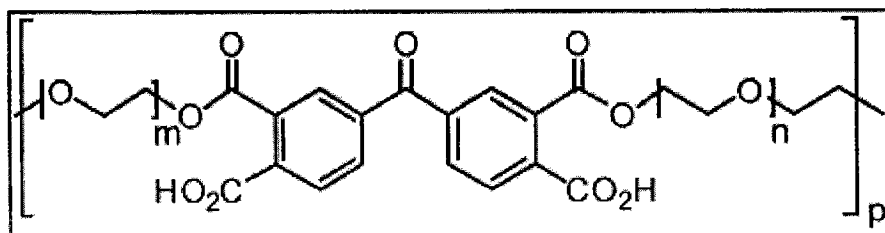
[0086] 具有与其共价连接的光引发剂部分的支架材料的示例性实例为,例如:

[0087]



[0088] 具有共价结合到其主链中的光引发剂部分的支架材料的示例性实例为,例如:

[0089]



[0090] 支架材料应能够具有与其共价连接和 / 或共价结合到其中的多个光引发剂部分。“多个”光引发剂部分指至少两个光引发剂部分,但在某些情况下超过两个(例如,三、四、五、六个甚或更多个)光引发剂部分。

[0091] 在一些目前优选的实施方式中,就光引发剂部分的“荷载”而言,支架材料具有至少三个与其共价连接和 / 或共价结合到其中的光引发剂部分,光引发剂部分占一种或多种聚(环氧乙烷)、任何非热塑性亲水聚合物和一种或多种低分子量支架材料(包括光引发剂部分)的组合量的 0.01 ~ 20 重量%,例如 0.05 ~ 15 重量%。

[0092] 术语“低分子量”指支架材料(不含光引发剂部分)本身的重均分子量(M_w)最高为 10kDa(10,000g/mol)。优选地,支架材料的重均分子量在 50 ~ 10,000Da(g/mol) 范围内,例如 100 ~ 10,000Da(g/mol),特别是 250 ~ 8,000Da(g/mol) 或 500 ~ 10,000Da(g/mol)。应当理解,无论何种情况,“支架材料”的重均分子量是指不含光引发剂部分的支架材料的重量,或者不含光引发剂部分的支架材料片段的总重量。

[0093] 如果支架材料为两个或多个支架材料片段,则另外优选的是每个片段的分子量为至少 50g/mol,例如至少 100g/mol。

[0094] 为了确保光引发剂部分均匀分布在涂料组合物中,已证明涂料组合物中包含共价连接至和 / 或共价结合到低分子量支架材料中的光引发剂部分是有利的。此外,显示出通

过共价结合光引发剂部分和支架材料（可以为两个或几个支架材料片段的形式），光引发剂部分的后续迁移显著减少。此外，看起来在照射之后，因为某些原因依然未反应的光引发剂部分将不会迁移出所得的涂层去。

[0095] 在本发明的一个实施方式中，支架材料具有与其共价连接的多个（例如，至少三个）光引发剂部分。

[0096] 在本发明的另一个实施方式中，支架材料具有共价结合到其中的多个（例如，至少三个）光引发剂部分。

[0097] 在本发明第三个令人感兴趣的实施方式中，支架材料具有多个（例如，至少三个）光引发剂部分，至少一个与其共价连接并且至少一个共价结合到其中。

[0098] 虽然支架材料可基于宽范围的结构，包括低聚物和低分子量聚合物 ($M_w < 10,000$)，但目前认为，特别有用的支架材料选自聚乙二醇、聚（苯乙烯-共-马来酸酐）、脂肪族聚醚型氨基甲酸酯、聚醚胺（例如，得自 Huntsman 的 Jeffamines）以及聚酯。

[0099] 支架材料可为亲水性或疏水性的或这二者（即，两亲性）。优选地，支架材料与聚合物组分相容以确保完全均匀，并且因此确保涂料组合物中连接的光引发剂部分空间分布均匀。如果涂料组合物中光引发剂部分的均匀分布可以达到，那么光引发剂的量和 / 或固化所需的紫外线照时间是最小的。

[0100] 下面列出了一些可商购获得的重均分子量小于 10kDa 的支架材料。这些支架材料均可得自 Sigma-Aldrich Chemical Company，除非另有说明。一些支架材料被列在不只一个类别中。

[0101] 含羟基或氨基作为端基或在主链中的亲核支架材料，包括：PVOH、聚（二乙二醇 / 三羟甲基丙烷-交替-己二酸）、聚（二乙二醇 / 甘油-交替-己二酸）、PEG、[二 { 聚（乙二醇）} 己二酸酯]、聚（乙二醇-无规-丙二醇）、聚（乙二醇）-嵌段-聚（丙二醇）-嵌段-聚（乙二醇）、聚（丙乙二醇）-嵌段-聚（乙二醇）-嵌段-聚（丙二醇）、聚（丙二醇）、聚（四氢呋喃）、[聚己内酯二醇]、[聚己内酯三醇]、[聚（二乙二醇邻苯二甲酸酯）二醇]、聚（4-羟基苯乙烯）、[聚丁二烯，二羟基封端]、[具有羟基端基的 HPEU]、[聚氨酯二醇溶液（Aldrich 专利产品）]、糖、葡聚糖、普鲁兰多糖、壳聚糖寡糖乳酸酯、明胶（得自 Fibrogen）、羟丙基甲基纤维素、[二（四氢呋喃），二 3-氨基-1-丙基封端]、[聚（乙烯亚胺），乙二胺封端]、[聚（丙二醇）-嵌段-聚（乙二醇），二（3-氨基-1-丙基）封端]、[聚（丙二醇）-嵌段-聚（乙二醇）-嵌段-聚（丙二醇），二（2-氨基-1-丙基）封端] 以及 [聚（丙二醇），二（2-氨基-1-丙基）封端]。值得注意的是，树枝状多元醇，例如 Boltorn H20、Boltorn H30 和 Boltorn H40（得自 Perstorp）以及 Starburst、Priostar DNT-2210 和 Priostar DNT-2211（得自 Dendritic Nanotechnologies），构成用于本发明的非常优良的支架材料。树枝状多胺，例如 Starburst 系列、Priostar DNT-2200 和 Priostar DNT-2201（得自 Dendritic Nanotechnologies），也构成用于本发明优良的支架材料。也可使用超支化聚亲核试剂。

[0102] 含有羧酸、酸酐或异氰酸酯基团作为端基或在主链中的亲电支架材料，包括：聚（丙烯酸）、[聚（丙烯酸）钠盐]、[聚（甲基丙烯酸烯）钠盐]、[聚（苯乙烯磺酸）钠盐]、聚（丙烯酸-共-马来酸）、[聚（丙烯腈-共-丁二烯-共-丙烯酸）、二羧基封端]、聚苯乙烯-嵌段-聚（丙烯酸）、明胶（得自 Fibrogen）、[聚（乙二醇），二（羧甲基）封端]、

[聚(丙烯腈-共-丁二烯),二羧基封端]、[聚丁二烯,二羧基封端]、聚(异丁烯-交替-马来酰酐)、[聚(己二酸乙二醇酯),甲苯2,4-二异氰酸酯封端]以及[聚(丙二醇),甲苯2,4-二异氰酸酯封端]。树枝状多元羧酸,例如 Starburst 系列、PriostarDNT-2220 和 Priostar DNT-2221(得自 Dendritic Nanotechnologies),也构成用于本发明的优良的支架材料。也可使用超支化聚亲电试剂。

[0103] 适合用于酯交换反应和转酰氨基作用的支架材料包括:聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚(甲基丙烯酸乙酯)、聚(甲基丙烯酸丁酯)以及聚(甲基丙烯酸叔丁酯)。

[0104] 含有可酰化的、富含电子的芳族体系的支架材料包括:聚苯乙烯-嵌段-聚丙烯酸)、聚(2-乙烯基吡啶)、聚(2-乙烯基咪唑)、聚碳酸酯、聚(α -甲基苯乙烯)、聚苯乙烯、聚(2-乙烯基萘)以及聚萘烯。

[0105] 含有可接枝醚键的支架材料:PEG、HPEU、[二{聚(乙二醇)}己二酸酯]、聚(乙二醇-无规-丙二醇)、聚(乙二醇)-嵌段-聚(丙二醇)-嵌段-聚(乙二醇)、聚(丙二醇)-嵌段-聚(乙二醇)-嵌段-聚(丙二醇)、聚(丙二醇)、聚(四氢呋喃)以及[聚(二乙二醇邻苯二甲酸酯)二醇]。

[0106] 重均分子量小于 10kDa 的其它亲核支架材料可通过单体丙烯酸 2-羟乙酯、甲基丙烯酸 2-羟乙酯和 4-羟基苯乙烯中的至少一种进行自由基均聚、无规共聚或嵌段共聚而形成。如果制备共聚物,还可含有以下一种或多种具有相对惰性侧链的单体:苯乙烯; α -甲基苯乙烯;环烷基化苯乙烯如乙烯基甲苯、乙烯基吡啶、乙烯基咪唑;(甲基)丙烯酸酯如甲基丙烯酸甲酯;(甲基)丙烯酰胺如丙烯酰胺;乙烯胺的酰胺如 N-乙烯基甲酰胺;乙烯基脒如丙烯脒;乙酯如乙酸乙烯酯;乙炔;丙烯;1-丁烯;异丁烯;丁二烯;异戊二烯;氯丁二烯;以及乙烯基卤化物如乙烯基氯。

[0107] 含有羧酸、磺酸或膦酸并且重均分子量小于 10kDa 的其它亲电支架材料,可通过以下单体中的至少一种进行自由基均聚、无规共聚或嵌段共聚而形成:(甲基)丙烯酸、马来酸、富马酸、巴豆酸、惕各酸、衣康酸、S-乙烯基磺酸、乙烯基苯磺酸、2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸(AMPS)、甲基丙烯酸 2-磺酸乙酯、N,N-二甲基-N-甲基丙烯酰氧基乙基-N-(3-磺酸丙基)铵甜菜碱(SPE)以及 P-乙烯基膦酸。如果制备共聚物,还可含有在上述“其它亲核支架材料”中提及的具有相对惰性侧链的一种或多种单体。

[0108] 适合用于酯交换反应和转酰氨基作用并且重均分子量小于 10kDa 的其它支架材料,可通过至少一种单体进行自由基均聚、无规共聚或嵌段共聚而形成,所述单体属于(甲基)丙烯酸烷基酯、巴豆酸烷基酯、惕各酸烷基酯、马来酸二烷基酯、富马酸二烷基以及衣康酸二烷基酯。如果制备共聚物,也可含有其侧链不应影响酯交换反应和转酰氨基作用的一种或多种以下单体:苯乙烯, α -甲基苯乙烯,诸如乙烯基甲苯、乙烯基吡啶、乙烯基咪唑的环烷基化苯乙烯,诸如甲基丙烯酸甲酯的(甲基)丙烯酸酯,诸如丙烯酰胺的(甲基)丙烯酰胺,诸如 N-乙烯基甲酰胺的乙烯胺的酰胺,乙烯基脒如丙烯脒,乙炔,丙烯,1-丁烯,异丁烯,丁二烯,异戊二烯,氯丁二烯,以及诸如乙烯基氯的乙烯基卤化物。

[0109] 含有可酰化的、富含电子的芳族体系并且重均分子量小于 10kDa 的其它支架材料,可通过至少一种苯乙烯单体进行自由基均聚、无规共聚或嵌段共聚而形成,例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、环烷基化苯乙烯或 4-羟基苯乙烯。如果制备共聚物,也可含有具有不可酰化侧链的一种或多种以下单体:诸如甲基丙烯酸甲酯的(甲基)丙烯酸酯、诸如丙烯酰

胺的(甲基)丙烯酸酰胺、诸如 N- 乙烯甲酰胺的乙烯胺的酰胺、诸如丙烯腈的乙烯基腈、诸如乙酸乙烯酯的乙烯酯、乙烯、丙烯、1- 丁烯、异丁烯、丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯、以及诸如乙烯基氯的乙烯基卤化物。

[0110] 含有可接枝的醚键并且重均分子量小于 10kDa 的其它支架材料,可通过以下单体中的至少一种进行自由基均聚、无规共聚或嵌段共聚而形成:PEG 甲基丙烯酸酯、PEG 甲醚甲基丙烯酸酯、PEG 乙醚甲基丙烯酸酯、PEG 甲醚丙烯酸酯、PEG 苯醚丙烯酸酯、聚(丙二醇)甲基丙烯酸酯、聚(丙二醇)丙烯酸酯以及聚(丙二醇)甲醚丙烯酸酯。如果制备共聚物,还可含有一种或多种不可接枝的单体苯乙烯, α - 甲基苯乙烯,环烷基化苯乙烯如乙烯基甲苯、乙烯基吡啶、乙烯基咪唑,诸如丙烯酰胺的(甲基)丙烯酸酰胺,诸如 N- 乙烯基甲酰胺的乙烯胺的酰胺,诸如丙烯腈的乙烯基腈,乙烯,丙烯,1- 丁烯,异丁烯,丁二烯,异戊二烯,氯丁二烯以及诸如乙烯基氯的乙烯基卤化物,(甲基)丙烯酸,马来酸,富马酸,巴豆酸,惕各酸,衣康酸,S- 乙烯基磺酸,乙烯基苯磺酸,2- 丙烯酰胺-2- 甲基丙烷磺酸 (AMPS), 甲基丙烯酸 2- 磺酸乙酯,N, N- 二甲基-N- 甲基丙烯酰氧基乙基-N-(3- 磺酸丙基) 铵甜菜碱 (SPE) 以及 P- 乙烯基膦酸。

[0111] 光引发剂

[0112] 光引发剂部分的主要功能是为确保热塑性、亲水涂层本身和与基底的良好交联,以获得与基底良好的内聚性和粘合性。光引发剂的优选性能为:(i) 灯放射光谱与光引发剂吸收光谱之间重叠良好;(ii) 光引发剂吸收光谱与涂料的其它组分(即,聚(环氧乙烷))固有的组合吸收光谱之间的重叠少或不重叠;以及包含光引发剂部分且所述部分与其共价连接的支架材料与涂料的聚(环氧乙烷)的相容性良好。

