



(10) 授权公告号 CN 110461375 B

(45) 授权公告日 2022. 07. 22

(21) 申请号 201880020797.8

(22) 申请日 2018.03.23

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 110461375 A

(43) 申请公布日 2019.11.15

(30) 优先权数据  
62/478,210 2017.03.29 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2019.09.24

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/US2018/023914 2018.03.23

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02018/183098 EN 2018.10.04

(73) 专利权人 3M创新有限公司  
地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 A·J·扬 J·K·拉斯马森

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所  
11256  
专利代理师 李勇 吕小羽

(51) Int.Cl.  
A61L 15/24 (2006.01)  
A61L 15/60 (2006.01)  
C08J 3/00 (2006.01)  
C08L 33/10 (2006.01)  
C08L 33/26 (2006.01)

(56) 对比文件  
US 2015352259 A1, 2015.12.10  
JP 2006169314 A, 2006.06.29  
US 2016046825 A1, 2016.02.18

审查员 刘晓露

权利要求书1页 说明书17页

(54) 发明名称

结合到聚合物基材的水凝胶组合物

(57) 摘要

本文描述了一种含水凝胶的多层制品及其制备方法,所述含水凝胶的多层制品包括:(i) 包含可提取原子的聚合物基材;和(ii) 在所述聚合物基材上的固化水性涂料组合物,其中所述涂料组合物包含:(a) 亲水性单体,所述亲水性单体包括(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸酯、以及它们的组合;(b) 至少2重量%的水溶胀性粘土;(c) 水溶性I型光引发剂;和(d) 酸或盐其中水不溶性II型光引发剂定位在所述水凝胶涂层与所述聚合物基材之间的界面处。

1. 一种制备接枝水凝胶的方法,所述方法按以下次序包括步骤:
  - (a) 获取具有可提取原子的聚合物基材;
  - (b) 用II型光引发剂涂布所述聚合物基材以形成干燥的涂布基材;
  - (c) 施用水性组合物以形成水性涂布基材,其中所述水性组合物,其中所述水性组合物包含(i) 亲水性单体,所述亲水性单体包括(甲基) 丙烯酰胺、(甲基) 丙烯酸酯、以及它们的组合;(ii) 2重量%至20重量%水溶胀性粘土,和(iii) 水溶性I型光引发剂,以及(iv) 盐或酸;
  - (d) 固化所述水性涂布基材。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述聚合物基材包括聚烯烃、聚氨酯、聚酰胺和聚酯中的至少一种。
3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述聚合物基材是柔性的。
4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述聚合物基材涂布有水不溶性II型光引发剂。
5. 根据权利要求1所述的方法,其中步骤(b) 通过将包含所述II型光引发剂的液体和溶剂涂布到所述聚合物基材上,随后去除所述溶剂以形成所述干燥的涂布基材来执行。
6. 根据权利要求5所述的方法,其中所述液体包含至少0.1重量%的水不溶性II型光引发剂。
7. 根据权利要求1所述的方法,其中水性溶液包含至少20%固体。
8. 根据权利要求1所述的方法,其中所述水性组合物紧密接触所述干燥的涂布基材。
9. 根据权利要求1所述的方法,其中所述水性组合物包含0.001重量%至5重量%的所述水溶性I型光引发剂。
10. 根据权利要求1所述的方法,其中所述水性组合物基本上不含C1-C5醇。
11. 根据权利要求1所述的方法,其中所述水性组合物具有大于5且小于9.5的pH。
12. 根据权利要求1所述的方法,其中水性组合物水凝胶涂层具有至少0.1mm的厚度。
13. 根据权利要求1所述的方法,其中所述水性组合物水凝胶涂层具有至少2mm的厚度。
14. 一种水凝胶制品,所述水凝胶制品包括:
  - (i) 包含可提取原子的聚合物基材;和
  - (ii) 在所述聚合物基材上的水凝胶涂层,其中所述水凝胶涂层具有至少10重量%的水含量并共价结合到所述聚合物基材,并且其中所述水凝胶涂层来源于水性组合物,所述水性组合物包含:
    - (a) 亲水性单体,所述亲水性单体包括(甲基) 丙烯酰胺、(甲基) 丙烯酸酯、以及它们的组合;
    - (b) 至少2重量%的水溶胀性粘土;
    - (c) 水溶性I型光引发剂;和
    - (d) 酸或盐,其中水不溶性II型光引发剂定位在所述水凝胶涂层与所述聚合物基材之间的界面处。
15. 根据权利要求14所述的水凝胶制品,其中所述水不溶性II型光引发剂在距所述聚合物基材的第一主表面50纳米内。