[0113] 光引发剂应该有效地将来自紫外线或可见光源的光变换成能够从聚合物获取氢原子和其他不稳定原子的反应性基团,并且因此影响共价交联。任选地,可添加胺、硫醇和其它电子供体。自由基光引发剂可被分类为可裂解型(诺里什 I 型反应(Norrish type I reaction)或不可裂解型(其中诺里什 II 型反应是一种专门的情况,参见例如 A. Gilbert, J. Baggott: 分子光化学的本质(Essentials of Molecular Photochemistry), Blackwell, London, 1991)。经刺激后,可裂解型光引发剂自动分裂成两个自由基,其中至少一个有足够的反应性从大部分基底中获取氢原子。苯偶姻醚(包括苯偶酰二烷基缩酮)、苯基羟烷基酮以及苯基氨基烷基酮是可裂解型光引发剂重要的实例。根据下文对不可裂解型光引发剂的描述相类似的机理,添加电子供体不是必需的,但可增强可裂解型光引发剂的整体效率。

[0114] 最近,美国 Ashland Specialty Chemical 的 M. L. Gould, S. Narayan-Sarathy, T. E. Hammond 和 R. B. Fechter (2005) 在“新型自引发紫外线固化树脂:第三代(Novel Self-Initiating UV-Curable Resins: Generation Three)”, 05 年欧洲辐射固化协会会议(Proceedings from RadTech Europe 05), 巴塞罗那(Barcelona), 西班牙(Spain), 2005 年 10 月 18 ~ 20 号,卷 1, 245 ~ 51 页, Vicentz 中,已经介绍了一种新类别的 β - 酮酯基光引发剂。在在酯向多功能丙烯酸酯的碱催化迈克尔(Michael) 加成之后,形成具有许多季碳原子的网络,每个季碳原子具有两个相邻的羰基。经紫外线或可见光激发后,这些光引发剂通过诺里什 I 型机理显著裂解,并且在没有任何常用光引发剂的存在下交联,以及可固化厚的层。这类自引发体系在本发明的范围内。

[0115] 经激发的不可裂解型光引发剂不会分裂成自由基,但从有机分子中获取氢原子或

更有效率地从电子供体（例如胺或硫醇）中获取电子。电子转移产生光引发剂上的自由基阴离子和电子供体上的自由基阳离子。之后，质子从自由基阳离子转移至自由基阴离子，从而产生两个无电荷自由基；在这些中，电子供体上的自由基具有足够的反应性以从大部分基底中获取氢原子。二苯甲酮、噻吨酮、咕吨酮、葱醌、芴酮、二苯并环庚酮、苯偶酰以及苯基香豆素酮是不可裂解型光引发剂重要的实例。大多数胺在氮原子的 α 位具有 C-H 键和许多硫醇将作为电子供体。

[0116] 均为美国的 Albemarle Corporation 和 Brady Associates LLC 的 C. K. Nguyen、W. Kuang 和 C. A. Brady (2003) 在“马来酰亚胺反应性低聚物 (Maleimide Reactive Oligomers)”，03 年欧洲辐射固化协会会议 (Proceedings from RadTech Europe 03)，柏林 (Berlin)，德国 (Germany)，2003 年 11 月 3 ~ 5 号，卷 1, 589 ~ 94 页，Vincentz 中也已经确定了基于马来酰亚胺的另一个自引发体系。马来酰亚胺主要通过作为不可裂解型光引发剂来引发自由基聚合，并且同时通过跨马来酰亚胺双键的自由基加成而自发聚合。另外，在聚合物中马来酰亚胺强烈的紫外线吸收消失，即马来酰亚胺是光漂白性光引发剂；这使得可以固化厚的层。这种含马来酰亚胺的体系在本发明的范围之内。

[0117] 几种光引发剂的共混物可显示出协同特性，这已由例如 J. P. Fouassier 描述在“聚合物科学和技术中的辐射固化 (Radiation curing in Polymer Science and technology)”，卷 II (“光引发剂体系 (Photo-initiating Systems)”) 中第一章，1-61 页的“自由基聚合光引发剂中的激发态反应性 (Excited-State Reactivity in Radical Polymerisation Photo-initiators)”中，该书由 J. P. Fouassier 和 J. F. Rabek, Elsevier 于 1993 年在伦敦编辑。简而言之，在成对的 [4, 4' - 二(二甲基氨基)二苯甲酮 + 二苯甲酮]、[二苯甲酮 + 2, 4, 6-三甲基二苯甲酮]、[噻吨酮 + 甲基苯硫基吗啉烷基酮] 中，从一种光引发剂到另一种光引发剂发生有效的能量转移或电子转移。然而，可构想许多其它有益的组合。

[0118] 此外，最近已发现分子 4-(4-苯甲酰苯氧乙氧基)苯基 2-羟基-2-丙酮中共价连接的 Irgacure 2959 和二苯甲酮与这两种单独化合物的简单混合物相比，带来了明显更高的自由基聚合引发效率，参见 Vienna University of Technology, Austria 的 S. Kopeinig 和 R. Liska (2005) 的“其它共价键合的光引发剂 (Further Covalently Bonded Photoinitiators)”，05 年欧洲辐射固化协会会议 (Proceedings from RadTech Europe 05)，巴塞罗那 (Barcelona)，西班牙 (Spain)，2005 年 10 月 18 ~ 20 号，卷 1, 375 ~ 81 页，Vincentz。这表明当不同的光引发剂存在于相同的低聚物或聚合物中时，它们可显示出显著的协同效应。这类共价连接的光引发剂也可适用于本发明。

[0119] 因此，在本发明的一个令人感兴趣的实施方式中，光引发剂部分包括至少两种不同类型的光引发剂部分。优选地，不同光引发剂的吸光度峰值在不同的波长处，因此被该体系吸收的光的总量增加。不同的光引发剂可全部是可裂解型的、全部是不可裂解型的或可裂解型与不可裂解型的混合物。

[0120] 优选的可裂解型光引发剂为苯偶姻醚（包括苯偶酰二烷基缩酮），诸如 Irgacure 651 (Ciba)；苯基羟烷基酮，诸如 Darocur 1173、Irgacure 127、Irgacure 184 和 Irgacure 2959 (均得自 Ciba)、以及 Esacure KIP 150 和 Esacure One (均得自 Lamberti)；苯基氨基烷基酮，诸如 Irgacure 369 (Ciba)、Irgacure 379 (Ciba) 以及 Chivacure 3690 (得自

Double Bond Chemical); 甲基苯硫基吗啉烷基酮, 诸如 Irgacure 907 (Ciba) 和 Chivacure 3482 (Double Bond Chemical); 以及一或二苯甲酰氧化膦, 诸如 Irgacure 819 和 Darocur TPO (均得自 Ciba)。

[0121] 优选的不可裂解型光引发剂为二苯甲酮、4-苯甲酰苯甲酸 (= 4-羧基二苯甲酮) 及其酯、2-苯甲酰苯甲酸 (= 2-羧基二苯甲酮) 及其酯、4,4'-二(二甲基氨基)二苯甲酮 (米氏 (Michler) 酮)、2,4,6-三甲基-二苯甲酮、BTDA、Omnipol BP (IGM Resins) 以及其它二苯甲酮衍生物; 噻吨酮, 诸如 Omnipol TX (IGM Resins) 和 2-羧基甲氧基噻吨酮 (Pentagon Fine Chemical); 咕吨酮; 葱醌; 芴酮; 二苯并环庚烯酮; 苯偶酰和其它 α -二酮化合物, 例如樟脑醌; 以及苯基香豆素酮。优选的任选电子供体为苯坐卡因 (乙基 4-氨基苯甲酸酯)、PVP-DMAEMA、三苄胺、三乙醇胺、2-(N,N-二甲基氨基)乙醇以及 N,N-二甲基乙二胺。

[0122] 目前最优选的光引发剂选自 Irgacure 2959、BTDA 及其衍生物、4-羧基二苯甲酮及其衍生物、2-羧基二苯甲酮及其衍生物以及 2-羧基甲氧基噻吨酮及其衍生物。

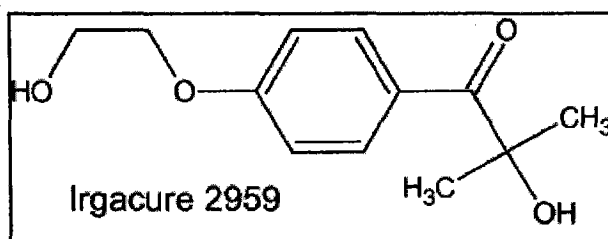
[0123] 光引发剂改性以适合与支架材料共价键合

[0124] 最常见的光引发剂, 例如苯偶姻醚 (例如 Irgacure 651, 可裂解型)、羟烷基苯基酮 (例如 Darocur 1173, 可裂解型)、二苯甲酮类 (例如二苯甲酮, 不可裂解型) 以及噻吨酮 (例如 2-异丙基噻吨酮, 不可裂解型), 不具有官能团并因此不易与支架材料键合。因此, 优选具有一种或多种官能团的光引发剂。或许是因为光引发剂传统上被用作涂料组合物中的单官能、非聚合成分, 可商购获得的具有官能团的光引发剂数量有限。因此, 可能需要定制合成某些官能的光引发剂, 以便使它们能够与支架材料结合。

[0125] 虽然已知大量化学反应形成两种单独化合物之间的共价键, 但本发明集中在光引发剂中存在伯羟基或氨基 (即, 强亲核试剂) 或反应性羧酸衍生物, 例如酸酐或酰氯 (即, 强亲电子试剂)。以下实例将说明这一点:

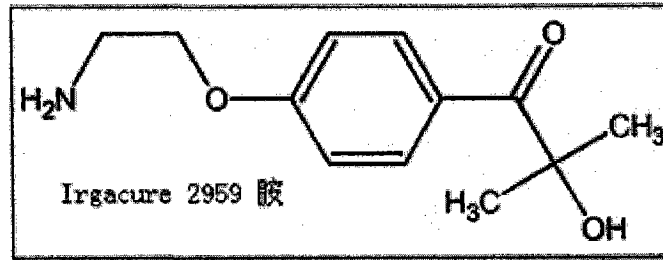
[0126] Irgacure 2959 (得自 Ciba) 是含亲核伯羟基的诺里什 I 型光引发剂:

[0127]



[0128] 如果需要更强的亲核性, 可例如通过加布里埃耳 (Gabriel) 合成将 Irgacure 2959 磺化并且然后转化成相应的伯胺 (参见例如 J. March: “高等有机化学, 反应、机理和结构” (Advanced Organic Chemistry. Reaction, Mechanisms, and Structure), 第 3 版, 377 ~ 9 页, Wiley-Interscience, 纽约 (New York), 1985 年):

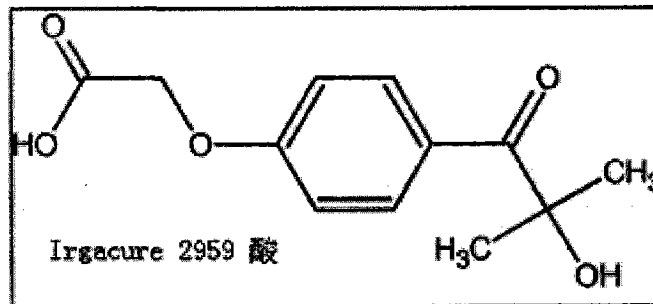
[0129]



[0130] 可以用几种方式将 Irgacure 2959 中的羟基官能化成亲电子酸衍生物,因此其可与游离的羟基和氨基反应:

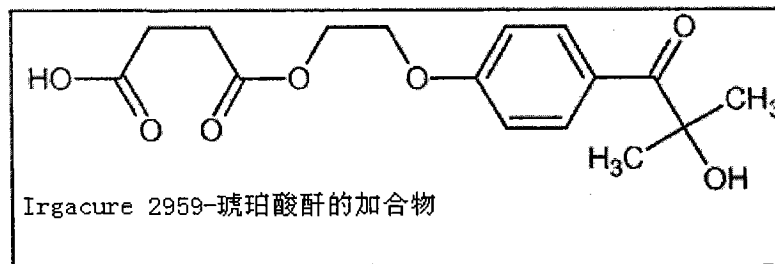
[0131] 1. 得自 Irgacure 2959 的氧化铬(VI)的酸:

[0132]



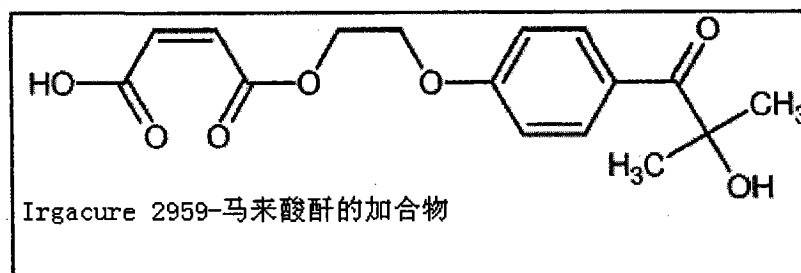
[0133] 2. 得自 Irgacure 2959 与琥珀酸酐之间 1 : 1 反应的酸:

[0134]



[0135] 3. 得自 Irgacure 2959 与马来酸酐之间 1 : 1 反应的酸:

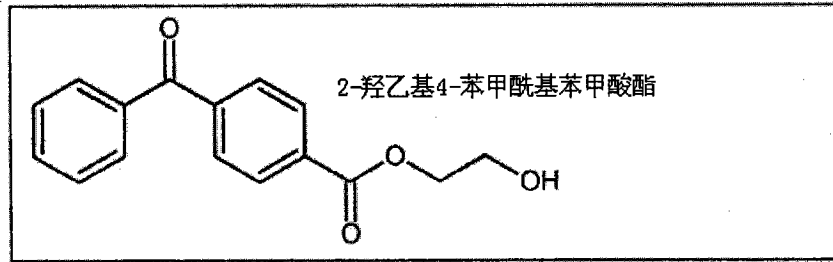
[0136]



[0137] 这些酸通过用 SOCl_2 处理,可方便地转变成相应的反应性酰氯。在形成后马上使用酰氯必须加以小心,以避免酰氯部分与酮的羟烷基部分中的叔羟基反应。

[0138] 反之,亲电子 2-, 3- 或 4- 苯甲酰基苯甲酰氯(通过 SOCl_2 与可商购获得的 2-, 3- 或 4- 苯甲酰苯甲酸之间的反应形成,是不裂解型光引发剂二苯甲酮的衍生物)可通过缓慢添加大量过量的乙二醇而转变成亲核试剂,从而形成相应的 2- 羟乙基苯甲酰苯甲酸酯,例如:

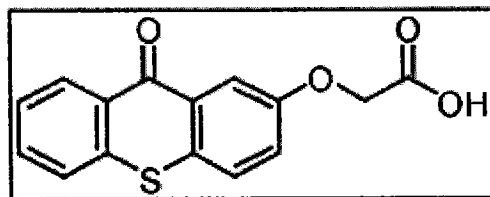
[0139]



[0140] 如果使用乙醇胺或乙二胺代替乙二醇,那么可形成相应的 N-(2-羟乙基)苯甲酰苯甲酰胺和 N-(2-氨基)苯甲酰苯甲酰胺。所有这些亲核衍生物可例如与聚酸酐如聚(苯乙烯-共-马来酸酐)(SMA)反应(进一步参见下文),以及与异氰酸酯反应。或者,2-,3-或4-羟基二苯甲酮或2-,3-或4-氨基二苯甲酮可商购获得并且直接使用,虽然这些羟基和氨基的亲核性将明显小于上述乙二醇、乙醇胺和乙二胺衍生物。

[0141] 噻吨酮也是非常令人感兴趣的不可裂解型光引发剂,因为它们吸收 400nm 附近的光,并且因此可通过 UV-A 光或可见的蓝光固化。噻吨酮的衍生物的实例是 2-羧基甲氧基噻吨酮,其可通过与过量的乙二醇(以形成 2-羟乙基噻吨酮-2-基氧乙酸酯)、乙醇胺(以形成 N-(2-羟乙基)噻吨酮-2-基氧乙酰胺)或乙二胺(以形成 N-(2-氨基)噻吨酮-2-基氧乙酰胺)反应而转变成亲电子酰氯,并且如果需要的话,进一步转变成亲核物质,如上所述。

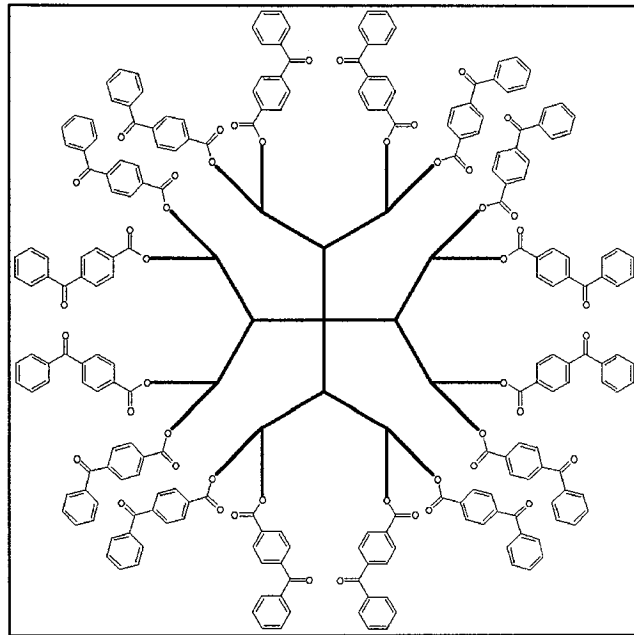
[0142]



[0143] 光引发剂部分与支架材料之间偶合的实例

[0144] 亲核支架材料,例如有 16 个游离 OH 基团的 Boltorn H20,可直接与亲电子光引发剂如 4-苯甲酰基苯甲酰氯反应,以形成光活性聚酯:

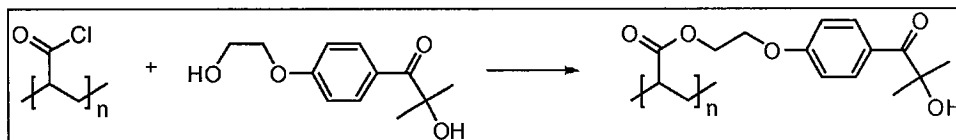
[0145]



[0146] 如果将酰氯添加到 Boltorn 溶液中,则可控制多元醇上光引发剂取代的程度。

[0147] 通过 SOCl_2 或 PCl_5 处理,亲电子支架材料的酸性组分如聚(丙烯酸)中的羧酸基团可转变成相应的酰氯、磺酰氯或磷酰氯。或者,所述酸可用脱水剂如 $\text{N,N}'$ -二环己基碳二亚胺处理,以形成在对亲核试剂的反应性方面类似于酸酐的物质。这类酰氯、磺酰氯和磷酰氯以及相应的酸酐对与亲核光引发剂如 Irgacure 2959 的反应是被激活的,从而形成各自的酯、酰胺、磺酰胺、磺酰胺、磷酰胺以及磷酰胺:

[0148]



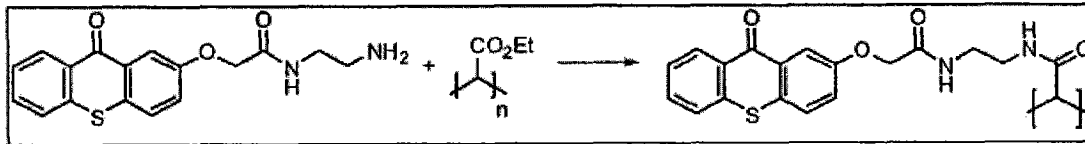
[0149] 光活性酯和酰胺可通过支架材料上的酯的酯交换反应和转酰氨基作用而由过量的光活性亲核试剂形成。如果待移除的光失活组分比光活性组分的沸点低,则可添加催化剂(例如锰或锌盐),并且可应用真空,从而从平衡中移除光失活组分。两个反应可表示如下:

[0150] 支架材料 $-\text{CO}-\text{OR}+\text{HO}-$ 光引发剂 \rightarrow 支架材料 $-\text{CO}-\text{O}-$ 光引发剂 $+\text{HO}-\text{R}$ (酯交换反应)

[0151] 支架材料 $-\text{CO}-\text{OR}+\text{H}_2\text{N}-$ 光引发剂 \rightarrow 支架材料 $-\text{CO}-\text{NH}-$ 光引发剂 $+\text{HO}-\text{R}$ (转酰氨基作用)

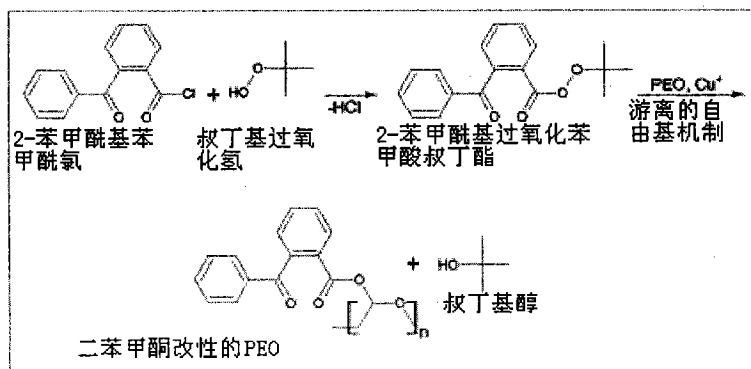
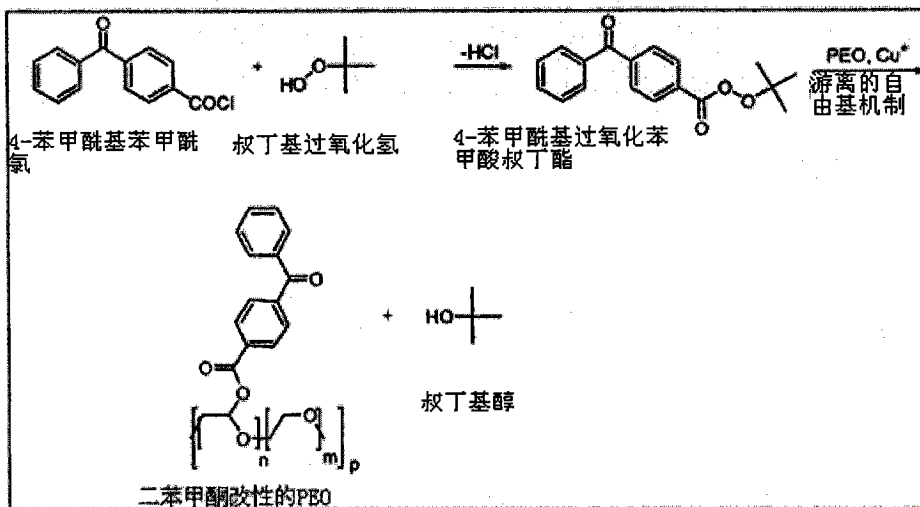
[0152] “支架材料 $-\text{CO}-\text{OR}$ ”可以是例如重均分子量不超过 10kDa 的聚(马来酸二乙酯)。“ $\text{HO}-$ 光引发剂”可以是例如 Irgacure 2959、2- 或 4- 羟基二苯甲酮、2- 羟乙基-4- 苯甲酰苯甲酰胺、 N -(2- 羟乙基)-2- 苯甲酰苯甲酰胺、2- 羟乙基噻吨酮-2- 基氧乙酰胺或 N -(2- 羟乙基)噻吨酮-2- 基氧乙酰胺。“ $\text{H}_2\text{N}-$ 光引发剂”可以是例如 Irgacure 2959 胺、 N -(2- 氨基乙基)-4- 苯甲酰苯甲酰胺或 N -(2- 氨基乙基)噻吨酮-2- 基氧乙酰胺:

[0153]



[0154] 诸如 PEG 或聚(丙二醇)的醚可通过与含羧基的光引发剂的过氧化叔丁酯反应而被酰氧基化,从而获得醚酯和叔丁醇(参见 J. March:“高等有机化学,反应、机理和结构”(Advanced Organic Chemistry. Reaction, Mechanisms, and Structure),第3版,636~7 页, Wiley-Interscience, 纽约(New York), 1985年)。作为实例,与二苯甲酮衍生物(2-苯甲酰基苯甲酰氯)的偶合表示在这里:

[0155]

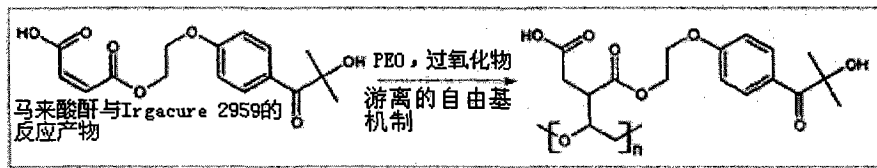


[0156] 该反应也可用 BTDA 或用诺里什 I 型光引发剂如 Irgacure 2959 酰氯的酰氯衍生物进行。

[0157] 在过氧化物的存在下,诸如 PEG 或聚(丙二醇)的醚可烷基化(即添加到)光引发剂双键上,从而获得相应的烷基化醚。用缺乏电子的烯烃如马来酸酐获得的结果最好(参见 C. Walling, E. S. Huyser(1963年):“将自由基添加到烯烃中形成碳-碳键”(Free radical additions to olefins to form carbon-carbon bonds), Organic Reactions, 13,

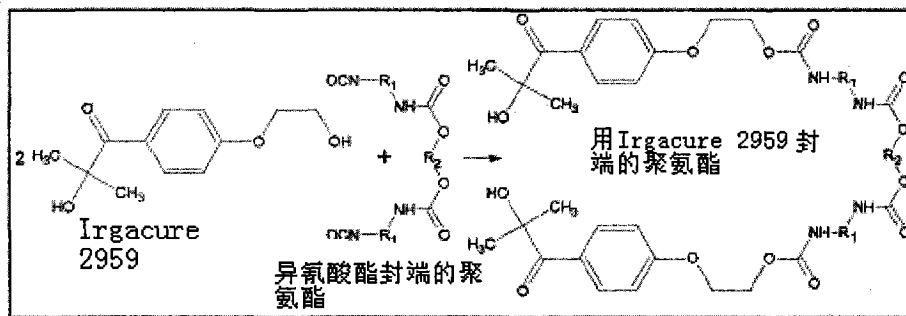
91 ~ 149 页)。亲核光引发剂(例如 Irgacure 2959)可例如通过与马来酸酐的酯化作用获得缺乏电子的双键。

[0158]



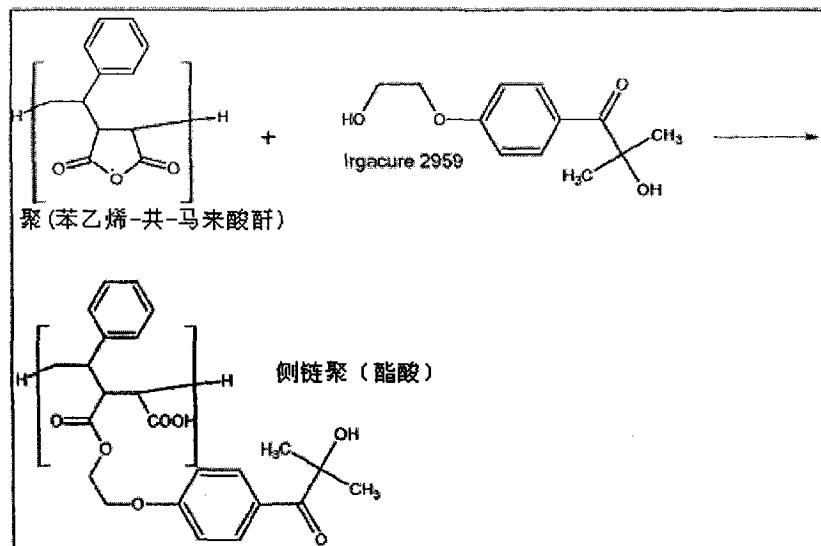
[0159] 作为支架材料的异氰酸酯封端的低分子量 HPEU 也可在两个末端处用亲核光引发剂(例如 Irgacure 2959)官能化,以形成光活性聚氨酯:

[0160]



[0161] 同样,支架材料聚(苯乙烯-共-马来酸酐)(SMA)的侧链可用亲核光引发剂(例如 Irgacure 2959 或改性的二苯甲酮)改性:

[0162]

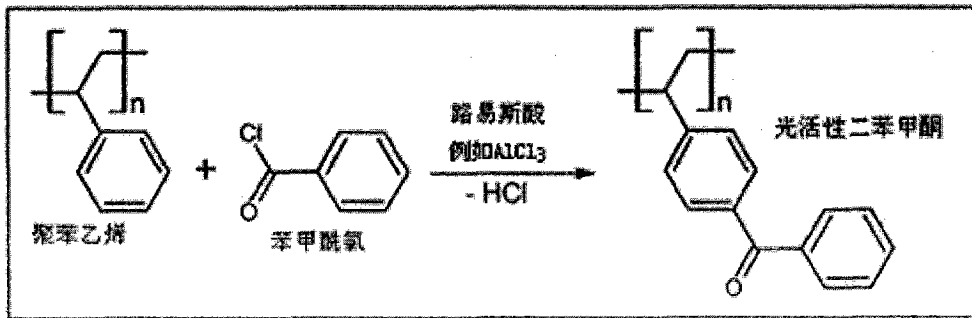


[0163] 支架材料转变成光引发剂的实例

[0164] 二苯甲酮可通过富含电子的芳族部分与苯甲酰氯和作为催化剂的路易斯酸(Lewis acid)如 AlCl_3 进行弗里德-克拉夫茨(Friedel-Crafts)苯甲酰化而原位形成。芳族酸酐,诸如邻苯二甲酸酐、均苯四酸二酐(1,2,4,5-苯四羧酸二酐)和 BTDA,反应性比苯甲酰氯小,但也可使用。如果芳族部分的对位是空缺的,那么由于苯甲酰基团的大小,对位化合物是主要产物(参见 J. March:“高等有机化学,反应、机理和结

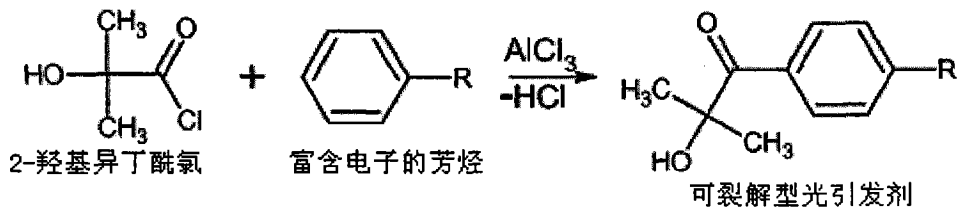
构”(Advanced Organic Chemistry. Reaction, Mechanisms, and Structure), 第3版, 484-7页, Wiley-Interscience, 纽约 (New York), 1985年)。然而, 该方法也可用于没有空缺对位的芳族部分。所述芳族部分可以是以下物质的均聚或共聚物的部分: 乙烯基吡啶、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、烷氧基苯乙烯、芳氧基苯乙烯、乙基苯乙烯、叔丁基苯乙烯、异丙基苯乙烯、二甲基苯乙烯以及其它烷基化的苯乙烯。在HPEU的生产中已采用的任何芳族二异氰酸酯或芳族二醇也可被苯甲酰化。苯甲酰氯的芳香环本身也可被替代; 苯甲酰氯上供电子取代基将增加反应的速率。作为实例, 与常见的聚苯乙烯发生以下反应:

[0165]



[0166] 相应地, α , α -二烷基- α -羟基取代的苯乙酮(即可裂解型光引发剂)也可通过富含电子的芳族部分与相关的 α , α -二烷基- α -羟基乙酰氯进行弗里德-克拉夫茨(Friedel-Crafts)酰化而原位形成。例如, 为了制备 2-羟基-2-丙基苯基酮, 富含电子的芳族部分必须用 2-羟基-2-甲基丙酰氯(= 2-羟基异丁酰氯 = α -羟基异丁酰氯)处理。该酰氯的前体是例如得自 Sigma-Aldrich 的 α -羟基异丁酸。

[0167]

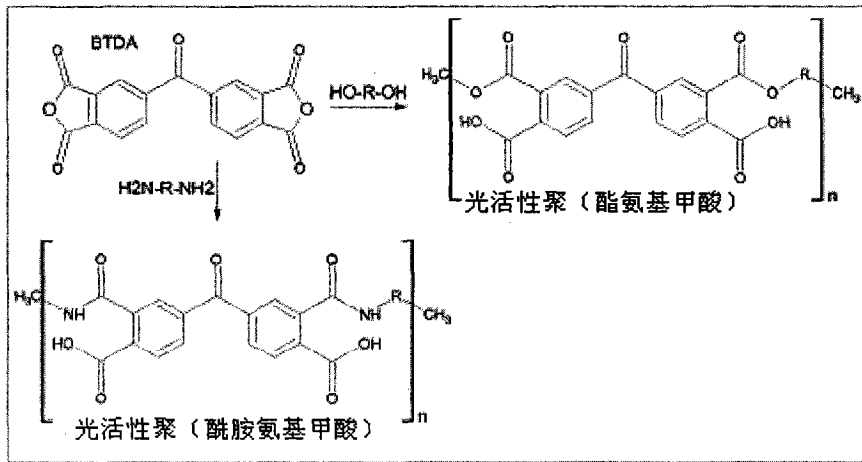


[0168] 必须小心酰氯, 其一旦形成就不会与叔羟基反应形成聚酯聚(2-异丁酸酯)。

[0169] 合成在主链中结合有光引发剂的支架材料的实例

[0170] 双官能的亲电子光引发剂, 如 BTDA, 可与二羟基或二氨基封端的亲核支架材料片段如低分子量 HPEU 反应, 从而形成相应的含光引发剂的支架材料:

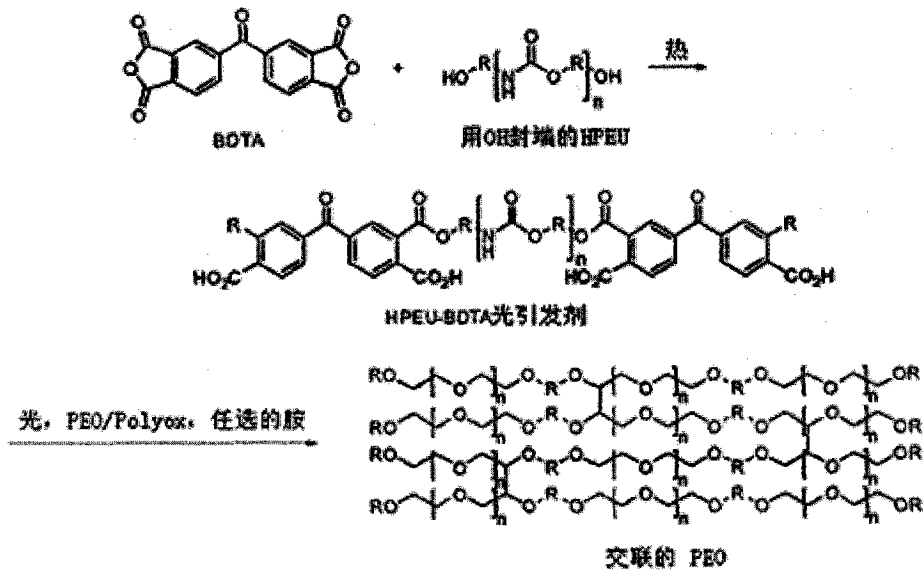
[0171]



[0172] 所得支架材料在主链中而不是在侧链中具有光引发部分。这类支架材料在本发明的范围内。所述反应在极性有机溶剂如 DMSO、DMA、DMF、NMP 和吡啶中运行得最好。

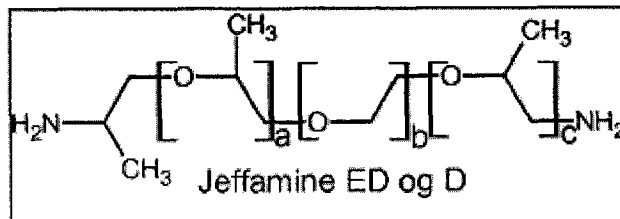
[0173] 光活性 BTDA 基聚(酯聚氨基甲酸)的交联反应如下：

[0174]



[0175] 表示如下的 Jeffamine D-230 (得自 Huntsman ;疏水的 ;a = 2 ~ 3, b = c = 0) 也自发地与 BTDA 反应：

[0176]



[0177] 如上所述, BTDA 也可与低分子量支架材料片段如低分子量 PEG 和其它低分子量聚醚的羟基端基反应。在用含 BTDA 的支架材料光固化 PEO 后, 形成稳定、交联的亲水性聚合物网, 其在润湿时变得非常光滑。

[0178] 制备医疗装置元件的详细步骤

[0179] 步骤 (i)

[0180] 在方法的初始步骤中,提供预制的成形制品和 / 或热塑性基底聚合物。

[0181] 从“热塑性基底聚合物”部分中很清楚看出,所述基底聚合物通常是以适当的物理形态如球丸、片、颗粒型等交易的商业产品。因此,通常不需要预处理或准备。

[0182] 如果使用两种以上基底聚合物的混合物,则通常期望以熔融形式或将聚合物溶解在普通溶剂中来使聚合物均匀,接着通过传统程序并涉及传统装备如喷涂、辊式干燥或在非溶剂中沉淀来除去溶剂。优选地,将溶剂溶液浇铸成膜,并且通过任何传统的技术从该膜除去溶剂。可采用减小的压力和 / 或升高的温度以帮助脱溶剂。在熔融处理前,可将所得的均匀共混物切碎或造粒。

[0183] 从“预制的成形制品”部分中进一步清楚看出,所述成形制品常常得自商业来源,或者易于通过相关领域中的技术人员知识进行制备。或者,但也非常令人感兴趣地,所述成形制品在其用于本发明的方法中、某些实施方式中、甚至在应用所述方法的同样加工线中之间被立即制备。此外,在用于本发明的方法之前,可预处理以及甚至预涂布预制的成形制品。

[0184] 步骤 (ii)

[0185] 用于制备医疗装置元件的涂料组合物可通过将其组分溶解在普通溶剂中制备。然后,除去溶剂以留下聚(环氧乙烷)、任何的非热塑性亲水聚合物和具有光引发剂部分的支架材料以及任何添加剂的均匀共混物,准备用于挤出。任何传统工艺和装备可用于去除溶剂,如喷涂、辊式干燥或在非溶剂如丙酮或四氯化碳中沉淀。优选地,将溶剂溶液浇铸成膜,并且通过任何传统的技术从该膜除去溶剂。然后,在从环境温度至约 70°C 的温度下,在回流炉中加热该铸膜。减小压力可用于帮助脱溶剂。在熔融处理或粉末涂布之前,可将所得均匀的共混物切碎或造粒。

[0186] 随后,可如下面步骤 (iii) 的描述,在预制的成形制品或热塑性基底聚合物上对所述成粒的涂料组合物进行挤出、注射模塑或粉末涂布。

[0187] 步骤 (iii)

[0188] 该步骤包括将步骤 (ii) 的涂料组合物挤出、注射模塑或粉末涂布在步骤 (i) 的预制成形制品上或与步骤 (i) 的热塑性基底聚合物一起进行挤出、注射模塑或粉末涂布,以提供在所述预制的成形制品和 / 或基底聚合物上具有所述涂料组合物层的医疗装置元件,其中,当所述预制的成形制品和基底聚合物二者均存在时,所述预制的成形制品上具有所述基底聚合物层。

[0189] 三种主要实施方式包含在该步骤中。

[0190] 在第一个主要实施方式中,在步骤 (i) 中仅提供预制的成形制品,并且步骤 (iii) 包括在步骤 (i) 的预制的成形制品上挤出、注射模塑或粉末涂布步骤 (ii) 的涂料组合物,从而提供在所述预制的成形制品上具有所述涂料组合物层的医疗装置元件。

[0191] 在第二主要实施方式中,在步骤 (i) 中仅提供热塑性基底聚合物,并且步骤 (iii) 包括将步骤 (ii) 的涂料组合物与步骤 (i) 的热塑性基底聚合物一起挤出或注射模塑,从而提供在所述热塑性基底聚合物上具有所述涂料组合物层的医疗装置元件。

[0192] 在第三主要实施方式中,在步骤 (i) 中提供预制的成形制品和热塑性基底聚合

物,其中步骤 (iii) 包括将步骤 (i) 的预制成形制品连同热塑性基底聚合物一起挤出或注射模塑步骤 (ii) 的涂料组合物,从而提供所述预制的成形制品和所述热塑性基底聚合物的医疗装置元件,所述预制的成形制品上具有所述热塑性基底聚合物层,并且所述热塑性基底聚合物上具有所述涂料组合物层。

[0193] 以下将讨论这三种主要实施方式。

[0194] 在第一主要实施方式的第一变体中,将涂料组合物的熔体挤出在预制的成形制品表面上(参见,例如实施例 6)。

[0195] 在第一主要实施方式的第二变体中,涂料组合物的熔体在预制的成形制品表面上注射模塑。

[0196] 在第一主要实施方式的第三变体中,将涂料组合物粉末涂布到预制的成形制品表面上。

[0197] 在第二主要实施方式的一个变体中,对热塑性基底聚合物的熔体和涂料组合物的熔体进行挤出,以获得在基底聚合物的表面上具有涂料组合物涂层的成形制品。

[0198] 在第二主要实施方式的另一个变体中,对热塑性基底聚合物的熔体和涂料组合物的熔体进行注射模塑,以获得在基底聚合物的表面上具有涂料组合物涂层的成形制品。这种令人感兴趣的变体可在两步注射模塑加工中完成,其中涂料组合物的外层首先成型,随后对热塑性基底聚合物进行成型。

[0199] 在第三主要实施方式的一个变体中,将基底聚合物的熔体和涂料组合物的熔体进行挤出在预制的成形制品表面上。

[0200] 在第三主要实施方式的另一个变体中,在预制的成形制品表面上将基底聚合物的熔体和涂料组合物的熔体注射模塑。这个令人感兴趣的变体可在两步注射模塑加工中完成,其中使用实芯首先使涂料组合物在外层成型,接着使用预制的成形制品作为芯使热塑性基底聚合物成型。