## 结合到聚合物基材的水凝胶组合物

### 技术领域

[0001] 公开了结合到聚合物基材的水凝胶组合物。

### 背景技术

[0002] 伤口或损伤通常在形成之后和愈合过程期间渗出液体物质。在选择敷料时,需要在从伤口去除渗出物的需求与维持伤口中和伤口周围的适当流体水平以防止其变得太干或太湿之间达成平衡。

[0003] 水凝胶由于其吸收水和保持伤口处于合适地润湿状态以促进愈合的能力而越来越多地用于伤口护理。

[0004] 水凝胶是亲水性聚合物,其特征在于其亲水性(即,吸收大量流体诸如伤口渗出物的能力)和不溶于水(即,它们能够在水中溶胀而通常保持其形状)。亲水性通常归因于诸如羟基、羧基、甲酰氨基和酯基等等的基团。在与水接触时,水凝胶呈现出由在作用于水合链上的分散力与不会阻止水渗入聚合物网络中的内聚力之间的平衡产生的溶胀水合状态。内聚力最通常是共价交联的结果,但是另外可能由静电、疏水或偶极-偶极相互作用引起。

[0005] 用于伤口护理的大多数水凝胶是非粘合性的,并因此必须用粘合剂将水凝胶固定地附接到背衬层上和/或通过使用置于伤口与水凝胶之间的网来固定到背衬层中,诸如在美国专利公布2006/0148352 (Munro等人)中所公开。可以使用粘合性水凝胶,然而,一旦与伤口渗出物或其它水性溶液接触,该水凝胶就吸入水。这可以降低水凝胶的粘着性并因此减少或消除水凝胶与背衬层之间的粘合。

### 发明内容

[0006] 需要鉴定将水凝胶稳固地粘附到聚合物基材上的一种替代方法。

[0007] 在一个方面,描述了制备接枝水凝胶的方法。该方法按以下次序包括步骤:

[0008] (a) 获取具有可提取原子的聚合物基材;

[0009] (b) 用II型光引发剂涂布聚合物基材以形成干燥的涂布基材;

[0010] (c) 施用水性组合物以形成水性涂布基材,其中水性组合物包含(i) 亲水性单体,该亲水性单体包括(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸酯、以及它们的组合;(ii) 2重量%至20重量%水溶胀性粘土;和(iii) 水溶性I型光引发剂,以及(iv) 盐或酸;

[0011] (d) 固化水性涂布基材。

[0012] 在另一个方面,公开了一种多层制品,该多层制品包括:

[0013] (i) 包含可提取原子的聚合物基材;和

[0014] (ii) 在该聚合物基材上的水凝胶涂层,其中水凝胶涂层具有至少10重量%的水含量并共价结合到聚合物基材,并且其中水凝胶涂层来源于水性组合物,该水性组合物包含:

[0015] (a) 亲水性单体,该亲水性单体包括(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸酯、以及它们的组合;

[0016] (b) 至少2重量%的水溶胀性粘土;

[0017] (c) 水溶性I型光引发剂;和

[0018] (d) 酸或盐,

[0019] 其中水不溶性II型光引发剂定位在水凝胶涂层与聚合物基材之间的界面处。

[0020] 以上发明内容并非旨在描述每个实施方案。在下面的具体实施方式中还列出了本发明的一个或多个实施方案的细节。根据本说明书和权利要求书,其它特征、目标和优点将显而易见。

## 具体实施方式

[0021] 如本文所用,术语

[0022] “一个”,“一种”和“所述”可互换使用并指一个或多个;并且

[0023] “和/或”用于表示一种或两种所述的情况可以发生,例如,A和/或B包括(A和B)以及(A或B);

[0024] “(甲基)丙烯酸酯”是指含有丙烯酸酯结构或甲基丙烯酸酯结构或它们的组合的化合物;