[0201] 使用任何传统的和可商购获得的挤出装备,可将涂料组合物挤出 / 与基底聚合物共挤出。适合的共挤出装置可购自例如 Genca Cable Company, Clearwater, Fla., 或购自 Wayne Machine 和 Die Company, Totowa, N. J., 或者如果需要,常规的共挤出装置可被设计用于任何特定医疗装置元件的制造。

[0202] 或者,可在预制的成形制品如聚合的制品上对组合物进行十字头挤出或共挤出。表层挤出是常规工艺,其中使热塑性材料(这里是热塑性基底聚合物或涂料组合物)的熔体定量通过模具直达固体的连续成形表面。

[0203] 此外,(共)挤出和注射模塑可如 US 5,061,424 和 6,447,835 中所描述的进行。

[0204] 涂料组合物也可注射模塑,从而在热塑性基底聚合物或预制的成形制品上提供涂层。注射模塑变体可以是一个或两个工艺步骤。在与第一主要实施方式的第二变体(参见上文)相应的一个变体中,在高压下将涂料组合物注入使用实芯的预制成形制品的模子中,该模子与最终产品的形状相反。在与第二主要实施方式的第二变体(参见上文)相应的第二个变体中,步骤 (iii) 可在两个子步骤中完成,即通过使用实芯首先使涂料组合物成型,移除该实芯,以及随后任选使用稍小的实芯使热塑性基底聚合物成型。在与第三主要实施方式的第二变体(参见上文)相应的第三个变体中,步骤 (iii) 可在两个子步骤中完成,即通过使用实芯首先使涂料组合物成型,移除该实芯,以及随后使用预制的固体制品作

为实芯使热塑性基底聚合物成型。在与第二主要实施方式的第二变体（参见上文）相应的第四个变体中，步骤 (iii) 可在两个子步骤中完成，即通过使用一种尺寸的型腔首先使热塑性基底聚合物成型，移除该型腔，以及随后使用稍大的型腔在热塑性基底聚合物上使涂料组合物成型。在与第三主要实施方式的第二变体（参见上文）相应的第五个变体中，可在两个子步骤中完成，即通过使用一种尺寸的型腔和预制的成形制品作为芯，首先使热塑性基底聚合物成型，移除该型腔，以及随后使用稍大的型腔在热塑性基底聚合物使涂料组合物成型。

[0205] 至于通常遵循传统原则的粉末涂布，可将含聚（环氧乙烷）、任何非热塑性亲水聚合物和具有光引发剂部分的支架材料的成粒化合物碾碎至粒度在 5 ~ 250 微米范围内。通常，优选粒度分布在 10 ~ 100 微米范围内的粉末涂料组合物。

[0206] 粉末涂料组合物通常通过喷涂或通过使用流化床体系施加。在金属基底（预制的成形制品）的情况下，优选通过静电喷涂施加涂层。在喷涂的情况下，粉末涂料可以单扫描方式或者以数次往返施加，以提供具有优选厚度的膜。

[0207] 在通过喷涂或通过使用流化床体系或工业中已知的其它任何粉末涂料施加技术施加粉末后，根据基底的类型将热塑性粉末加热至大约 80 ~ 200℃，以形成约 5 ~ 250 微米厚、通常约 10 ~ 100 微米厚的均匀涂层。

[0208] 干燥的涂料组合物层的厚度通常为 2.5 ~ 500 μm，优选为 2.5 ~ 125 μm。

[0209] 基底聚合物（如果存在）的厚度通常为 5 ~ 1000 μm，更通常为 10 ~ 50 μm 或 100 ~ 500 μm。

[0210] 通过所述方法获得的医疗装置元件是干燥的并且通常是不粘的，直到通过手指触摸使其潮湿或用液体润湿，此时其显示出光滑、润滑的表面。

[0211] 本发明的方法对制备具有棒或管的形状的医疗装置元件特别有用。例如，这样制备的导管在它和含水流体接触时立即变得润滑，并且因此大大有助于使经受插管的病人舒适。导丝形式的压出棒在润湿时变得润滑，并且因此易于滑动。

[0212] 在挤出或注射模塑之后，可能有必要通过例如冷空气或在水浴中冷却医疗装置元件。

[0213] 这就是说，目前步骤 (iii) 的最优选实施方式是包括（共）挤出的那些。

[0214] 步骤 (iv)

[0215] 在后续的步骤中，用紫外线或可见光照射涂料组合物，致使涂料组合物共价交联。紫外线或可见光被定义为波长 100 ~ 750nm 的光。特别相关的波长范围为 100 ~ 250nm 和 250 ~ 400nm（二者均为紫外光），以及 400 ~ 750nm（可见光）。在本发明的情况中，术语“光固化 (photo-curing,)”、“光固化 (photo-cure)”等是指借助紫外或可见光固化。虽然借助蓝光（在可见波长范围内）的固化同样适用，但优选借助紫外光的固化。

[0216] 紫外或可见光的施加可借助于多色或单色紫外或可见光源，优选具有高强度并且放射光谱与光引发剂的吸收光谱尽可能匹配。在没有反应性单体存在下，涂料的交联仅通过紫外线（或可见光）照射过的光引发剂产生的自由基的双分子组合而发生。因此，如果光强度加倍，则自由基的浓度也加倍，但交联反应的量则成四倍。这是为什么优选高光强度的原因。适合的多色光源包括：(i) 氙灯；(ii) 汞灯，可能掺杂有铁、镓或显著影响输出光谱的其它元素；(iii) 氙弧灯，均为脉冲的和非脉冲的，以及 (iv) 卤素灯（主要发出可见光）。

适合的单色光源包括：(v) 气态和固态激光器（频率可能加倍、三倍、四倍或以其他方式操控频率），均为脉冲的和非脉冲的；以及 (vi) 紫外线和可见光区域的发光二极管，均为脉冲的和非脉冲的。

[0217] 最佳照射时间和光强度通过例行试验能够易于被技术人员发现。出于实际原因（例如在医疗装置的大规模生产中），照射时间应优选不超过 300 秒，并且特别应不超过 600 秒。

[0218] 目前，本发明方法的最优选实施方式包括：

[0219] I. 一种用于制备医疗装置元件的方法，所述方法包括以下步骤：

[0220] (i) 提供热塑性基底聚合物；

[0221] (ii) 提供涂料组合物；

[0222] (iii) 将步骤 (ii) 的涂料组合物与步骤 (i) 的热塑性基底聚合物共挤出，从而提供在所述热塑性基底聚合物上具有所述涂料组合物层的医疗装置元件；

[0223] (iv) 用紫外线或可见光照射所述涂料组合物，从而共价交联所述涂料组合物。

[0224] II. 一种用于制备医疗装置元件的方法，所述方法包括以下步骤：

[0225] (i) 提供预制的成形制品和任选的热塑性基底聚合物；

[0226] (ii) 提供涂料组合物；

[0227] (iii) 将步骤 (ii) 的涂料组合物共挤出在步骤 (i) 的预制的成形制品和如果存在的热塑性基底聚合物上，从而提供在所述预制的成形制品和如果存在的所述基底聚合物上具有所述涂料组合物层的医疗装置元件，其中，当所述基底聚合物存在时，所述预制的成形制品上具有所述基底聚合物层；

[0228] (iv) 用紫外线或可见光照射所述涂料组合物以共价交联所述涂料组合物。

[0229] III. 一种用于制备医疗装置元件的方法，所述方法包括以下步骤：

[0230] (i) 提供热塑性基底聚合物；

[0231] (ii) 提供涂料组合物；

[0232] (iii) 将步骤 (ii) 的涂料组合物和步骤 (i) 的热塑性基底聚合物注射模塑，从而提供在所述基底聚合物上具有所述涂料组合物层的医疗装置元件；

[0233] (iv) 用紫外线或可见光照射所述涂料组合物，从而共价交联所述涂料组合物。

[0234] IV. 一种用于制备医疗装置元件的方法，所述方法包括以下步骤：

[0235] (i) 提供预制的成形制品和任选的热塑性基底聚合物；

[0236] (ii) 提供涂料组合物；

[0237] (iii) 将步骤 (ii) 的涂料组合物在步骤 (i) 的预制的成形制品和如果存在的热塑性基底聚合物上注射模塑，从而提供在所述预制的成形制品和如果存在的所述基底聚合物上具有所述涂料组合物层的医疗装置元件，其中，当所述基底聚合物存在时，所述预制的成形制品上具有所述基底聚合物层；

[0238] (iv) 用紫外线或可见光照射所述涂料组合物，从而共价交联所述涂料组合物。

[0239] 新型医疗装置

[0240] 拒认为，得自上述方法的医疗装置元件呈现为本身是新型的产品。这类医疗装置的特征在于光引发剂部分的残基，并且这种残基占一种或多种聚（环氧乙烷）、任何非热塑性亲水聚合物和一种或多种低分子量支架材料的组合量的 0.01 ~ 20 重量%。

[0241] 当在本文中使用时,术语“光引发剂部分的残基”是指在光引发剂部分执行了所需的作用之后,即直接或间接易化涂料组合物的交联、特别是聚(环氧乙烷)和任何非热塑性亲水聚合物的链的交联,光引发剂部分的存在形式。光引发剂部分的残基通常被认为是这样的形式;与天然的光引发剂相比,其在分子水平上是经重排或裂解的。

[0242] 由于光引发剂在光谱的芳族区域中引起共振,而 PEO 在脂肪族区域具有共振,因此涂料中光引发剂部分残基的含量可能从 NMR(溶液或固态)光谱测定。从例如,¹H-NMR 光谱获得的累积强度可用于测定光引发剂相对于涂料中其它物质的含量。或者,根据元素分析和 / 或 XPS 分析,可推论出涂料的求和公式,其可直接用于测定涂料中光引发剂的含量。另一种方法是使用涂料中光引发剂和其它物质以及实体的紫外线-可见光、红外和 / 或近红外光谱中不同谱带的强度。通过评价相对强度,可测定光引发剂含量。通过比较得自自光谱的累积强度,色谱技术如 HPLC、SEC 和 LC-MSⁿ 也可用于测定涂料中存在的光引发剂的含量。在 LC-MSⁿ 中,质谱测定法用于确定色谱中信号的来源(例如来自光引发剂)。在例如 SEC 中,需要额外的实验如 NMR 以进一步确定在色谱中观察到的各信号的来源。另外,GC-MS 技术可与 LC-MS 技术类似使用,但在分析实际的涂料组合物之前,需要额外的标准和标度。在利用上述分析技术之前,涂料中光引发剂和 / 或其他物质以及实体的化学衍生化可能是必要的。原子吸收测量也为测定涂料的组合物提供了分析工具。原则上,任何分光镜和 / 或光谱技术,其中独特的累积信号可被指定给特定化学官能性和相对多度,其都可用于测定涂料中存在的光引发剂的相对含量。在测定涂料中光引发剂的相对含量之前,应该进行一些实验,概述如下:

[0243] 1. 光引发剂的降解应记录为是热和紫外线-可见光辐射及其可能的相关组合引起的结果。在暴露涂料进行固化之前,这种降解信息可用于测定涂料中存在的光引发剂的量。

[0244] 2. 涂料中存在的光引发剂扩散到周围的介质中。更具体地,应将在水性或高极性介质中的扩散记录为涂料中存在的一种或多种光引发剂的时间函数。此外,应记录在非极性介质中的扩散。给出在介质中包含的亲水性涂料以及该涂料已被包含的时间量,这类扩散数据可被用来确定涂料在包含之前存在的光引发剂的量。

[0245] 手边具有这类降解和扩散数据,可以在加工条件之前涂料中存在的光引发剂部分残基的量。

[0246] 因此,本发明也涉及新型医疗装置,其包括热塑性基底聚合物的医疗装置元件,所述热塑性基底聚合物上具有共价交联的涂料组合物层,所述涂料组合物包含 (a) 作为仅有的聚合物组分、任选与一种或多种非热塑性亲水聚合物组合的一种或多种聚(环氧乙烷),所述一种或多种聚(环氧乙烷)占所述聚合物组分的至少 50 重量%,以及 (b) 具有多个光引发剂部分残基的一种或多种低分子量支架材料,其中所述光引发剂部分残基占一种或多种聚(环氧乙烷)、任何非热塑性亲水聚合物和一种或多种低分子量支架材料的组合量的 0.01 ~ 20 重量%;其中所述涂料组合物与所述热塑性基底聚合物一起(共)挤出或注射模塑;以及其中所述涂料组合物的共价交联是该涂料组合物中存在一种或多种光引发剂的结果,所述光引发剂部分共价连接至所述低分子量支架材料和 / 或共价结合到所述低分子量支架材料的主链中,以及所述涂料组合物暴露于紫外或可见光。

[0247] 本发明进一步涉及新型医疗装置,其包括预制成形制品的医疗装置元件,所述预

制成品上具有共价交联的涂料组合物层,所述涂料组合物包含 (a) 作为仅有的聚合物组分、任选与一种或多种非热塑性亲水聚合物组合的一种或多种聚(环氧乙烷),所述一种或多种聚(环氧乙烷)占所述聚合物组分的至少 50 重量%,以及 (b) 具有多个光引发剂部分残基的一种或多种低分子量支架材料,其中所述光引发剂部分残基占一种或多种聚(环氧乙烷)、任何非热塑性亲水聚合物和一种或多种低分子量支架材料的组合量的 0.01 ~ 20 重量%;其中所述涂料组合物与所述预制的成形制品一起(共)挤出或注射模塑;以及其中所述涂料组合物的共价交联是该涂料组合物中一种或多种光引发剂的结果,所述光引发剂部分共价连接至所述低分子量支架材料和 / 或共价结合到所述低分子量支架材料的主链中,以及所述涂料组合物暴露于紫外或可见光。

[0248] 本发明还进一步涉及新型医疗装置,其包括预制成形制品的医疗装置元件,预制的成形制品上具有热塑性基底聚合物层,其中所述热塑性基底聚合物上具有共价交联的涂料组合物层,所述涂料组合物包含 (a) 作为仅有的聚合物组分、任选与一种或多种非热塑性亲水聚合物组合的一种或多种聚(环氧乙烷),所述一种或多种聚(环氧乙烷)占所述聚合物组分的至少 50 重量%,以及 (b) 具有多个光引发剂部分残基的一种或多种低分子量支架材料,其中所述光引发剂部分残基占一种或多种聚(环氧乙烷)、任何非热塑性亲水聚合物和一种或多种低分子量支架材料的组合量的 0.01 ~ 20 重量%;其中所述涂料组合物与所述预制的成形制品和所述热塑性基底聚合物一起(共)挤出或注射模塑;以及其中所述涂料组合物的共价交联是该涂料组合物中存在的一种或多种光引发剂的结果,所述光引发剂部分共价连接至所述低分子量支架材料和 / 或共价结合到所述低分子量支架材料的主链中,以及所述涂料组合物暴露于紫外或可见光。

[0249] 经上述进一步讨论,涂料组合物不包含烯键式不饱和单体的低分子量残基。可用作预制的成形制品、热塑性基底聚合物以及与作为涂料组合物的成分的材料如上文对本发明方法所述。

[0250] 因此,在一个实施方式中,热塑性基底聚合物选自聚氨酯和 PVC。

实施例

[0251] 缩写

[0252]

商品名 / 俗名 / 缩写	化学名称
2-BBCI	2-苯甲酰基苯甲酰氯
BTDA	3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐
Chivacure 3482	2-甲基-1-[4-(烷硫基)苯基]-2-(4-吗啉基)-1-丙酮 (未示出烷基链)
Chivacure 3690	2-苯甲基-2-(二甲基氨基)-1-[4-(烷基氨基)苯基]-1-丁酮 (未示出烷基链)
CMC	羧甲基纤维素
Darocur 1173	2-羟基-2-甲基苯丙酮;2-羟基-2-丙基苯基酮
Darocur TPO	二苯基(2,4,6-三甲基苯甲酰)氧化膦
DMAEMA	N,N-二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯
DMF	N,N-二甲基甲酰胺
DMSO	二甲亚砜
EEA	共聚(乙烯/丙烯酸乙酯)
EMA	共聚(乙烯/丙烯酸甲酯)
EnBA	共聚(乙烯/丙烯酸正丁酯)
Esacure KIP 150	低聚{2-羟基-2-甲基-1-[4-(1-甲基乙烯基)苯基]丙酮}
Esacure One	“双官能 α-羟基酮”(未示出结构)

[0253] [0253]

EVA	共聚(乙烯/乙酸乙烯酯)
EVA g-MAH	共聚(乙烯/乙酸乙烯酯)-接枝-聚(马来酸酐)

EVOH	共聚(乙烯/乙烯基醇)
GMA	甲基丙烯酸缩水甘油酯(甲基丙烯酸2,3-环氧丙酯)
HPEU	亲水性聚醚氨基甲酸酯
Irgacure 127	二(4-(2-羟基-2-丙基羰基)苯基)甲烷
Irgacure 184	1-羟基-1-环己基苯基酮
Irgacure 2959	2-羟基-2-丙基-4-(羟乙氧基)苯基酮
Irgacure 369	2-苯甲基-2-(二甲基氨基)-1-[4-(4-吗啉基)苯基]-1-丁酮
Irgacure 379	2-(4-甲基苯甲基)-2-(二甲基氨基)-1-[4-(4-吗啉基)苯基]-1-丁酮
Irgacure 651	苯偶酰 α, α -二甲基缩酮; α, α -二甲氧基- α -苯基苯乙酮; 2,2-二甲氧基-1,2-二苯基-1-乙酮
Irgacure 819	苯基二(2,4,6-三甲基苯甲酰)氧化膦
Irgacure 907	2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-(4-吗啉基)-1-丙酮
LDPE	低密度聚乙烯
LLDPE	线性低密度聚乙烯
MAH	马来酸酐
MDI	亚甲基-4,4'-二苯基二异氰酸酯
NMP	N-甲基吡咯烷酮
NVP	N-乙烯基吡咯烷酮
Omnipol BP	4-苯甲酰苯氧基乙酸的聚(四亚甲基二醇)250二酯
Omnipol TX	2-噻吨酮基氧基乙酸的聚(四亚甲基二醇)250二酯
PE	聚乙烯
PE g-MAH	聚乙烯-接枝-聚(马来酸酐)
Pebax	聚醚-嵌段-聚酰胺
PEG	聚(乙二醇)
PEO	聚(环氧乙烷)
PMDA	均苯四甲酸二酐; 1,2,4,5-苯四羧酸二酐
PP	聚丙烯
PS	聚苯乙烯
PVC	聚(乙烯基氯)
PVOH	聚(乙烯基醇)
PVP	聚(乙烯基吡咯烷酮)
PVP-DMAEMA	共聚(乙烯基吡咯烷酮/N,N-二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯)
SBS	聚苯乙烯-嵌段-聚丁二烯-嵌段-聚苯乙烯
SEBS	聚苯乙烯-嵌段-聚(乙烯/丁烯)-嵌段-聚苯乙烯
SEEPS	聚苯乙烯-嵌段-氢化的聚(异戊二烯/丁二烯)-嵌段-聚苯乙烯
SEPS	聚苯乙烯-嵌段-聚(乙烯/丙烯)-嵌段-聚苯乙烯
SIS	聚苯乙烯-嵌段-聚异戊二烯-嵌段-聚苯乙烯

[0254] [0254]

SMA	聚(苯乙烯-共-马来酸酐)
THF	四氢呋喃
VLDPE	极低密度聚乙烯

[0255] § : 参见美国 Bomar Specialties 的 J. A. Leon, I. V. Khudyakov (2005): “紫外-光敏性 (LSR) 氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物 (UV-Light Sensitive (LSR) Urethane Acrylate Oligomers)”, 05年欧洲辐射固化协会会议 (Proceedings from RadTech Europe 05), 巴塞罗那 (Barcelona), 西班牙 (Spain), 2005年10月18~20号, 卷2, 359~64页, Vincentz。

[0256] 材料

[0257] PEOs Polyox WSR N-80 (MW 200kDa) 和 Polyox N-301 (MW 4MDa) 得自 Dow。Irgacure 2959 得自 Ciba Specialty Chemicals (巴塞尔 (Basel), 瑞士 (Switzerland))。97% BTDA 得自 Alfa Aesar。4-苯甲酰苯甲酸、2-苯甲酰苯甲酸和过氧化苯甲酸叔丁酯得自 Aldrich。CuCl 得自 Fluka。

[0258] SMA 1000 (酸值, 465 ~ 495mg KOH/g 样品, MW 5500g/mol)、SMA 2000 (酸值, 335 ~ 375mg KOH/g 样品, MW 7500g/mol) 以及 SMA3000 (酸值, 265 ~ 305mg KOH/g 样品, MW 9500g/mol) 得自 Atofina。Boltorn H20 ($M_n = 2100g/mol$, 多分散指数 (PDI) = 1.3)、Boltorn H30 ($M_n = 3500g/mol$, PDI = 1.5) 以及 Boltorn H40 ($M_n = 5100g/mol$, PDI = 1.8)

得自 Perstorp。

[0259] 1- 甲基咪唑和吡啶得自 Merck。乙酸乙酯、2- 丙醇和丙酮得自 Bie&Berntsen (丹麦 (Denmark))。DMSO 和亚硫酸氯得自 Aldrich。苯得自 Fluka。甲基异丁酮 (MIBK) 得自 Baker。二氯甲烷得自 AppliChem。Jeffamine D-230 得自 Huntsman。

[0260] 所有给出的百分数和份数均为重量 / 重量-%, 除非另作说明。

[0261] 粘合性的主观评价

[0262] 在水中溶胀至少 24 小时后, 主观评价对基底的摩擦和粘合性。两个层 (涂层和基底) 之间的粘合给出 1 ~ 4 的得分:

[0263] 1. 完全分层

[0264] 2. 粘附差, 大量水泡

[0265] 3. 粘附好, 水泡很少

[0266] 4. 粘附非常好, 表面光滑

[0267] 凝胶粘聚的主观评价

[0268] 将样品浸在去离子水中至少 24 小时。如实施例 1 中所述, 对紫外固化的涂层与 Estane 58212 基底的粘合进行评分。同时, 将凝胶的内聚性按照 1 ~ 6 的主观等级进行评分:

[0269] 1 = 不交联; 涂层溶解

[0270] 2 = 非常弱, 触碰时不可能不破坏的松散凝胶

[0271] 3 = 稍微稳定的凝胶

[0272] 4 = 相当稳定的凝胶

[0273] 5 = 几乎稳定的凝胶

[0274] 6 = 完全稳定并且粘聚的凝胶

[0275] 实施例 1: 由结合 SMA 的 Irgacure 2959 和 Polyox 组成的涂料

[0276] SMA 1000 的 Irgacure 2959 酯 (化合物 1) 的合成

[0277] 将 1.124g SMA 1000 (4.81 毫摩尔酸酐, 基于平均酸值为 480mgKOH/g 的样品) 和 1.373g Irgacure 2959 (6.12 毫摩尔) 溶解在 12g 丙酮中。当添加 0.503g 的 1- 甲基咪唑 (6.13 毫摩尔) 同时作为催化剂和碱时, 溶液变成黄色。将混合物放置于 70°C 密封的耐压小瓶中。通过 FT-IR, 随后在 1770 ~ 1860 cm^{-1} 之间观察到酸酐基团的消失, 这表明反应在 63 小时 (数据未示出) 后基本完成。冷却后, 溶液变得不透明, 并且观察到少许沉淀。用 HCl 将溶液酸化至 pH 为 1 ~ 2, 并且用乙酸乙酯萃取 Irgacure 2959 的 SMA 1000 酸性酯。在乙酸乙酯相干燥和溶剂蒸发之后, 留下粘性的淡黄色油。将化合物溶解在甲醇中, 转移到配衡的培养皿中, 置于通风的热橱中并在 70°C 下干燥 80 分钟, 成为粘的黄色化合物; 这是化合物 1。不进行进一步的操作。产量为 2.00g。在聚合物中, Irgacure 2959 最大的理论量为 49 重量 / 重量-%。然而, 假设游离或结合的 Irgacure 2959 的消光系数相同, 那么制品中存在的 Irgacure 2959 的最大量通过紫外线 - 可见光光谱测定的为 22 重量 / 重量-%。这是上限估计, 因为没有校正在 Irgacure 2959 的最大吸光度波长 (在甲醇和 1,3- 二氧杂环戊烷中为 274 ~ 5nm) 处可能的背景吸收。

[0278] 样品 1A 的制备: 在由 Polyox 组成的凝胶中 Irgacure 2959 结合至 SMA 1000

[0279] 在 120°C, 将 0.91 份化合物 1、89.18 份 Polyox N-301 和 9.91 份 Polyox N-80

在 Brabender 混合器中于常压下混合 2 分钟,然后在真空中混合 2 分钟。该混合物包含最多 0.20% 的 Irgacure 2959。在 100℃ 下热压该混合物一分钟,以形成厚度为 1mm 的圆形片。在 100℃ 下,对该片的四分之一进一步热压至尽可能薄的片,而没有定距片 (distancepieces)。通常不测量厚度,但其在 150 ~ 200 μm 之间。在 100℃ 和 50 巴下将混合物 2 的薄片在先前已用乙醇擦干净的 Estane 58212 片上层压约 30 ~ 45 秒 (不使用定距片)。将样品分成两部分,将它们均加热至 60 ~ 80℃ 保持 5 ~ 10 分钟,直到它们是透明的。然后,在距以 100% 强度下运行的 Fusion I600H- 灯约 26cm 处,立即用紫外线固化一个样品 1 分钟以及另一个 5 分钟。按照实验部分的介绍中所述,对样品进行主观评价。

[0280] SMA 2000 的 Irgacure 2959 酯 (化合物 2) 的合成

[0281] 将 1.428g SMA 2000 (4.52 毫摩尔酸酐,基于平均酸值为 355mgKOH/g 的样品) 和 1.151g Irgacure 2959 (5.13 毫摩尔) 溶解在 12g 丙酮中。当添加 0.421g 1- 甲基咪唑 (5.13 毫摩尔) 时,溶液变成黄色。将混合物放置于 70℃ 的密封耐压小瓶中。随后通过 FT-IR 在 1770 ~ 1860cm⁻¹ 之间观察到酸酐基团的消失,这表明反应在 63 小时后完成了 60 ~ 65% (数据未示出)。因此,该反应比与 SMA 1000 的反应更慢。用 HCl 将溶液酸化至 pH 为 1 ~ 2,并且将 Irgacure 2959 的 SMA 2000 酸性酯过滤出来,溶解在丙酮中,转移到配衡的培养皿中,置于通风的热橱中并在 70℃ 下干燥 170 分钟,成为浅黄色、主要是具有一些较软区域的硬结晶物质;这是化合物 2。没有进行进一步的工作。产量为 1.88g。在聚合物中, Irgacure 2959 最大的理论量为 41.5 重量 / 重量-%。然而,制品中存在的 Irgacure 2959 的最大量通过紫外线 - 可见光光谱测定的为 11 重量 / 重量-%。

[0282] 样品 1B 的制备:在由 Polyox 组成的凝胶中 Irgacure 2959 结合至 SMA 2000

[0283] 在 120℃,将 1.12 份化合物 2、88.99 份 Polyox N-301 和 9.89 份 Polyox N-80 在 Brabender 混合器中于常压下混合 2 分钟,然后在真空中混合 2 分钟。该混合物含有 0.12% 的 Irgacure 2959。按照对样品 1A 的描述,对该混合物进行热压、层压并且用紫外线固化 1 和 5 分钟。按照对样品 1A 的描述,对样品进行主观评价。