[0025] “(甲基)丙烯酰胺”是指含有丙烯酰胺结构或甲基丙烯酰胺结构或它们的组合的化合物;并且

[0026] “单体”是可以进行聚合然后形成聚合物的基本结构的一部分的分子。

[0027] 而且,在本文中,由端点表述的范围包括该范围内包含的所有数字(例如,1至10包括1.4、1.9、2.33、5.75、9.98等)。

[0028] 而且,在本文中,表述“至少一个”包括一个及大于一的所有数字(例如,至少2、至少4、至少6、至少8、至少10、至少25、至少50、至少100等)。

[0029] 水凝胶是亲水性聚合物链的网络,其分散在水性介质中。由于聚合物链之间的相互作用(例如,交联),使得水溶胀的聚合物网络不溶。当这种亲水性聚合物网络被置于水性溶液中时,这些体系通常吸入水,直到它们达到平衡溶胀点。此时,混合焓等于由相互作用(例如,链之间的共价结合或链之间的非共价相互作用(H-结合、静电、范德华力))所施加的将聚合物链保持在一起的限制。

[0030] 水凝胶具有在24小时内吸收其自身重量的许多倍(例如,至少约2.5、5、10或甚至50倍,并且可能至多约250倍)的渗出物或其它流体(例如,水)的能力。

[0031] 通常,用玻璃基材描述水凝胶到基材上的共价附接,其中利用在玻璃与含烷氧基甲硅烷基的反应性单体之间形成的键。一旦单体的烷氧基甲硅烷基基团与玻璃基材反应并形成键,则可以利用单体上的反应性侧基来引发网络水凝胶的聚合。这种附接方法取决于玻璃基材的固有反应性。在聚合物基材诸如基于聚烯烃、聚氨酯和聚酯的膜的情况下,基材表面不具有用于容易改性的所需的固有反应性。本公开涉及一种用于将水凝胶组合物耐久地附接(例如,共价附接)到聚合物基材上的方法及由其制得的制品。

[0032] 在本公开中,将II型光引发剂施用到聚合物基材上,随后用水性组合物涂布。然后水性涂料组合物被固化以形成水凝胶,该水凝胶具有与聚合物基材的耐久附接。

[0033] 本公开的基材为有机聚合物基材,更具体地讲,包含典型地为氢原子的可提取原子的聚合物基材。

[0034] 示例性聚合物基材包括聚酰胺诸如尼龙、聚酯诸如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、

聚烯烃诸如聚丙烯、以及聚氨酯。

[0035] 在一个实施方案中,聚合物基材是柔性的,这是指聚合物基材可从平行于聚合物基材的主表面的平面弯曲至少5度、10度或甚至15度。在一个实施方案中,聚合物基材适于弯曲表面。

[0036] 在一个实施方案中,可在与光引发剂接触之前清洁或处理聚合物基材。此类方法是本领域已知的,并且包括:溶剂清洁、等离子处理、电晕处理等。

[0037] 用于自由基聚合的光引发剂在本领域中被分类为裂解(I型)引发剂和夺氢(II型)引发剂。I型引发剂在吸收光时自发进行“ $\alpha$ -裂解”,立即产生引发基团。II型引发剂是一种光引发剂,其在被光化辐射活化时,通过从第二(H-供体)化合物夺取氢而形成自由基,以产生实际的引发自由基。该第二化合物被称为聚合增效剂或共引发剂。

[0038] 在本公开中,首先在不存在单体的情况下将II型光引发剂施用到聚合物基材的至少第一主表面。换句话讲,可聚合的烯属化合物不与II型光引发剂共施用。尽管不想受理论的限制,但据信在本公开中,当用光化辐射活化时,II型光引发剂从聚合物基材提取氢,留下自由基位点,然后该自由基位点可与后续施用的水性组合物中的单体反应以使水凝胶共价结合到聚合物基材。在基材的表面上涂布II型光引发剂增加了从聚合物基材提取氢的频率,并因此增加了水凝胶对聚合物基材的粘附力。