[0284] SMA 3000 的 Irgacure 2959 酯 (化合物 3) 的合成

[0285] 将 1.647g SMA 3000 (4.18 毫摩尔酸酐,基于平均酸值为 285mgKOH/g 的样品) 和 0.991g Irgacure 2959 (4.42 毫摩尔) 溶解在 12g 丙酮中。当添加 0.363g 1- 甲基咪唑 (4.42 毫摩尔) 时,溶液变成黄色。将混合物放置于 70℃ 的密封耐压小瓶中。随后通过 FT-IR 在 1770 ~ 1860cm⁻¹ 之间观察到酸酐基团的消失,这表明反应在 63 小时后完成了 60 ~ 65% (数据未示出)。因此,该反应比与 SMA 1000 慢,但几乎与 SMA 2000 一样快。用 HCl 将溶液酸化至 pH 为 1 ~ 2,并且用甲基异丁酮萃取 Irgacure 2959 的 SMA 3000 酸性酯。在将甲基异丁酮相干燥和溶剂蒸发之后,留下黄色物质。将化合物溶解在丙酮中,转移到配衡的培养皿中,置于通风的热橱中并在 70℃ 下干燥过夜,成为淡黄色透明的易碎玻璃;这是化合物 3。没有进行进一步的工作。产量为 2.22g。在聚合物中, Irgacure 2959 最大的理论量为 36 重量 / 重量-%。然而,制品中存在的 Irgacure 2959 的最大量通过紫外线 - 可见光光谱测定为 25 重量 / 重量-%。

[0286] 样品 1C 的制备:在由 Polyox 组成的凝胶中 Irgacure 2959 结合至 SMA 3000

[0287] 在 120℃,将 1.33 份化合物 3、88.80 份 Polyox N-301 和 9.87 份 Polyox N-80 在 Brabender 混合器中于常压下混合 2 分钟,然后在真空中混合 2 分钟。该混合物包含最多

0.33%的 Irgacure 2959。按照对样品 1A 的描述,对该混合物进行热压、层压并且用紫外线固化 1 和 5 分钟。按照对样品 1A 的描述,对样品进行主观评价。

[0288] 样品 1A-C 的结果和讨论

[0289] 结果如下所示:

[0290]

样品	SMA 类型	1 分钟 UV 固化		5 分钟 UV 固化	
		凝胶内聚性 (1-6)	与基体的粘合性 (1-4)	凝胶内聚性 (1-6)	与基体的粘合性 (1-4)
1A	1000	2	1	4.5	1
1B	2000	1	1	1	1
1C	3000	4.5	1	6	3

[0291] 在具有 Polyox 涂料的样品 (1A-C) 中,凝胶的粘聚遵循下述模式:SMA 3000(0.33% Irgacure 2959) > SMA 1000(0.20% Irgacure 2959) > SMA 2000(0.12% Irgacure 2959)。该顺序遵循样品中 Irgacure 2959 的浓度,而 SMA 聚合物的顺序似乎是随机的。因此,Irgacure 2959 的浓度必须为至少 0.3%,以实现凝胶优良的紫外线交联,而 SMA 类型的影响看来较小。

[0292] 当用紫外线固化样品 1C 5 分钟时,产生极好的凝胶,其还与基底牢固粘附。这种效果可能是由于样品 1C 中 Irgacure 2959 的浓度依然相对较低,这使得更好地完全固化,或者该效果可能是由于结合 SMA 的 Irgacure 2959 与基底和 Polyox 二者的相容性特别好。

[0293] 实施例 2:由 Polyox 和结合至脂肪族疏水性聚氨酯的 Irgacure 2959 组成的涂料

[0294] 化合物 4 和 5 由 Bomar Specialties Co(Winsted, CT) 定制合成,并且由 IGM Resins(瓦尔威克(Waalwijk),荷兰(Netherlands))在欧洲进行分布。化合物 4 为中等分子量的脂肪族三官能聚醚氨基甲酸酯,其用 Irgacure 2959 在三个末端官能化。化合物 4 中 Irgacure 2959 的含量通过 Bomar 显示,为 33.0 重量/重量-%。化合物 5 为中等分子量的脂肪族线性聚醚氨基甲酸酯,其用 Irgacure 2959 在两个末端官能化。化合物 5 中 Irgacure 2959 的含量通过 Bomar 显示,为 15.5 重量/重量-%。两种化合物均不含任何丙烯酸酯基团,这通过 FT-IR 测定(数据未示出)。

[0295] 样品 2A 的制备:在由 Polyox 组成的凝胶中 1%的化合物 4

[0296] 在 120 °C,将 1 份化合物 4、89.1 份 Polyox N-301 和 9.9 份 PolyoxN-80 在 Brabender 混合器中于常压下混合 2 分钟,然后在真空中混合 2 分钟。该混合物含有 0.33% 的 Irgacure 2959。按照对样品 1A 的描述,对该混合物进行热压、层压并且用紫外线固化 1 和 5 分钟。按照对样品 1A 的描述,对样品进行主观评价。

[0297] 样品 2B 的制备:在由 Polyox 组成的凝胶中 5%的化合物 4

[0298] 在 120 °C,将 5 份化合物 4、85.5 份 Polyox N-301 和 9.5 份 PolyoxN-80 在 Brabender 混合器中于常压下混合 2 分钟,然后在真空中混合 2 分钟。该混合物含有 1.65% 的 Irgacure 2959。按照对样品 1A 的描述,对该混合物进行热压、层压并且用紫外线固化 1 和 5 分钟。按照对样品 1A 的描述,对样品进行主观评价。

[0299] 样品 2C 的制备:在由 Polyox 组成的凝胶中 10% 的化合物 4

[0300] 在 120℃,将 10 份化合物 4、81 份 Polyox N-301 和 9 份 Polyox N-80 在 Brabender 混合器中于常压下混合 2 分钟,然后在真空中混合 2 分钟。该混合物含有 3.30% 的 Irgacure 2959。按照对样品 1A 的描述,对该混合物进行热压、层压并且用紫外线固化 1 和 5 分钟。按照对样品 1A 的描述,对样品进行主观评价。

[0301] 样品 2D 的制备:在由 Polyox 组成的凝胶中 1% 的化合物 5

[0302] 在 120℃,将 1 份化合物 5、89.1 份 Polyox N-301 和 9.9 份 PolyoxN-80 在 Brabender 混合器中于常压下混合 2 分钟,然后在真空中混合 2 分钟。该混合物含有 0.16% 的 Irgacure 2959。按照对样品 1A 的描述,对该混合物进行热压、层压并且用紫外线固化 1 和 5 分钟。按照对样品 1A 的描述,对样品进行主观评价。

[0303] 样品 2E 的制备:在由 Polyox 组成的凝胶中 5% 的化合物 5

[0304] 在 120℃,将 5 份化合物 5、85.5 份 Polyox N-301 和 9.5 份 PolyoxN-80 在 Brabender 混合器中于常压下混合 2 分钟,然后在真空中混合 2 分钟。该混合物含有 0.78% 的 Irgacure 2959。按照对样品 1A 的描述,对该混合物进行热压、层压并且用紫外线固化 1 和 5 分钟。按照对样品 1A 的描述,对样品进行主观评价。

[0305] 样品 2F 的制备:在由 Polyox 组成的凝胶中 10% 的化合物 5

[0306] 在 120℃,将 10 份化合物 5、81 份 Polyox N-301 和 9 份 Polyox N-80 在 Brabender 混合器中于常压下混合 2 分钟,然后在真空中混合 2 分钟。该混合物含有 1.55% 的 Irgacure 2959。按照对样品 1A 的描述,对该混合物进行热压、层压并且用紫外线固化 1 和 5 分钟。按照对样品 1A 的描述,对样品进行主观评价。

[0307] 样品 2A-F 的结果和讨论

[0308] 结果如下所示:

[0309]

样品	Irgacure 2959, %	化合物 编号	1 分钟 UV 固化		5 分钟 UV 固化	
			凝胶内聚性 (1-6)	与基体的粘 合性 (1-4)	凝胶内聚性 (1-6)	与基体的粘 合性 (1-4)
2A	0.33	4	4	1	5	3
2B	1.65	4	5	1	5	3
2C	3.30	4	5	1	5	3
2D	0.16	5	2	1	2	1
2E	0.78	5	5	1	5	1
2F	1.55	5	5	1	5	1

[0310] 在 5 分钟紫外线固化后,样品 2A-C 产生了与基底很好粘合的强凝胶。在 5 分钟紫外线固化后,样品 2E-F 也产生了强凝胶,但这些凝胶不与基底粘合。这些实验清楚地表明,光活性聚合物的几何形状比凝胶中光引发基团的纯粹浓度对与基底的粘合更为重要。即,三官能的光活性聚氨酯化合物 4 与基底聚合物牢固粘合,而双官能化合物 5 则没有。看来

即使在 5 分钟紫外线固化后,凝胶中 0.16% 的 Irgacure 2959 也不足以导致有效的凝胶交联(样品 2D),对于样品 1B 也发现了这一结果。

[0311] 实施例 3:由 Polyox 与作为光引发剂的 BTDA-Jeffamine 缩聚物组成的涂料

[0312] BTDA-Jeffamine D-230 缩聚物(化合物 6)的合成

[0313] 通过磁力搅拌将 1.77g 97% 的 BTDA(5.33 毫摩尔)溶解在 12gDMSO 中并加热至 60°C。添加 1.23g Jeffamine D-230(5.35 毫摩尔),同时有明显的放热。在混合后的几分钟内记录的 FT-IR 表明二酐与二胺之间的反应是瞬间的。

[0314] 用 HCl 将溶液酸化至 pH 为 1-2,并且用二氯甲烷萃取 BTDA-Jeffamine D-230 缩聚物。干燥二氯甲烷相并且蒸发二氯甲烷;这是化合物 6。该化合物含有最多 11.4% 的 BTDA,但由于在 BTDA 最大吸收处(在乙醇中为 257nm)的大量背景吸收,这无法通过紫外线-可见光光谱进行验证。

[0315] 样品 3A 的制备:在由 Polyox 组成的凝胶中 BTDA/Jeffamine D-230 缩聚物作为光引发剂

[0316] 在 120°C,将 1.73 份化合物 6、88.44 份 Polyox N-301 和 9.83 份 Polyox N-80 在 Brabender 混合器中于常压下混合 2 分钟,然后在真空中混合 2 分钟。按照对样品 1A 的描述,对该混合物进行热压、层压并且用紫外线固化 1 和 5 分钟。按照对样品 1A 的描述,对样品进行主观评价。该样品包含最多 0.20% 的 BTDA。

[0317] 样品 3A 的结果和讨论

[0318] 结果如下所示:

[0319]

样品	1 分钟 UV 固化		5 分钟 UV 固化	
	凝胶内聚性 (1-6)	与基体的粘合 性(1-4)	凝胶内聚性 (1-6)	与基体的粘合 性(1-4)
3A	3	1	4	1

[0320] 尽管使用低浓度光引发剂,在 1 分钟紫外线固化后,样品 3A 仍形成相对强的凝胶,但在 5 分钟紫外线固化后的凝胶强度更好。

[0321] 实施例 4:由 Polyox 与结合至 Boltorn 的二苯甲酮作为光引发剂组成的涂料

[0322] 4-苯甲酰基苯甲酰氯的合成

[0323] 将 100mL 圆底烧瓶中的 5.00g 4-苯甲酰苯甲酸(22.1 毫摩尔)、10.0mL 亚硫酸氯(16.31g,137 毫摩尔)和一滴 DMF 在保持 100°C 的油浴中回流 75 分钟。通过橡胶管和玻璃吸管将在反应期间形成的气态 SO₂ 和 HCl 流导引到剧烈搅拌的 1M NaOH 溶液的表面上,其中大部分气体被吸收并转变成亚硫酸盐和氯化物。应小心不要让玻璃吸管的尖端接触氢氧化钠溶液的表面,应为有氢氧化钠反吸回该体系中的风险。

[0324] 在 75 分钟的回流之后,除去油浴,并且将反应混合物冷却至室温。移去冷凝器并且重排装置,使得将一块橡胶管从圆底烧瓶引到隔膜泵的入口,并且将隔膜泵的出口通过橡胶管和玻璃吸管引向搅拌过的 1MNaOH 溶液。玻璃吸管与 NaOH 溶液的距离应当比在实验的第一部分中更远,因为通过泵的气流远大于实验第一部分中气态 SO₂ 和 HCl 的自发流动。

运用抽吸并除去未反应的 SOCl_2 ，首先在室温下 10 分钟以及随后在仍然温热的油浴中再温和加热反应混合物 10 分钟。将具有浅黄色固体 4- 苯甲酰基苯甲酰氯的烧瓶塞住，直到其用于合成的下一个步骤。通过将 500mL 去离子水直接抽吸经过泵并且进入通风柜中塑料桶盖子上两个小孔之一，冲刷隔膜泵，使之不含残留 SOCl_2 。

[0325] 4- 苯甲酰基苯甲酸的 Boltorn H-20 酯（化合物 7）的合成

[0326] 将 2.43g Boltorn H-20 (22.1 毫摩尔 OH, 基于平均 OH- 值为 510mgKOH/g 的样品) 溶于在 250mL 圆底烧瓶中的 50mL 吡啶 (48.9g ;0.618 摩尔) 中, 烧瓶具有直接连接的蒸馏头。由于水与吡啶形成低沸点的共沸混合物 (共沸混合物沸点为 93.6°C ;共沸混合物含有 75.5 摩尔-%的水), 借助于具有磁力搅拌器的加热罩, 通过蒸馏干燥该混合物。一旦将水除去, 蒸馏温度就增加至纯吡啶的沸点, 即 115.3°C ;从该点, 通过小漏斗将另外 4 ~ 5mL 吡啶 / 水收集到量筒中。

[0327] 将已在 130°C 的热橱中干燥过的 100mL 滴液漏斗放置在含有 4- 苯甲酰基苯甲酰氯的 100mL 圆底烧瓶上 (参见上文)。将 Boltorn H-20 的温热干燥溶液转移到滴液漏斗中, 并且连接氮气鼓泡器来排出水分。添加 10 ~ 15mL Boltorn 溶液, 速度使得在液体上方仅有少量气态 HCl 形成 ;这应该在烧瓶中再进行磁力搅动。添加剩余溶液, 速度使得瓶外的温度不会超过约 40°C, 这通过裸露的手判断 (不应用外部冷却或加热)。反应混合物变成褐色。如必要的话, 在冰浴中冷却该溶液。在添加 Boltorn 接近结束时, 由于明显的浅棕色吡啶鎓氯化物的沉淀, 反应混合物变得更稠厚。在约一小时后, 放热停止, 并且反应混合物回复至室温, 这是反应完成的标志。

[0328] 添加过浓的 HCl, 以质子化全部吡啶, 从而使其溶于水, 并且从水相中萃取 Boltorn 酯, 进入 3×50mL CH_2Cl_2 。用 MgSO_4 将有机萃取物干燥过夜, 并且蒸发 CH_2Cl_2 。4- 苯甲酰基苯甲酸的 Boltorn H-20 酯为淡棕褐色硬固体。这是化合物 7。

[0329] 样品 4A 的制备 :在由 Polyox 组成的凝胶中 4- 苯甲酰基苯甲酸的 Boltorn H-20 酯作为光引发剂

[0330] 在 120°C, 将 1.45 份化合物 7、88.695 份 Polyox N-301 和 9.855 份 Polyox N-80 在 Brabender 混合器中于常压下混合 2 分钟, 然后在真空中混合 2 分钟。按照对样品 1A 的描述, 对该混合物进行热压、层压并且用紫外线固化 1 和 5 分钟。按照对样品 1A 描述的那样, 对样品进行主观评价。

[0331] 4- 苯甲酰基苯甲酸的 Boltorn H-30 酯（化合物 8）的合成

[0332] 将 2.48g Boltorn H-30 (22.1 毫摩尔 OH, 基于平均 OH- 值为 500mgKOH/g 的样品) 溶解在 50mL 吡啶 (48.9g ;0.618 摩尔) 中, 按照在 4- 苯甲酰基苯甲酸的 Boltorn H-20 酯 (化合物 7) 的合成中的描述, 干燥并且使其与 5.00g 4- 苯甲酰基苯甲酸的 Boltorn H-20 酯 (化合物 7) 的合成中的描述, 干燥并且使其与 5.00g 4- 苯甲酰基苯甲酰氯反应。4- 苯甲酰基苯甲酸的 Boltorn H-30 酯为淡棕褐色蜡状物。这是化合物 8。

[0333] 样品 4B 的制备 :在由 Polyox 组成的凝胶中 4- 苯甲酰基苯甲酸的 Boltorn H-30 酯作为光引发剂

[0334] 在 120°C, 将 1.46 份化合物 8、88.69 份 Polyox N-301 和 9.85 份 Polyox N-80 在 Brabender 混合器中于常压下混合 2 分钟, 然后在真空中混合 2 分钟。按照对样品 1A 的描述, 对该混合物进行热压、层压并且用紫外线固化 1 和 5 分钟。按照对样品 1A 的描述, 对样品进行主观评价。

[0335] 2- 苯甲酰基苯甲酰氯, 批次 #1 (缩写为 “2-BBC1-1”) 的合成

[0336] 2-BBC1-1 的合成以与 4- 苯甲酰基苯甲酰氯的合成 (参见上文) 相同的方式进行。然而, 2-BBC1-1 是黄色油而不是像 4- 苯甲酰基苯甲酰氯一样的固体。

[0337] 2- 苯甲酰基苯甲酸的 Boltorn H-20 酯 (化合物 9) 的合成

[0338] 将 2.43g Boltorn H-20 (22.1 毫摩尔 OH, 基于平均 OH- 值为 510mgKOH/g 的样品) 溶解在 50mL 吡啶 (48.9g ;0.618 摩尔) 中, 如上所述干燥并且使其与 5.00g 2- 苯甲酰基苯甲酸制备的 2-BBC1-1 反应。2- 苯甲酰基苯甲酸的 Boltorn H-20 酯为淡棕褐色硬固体。这是化合物 9。

[0339] 样品 4C 的制备 : 在由 Polyox 组成的凝胶中 2- 苯甲酰基苯甲酸的 Boltorn H-20 酯作为光引发剂

[0340] 在 120°C, 将 1.45 份化合物 9、88.695 份 Polyox N-301 和 9.855 份 Polyox N-80 在 Brabender 混合器中于常压下混合 2 分钟, 然后在真空中混合 2 分钟。按照对样品 1A 的描述, 对该混合物进行热压、层压并且用紫外线固化 1 和 5 分钟。按照对样品 1A 的描述, 对样品进行主观评价。

[0341] 2- 苯甲酰基苯甲酸的 Boltorn H-30 酯 (化合物 10) 的合成

[0342] 将 2.48g Boltorn H-30 (22.1 毫摩尔 OH, 基于平均 OH- 值为 500mgKOH/g 的样品) 溶解在 50mL 吡啶 (48.9g ;0.618 摩尔) 中, 如上所述干燥并且使其与 5.00g 2- 苯甲酰基苯甲酸制备的 2-BBC1-1 反应。2- 苯甲酰基苯甲酸的 Boltorn H-30 酯为淡棕褐色硬固体。这是化合物 10。

[0343] 样品 4D 的制备 : 在由 Polyox 组成的凝胶中 2- 苯甲酰基苯甲酸的 Boltorn H-30 酯作为光引发剂

[0344] 在 120°C, 将 1.46 份化合物 10、88.69 份 Polyox N-301 和 9.85 份 Polyox N-80 在 Brabender 混合器中于常压下混合 2 分钟, 然后在真空中混合 2 分钟。按照对样品 1A 的描述, 对该混合物进行热压、层压并且用紫外线固化 1 和 5 分钟。按照对样品 1A 的描述, 对样品进行主观评价。

[0345] 样品 4E 的制备 : 在由 Polyox 组成的凝胶中未结合至 Boltorn H-20 的 2- 苯甲酰基苯甲酸

[0346] 在 120°C, 将 0.24 份 2- 苯甲酰基苯甲酸、1.21 份 Boltorn H-20、88.695 份 Polyox N-301 以及 9.855 份 Polyox N-80 在 Brabender 混合器中于常压下混合 2 分钟, 然后在真空中混合 2 分钟。按照对样品 1A 的描述, 对该混合物进行热压、层压并且用紫外线固化 1 和 5 分钟。按照对样品 1A 的描述, 对样品进行主观评价。

[0347] 样品 4A-E 的结果和讨论

[0348] 结果如下所示 :

[0349]

样品	光引发剂?	结合 PI?	聚合物?	1 分钟紫外线固化		5 分钟紫外线固化	
				内聚性(1-6)	粘合性(1-4)	内聚性(1-6)	粘合性(1-4)
4A	4-BBA	是	H-20	5.5	1	5.5	3
4B	4-BBA	是	H-30	4	1	4.5	4
4C	2-BBA	是	H-20	6	1	6	1
4D	2-BBA	是	H-30	6	1	6	1
4E	2-BBA	否	H-20	1	1	6	1

[0350] 4-BBA :4- 苯甲酰基甲酸。2-BBA :2- 苯甲酰基苯甲酸。PI :光引发剂。H-20 :Boltorn H-20。H-30 :Boltorn H-30。

[0351] 与全部结合光引发剂的样品 4A-D 相比,显然,只有 4-BBA(4A-B) 能够在 Polyox 涂料的 5 分钟紫外线固化之后确保涂料与基底良好的粘附,而 2-BBA 不能(4C-D)。另一方面,2-BBA 比 4-BBA 形成更强的 Polyox 凝胶。具有未结合的 2-BBA 和 H-20 的样品 4E 在 1 分钟紫外线固化后不会形成强凝胶,这与 Polyox 中所有其它光引发剂组合相反;显然,H-20 与和它结合的光引发剂一起的作用最好。

[0352] 实施例 5 :带有光引发剂部分的 PEG 4000 支架材料的制备

[0353] 将 4- 苯甲酰基苯甲酸 (2.63g, 11.6 毫摩尔) 添加到甲苯 (100mL) 中,并且将该混合物加热至 45°C。添加草酰氯 (1.85g, 14.6 毫摩尔),接着添加几滴 DMF,并且在 45°C 下,搅拌反应混合物过夜。在除去溶剂之后,再次将残留物溶解在甲苯 (100mL) 中,添加一些 CaH₂ 块并且在室温下搅拌该混合物 1 小时。过滤该混合物并且除去溶剂,留下粗制的酰氯,立即将其溶解在 THF(100mL) 中。同时添加 ^tBuOOH(2.5mL, 在癸烷中 5.5M, 14 毫摩尔) 和 30% KOH(3mL, 16 毫摩尔),并且在室温下搅拌反应混合物过夜。添加 2M Na₂CO₃(50mL) 并且分离并干燥 (MgSO₄) 有机相。然后,添加硅藻土并且除去溶剂。将残留物置于柱上。使用 EtOAc 和庚烷进行梯度洗脱的柱层析,留下 1.6g(46%) 4- 苯甲酰基过氧化苯甲酰叔丁酯,为微黄色的油; ¹H-NMR(CDCl₃, RT) :8.05(d, 2H, J = 8Hz), 7.84(d, 2H, J = 8Hz), 7.79(d, 2H, J = 8Hz), 7.61(t, 1H, J = 8Hz), 7.49(t, 1H, J = 8Hz), 1.43(s, 9H); ¹³C-NMR(CDCl₃, RT) :195.6, 163.5, 141.7, 136.7, 133.0, 130.7, 130.0, 129.8, 129.0, 128.4, 84.3, 26.2。

[0354] 将得自 Clariant 的 PEG 4000(2g) 溶解在苯 (200mL) 中,并且添加新制备的 CuCl(5mg)。将该溶液加热至回流,此时滴加溶解在苯 (25mL) 中的 4- 苯甲酰基过氧化苯甲酰叔丁酯 (1g, 3.4 毫摩尔),并且进一步将该反应混合物回流 72 小时。在反应期间,颜色从淡绿色变至蓝色。在冷却至室温之后,用 2M Na₂CO₃(5mL) 使反应淬灭并且随后通过蒸馏将除去水。然后,过滤该混合物并且将该溶液倒进庚烷中。在一段时间之后,在烧杯底部形成油状物质,并且将剩余的溶剂倾倒出,留下二苯甲酮官能化的 PEG;这是化合物 11。¹H-NMR 和紫外线 - 可见光测量表明约 30 重量%的二苯甲酮负载量。FT-IR 测量显示出谱带在 1718cm⁻¹ 和 1645cm⁻¹,证明存在两种酮类官能度。

[0355] 样品 5A 的制备 :在由 Polyox 组成的凝胶中结合至 PEO 的二苯甲酮

[0356] 在 120 °C, 化合物 11(4 份)、Polyox N-301(88 份) 和 Polyox N-80(8 份) 在 Brabender 混合器中于常压下混合 10 分钟。然后,在 120 °C 下热压该混合物。考虑到二苯

甲酮在 PEO 支架材料上的负载量,该混合物有效地含有约 1 重量 / 重量-%的光引发剂。为了比较,在与用于含有化合物 11 的化合物相同的条件下混合 Polyox N-301(89 份)、PolyoxN-80(10 份)和二苯甲酮(1 份)。最后,制备并且热压 Polyox N-301(90 份)与 Polyox N-80(10 份)的混合物。使用得自 Dr.Honle GmbH 的紫外线灯,紫外线照射所有这三种化合物的相似尺寸的膜 1 小时。在固化期间,样品温度上升至超过膜的熔融温度。通过将膜置于培养皿中并且用水将它们覆盖来评价膜的凝胶特性。视觉观察显示,虽然不含光引发剂的混合物不会形成凝胶,但膜与未结合的二苯甲酮和结合至 PEO 支架材料的二苯甲酮的溶胀导致相似强度的凝胶。

[0357] 实施例 6:得自 Sumitomo(150 ~ 400kDa) 和结合至脂肪族疏水性聚氨酯的 Irgacure 2959 的 PEO INF

[0358]

成分	化合物 A	化合物 B	化合物 C	化合物 D
得自 Sumitomo 的 PEO INF	99.5%	98.0%	97.0%	94.0%
结合至脂肪族亲水性聚氨酯 的 Irgacure 2959(实施例 2)	0.5%	2.0%	3.0%	6.0%

[0359] 将这些成分混合在双螺杆挤出机中。通过重力进料器将所述成分供应给挤出机,挤出成条状物并造粒。

[0360] 挤出机分布情况为:

[0361]

	区域 1	区域 2	区域 3	区域 4	区域 5	区域 6	区域 7	区域 8	区域 9	模具
°C	40	50	60	80	80	80	80	90	90	90

[0362] 然后,将两个单螺杆挤出机连接至单十字头双管式模具。挤出机 #1 和挤出机 #2 均装有化合物 A。将共混物挤出在 Estane 58212 的预制管上,以 15m/min 的速度形成单层。对化合物 B、C 和 D 重复相同的程序,形成薄的单层,并且用 Fusion 600I H-灯以 80 ~ 100% 的强度在线紫外线固化。

[0363] 通过增加或降低螺杆速度,调整任一挤出机的输出,来改变内层与外层的比例。通过改变输出量或取出速度来调整层的厚度。

[0364] 两个挤出机具有相同的温度分布。

[0365]

	区域 1	区域 2	区域 3	区域 4	区域 5	头部	模具
°C	35	80	175	175	180	195	195

[0366] 在挤出之后,将涂布的管切成 35cm 长的样品。将紫外线固化的样品在 0.9% 的盐水溶液中溶胀至少 24 小时。主观评价层对管的凝胶内聚性和粘合性。

[0367] 当用最高强度紫外线固化前三种化合物时,改善了它们对管的粘合性。具有最低量的结合至脂肪族疏水性聚氨酯的 Irgacure 2959 的化合物 A 需要最高紫外线强度处理,使其与管合格地粘合。具有最高量的结合至脂肪族疏水性聚氨酯的 Irgacure 2959 的化合物 D 可用低得多的紫外线强度固化,使其与管恰当粘合。

[0368]

化合物编号	结合至脂肪族疏水性聚氨酯的 Irgacure 2959, %	80% UV 固化强度		100% UV 固化强度	
		凝胶内聚性 (1-6)	与基体的粘合性 (1-4)	凝胶内聚性 (1-6)	与基体的粘合性 (1-4)
A	0.5	1	1	2	2
B	2.0	6	2	6	2
C	3.0	6	3	6	4
D	6.0	6	4	6	4