[0039] 在一个实施方案中,II型光引发剂作为液体施用,其中II型光引发剂溶解和/或分散在溶剂中,本文被称为II型光引发剂组合物。在一个实施方案中,II型光引发剂组合物基本上由II型光引发剂组成,这是指II型光引发剂组合物基本上不含单体(即,小于0.1重量%、0.01重量%或甚至0.001重量%或甚至无单体),但可包含不将水凝胶涂层附接到聚合物基材的溶剂或其它材料。II型光引发剂组合物的溶剂没有特别限制。示例性溶剂包括:醇(诸如丙醇、甲醇和乙醇)、脂族或芳族烃(诸如己烷、庚烷、环己烷、戊烷和甲苯)、酯、酮(诸如丙酮)和/或醚。在一个实施方案中,II型光引发剂组合物包含至少0.1重量(wt)%、0.25重量%、0.5重量%、1重量%、2重量%、3重量%、4重量%或甚至5重量%和最多8重量%、10重量%、12重量%、15重量%或甚至20重量%的II型光引发剂。如果作为液体施用,则II型光引发剂组合物通常作为稀释的溶剂溶液直接施用到聚合物基材上,并且然后基本上干燥以去除溶剂,使得干燥的II型光引发剂层存在于聚合物基材的表面上。基本上干燥是指干燥涂层的小于约5重量%、4重量%、2重量%、1重量%或甚至0.5重量%为残余溶剂。在施用水性组合物之前将II型光引发剂组合物干燥,以使II型光引发剂在水性组合物的后续涂布期间远离聚合物基材的表面的扩散最小化。

[0040] 另选地,II型光引发剂可以无溶剂的形式施用,诸如通过真空沉积例如通过热蒸发或通过溅射涂布到聚合物基材的表面上,如本领域已知。

[0041] 在一个实施方案中,II型光引发剂是水不溶性的。水不溶性是指溶解于去离子水中的光引发剂的量为0.5重量%或更少。

[0042] 在一个实施方案中,II型光引发剂包含II型光引发剂中苯环的2、3和/或4位上的取代基,优选地在苯环的3和/或4位上。取代基的示例为包含羟基、酸酐、酸、酯、醚、酰胺和氨基官能团的取代基。II型光引发剂的示例包括二苯甲酮、2-苯甲酰苯甲酸、3-苯甲酰苯甲酸、4-苯甲酰苯甲酸、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸、米蚩酮、苯偶酰、蒽醌、5,12-萘并萘醌、醋蒽醌(aceanthracenequinone)、苯并(A)蒽-7,12-二酮、1,4-屈醌、6,13-五并苯醌、5,7,

12,14-并五苯四酮、9-芴酮、蒽酮、咕吨酮、噻吨酮、吡啶酮、二苯并环庚酮、苯乙酮和色酮。

[0043] 然后用水性溶液涂布包括干燥的II型光引发剂层的聚合物基材,该水性溶液被固化以形成水凝胶涂层。

[0044] 本公开的水凝胶涂层具有至少10重量%、15重量%、20重量%、30重量%、40重量%或甚至50重量%的水含量。水凝胶涂层来源于水性组合物,该水性组合物包含至少一种亲水性单体、水溶胀性粘土、水溶性光引发剂、以及酸和/或盐。在本公开的一个实施方案中,本文公开的水凝胶涂层在吸收渗出物或其它流体之后保持附接到聚合物基材。

[0045] 亲水性单体是可溶于水中和/或可溶于包含可与水混溶的有机溶剂且具有作为主要组分的水的混合溶液中的单体。在一个实施方案中,该单体具有小于或等于20的亲脂性指数。如本文所用,术语“亲脂性指数”或“LI”是指用于表征单体的疏水特征或亲水特征的指数。通过在等体积(1:1)的非极性溶剂(例如,己烷)和极性溶剂(例如,75:25的乙腈-水溶液)中分配单体来确定亲脂性指数。亲脂性指数等于分配之后保留在非极性相中的单体的重量百分比。疏水性更好的单体趋于具有更高的亲脂性指数;类似地,亲水性更好的单体趋于具有更低的亲脂性指数。亲脂性指数的测量进一步描述于Drtina等人,高分子,第29卷,第4486-4489页(1996年)(Drtina et al., Macromolecules, 29, 4486-4489 (1996))中。具有足够低的亲脂性指数的非离子性单体的示例包括但不限于:(甲基)丙烯酸羟烷基酯,诸如丙烯酸2-羟乙酯、丙烯酸3-羟丙酯、甲基丙烯酸2-羟乙酯(例如,LI为1)和甲基丙烯酸3-羟丙酯(例如,LI为2);丙烯酰胺(例如,LI小于1)和甲基丙烯酰胺(LI小于1);单甲基丙烯酸甘油酯和单丙烯酸甘油酯;N-烷基(甲基)丙烯酰胺,诸如N-甲基丙烯酰胺(例如,LI小于1)、N,N-二甲基丙烯酰胺(例如,LI小于1)、N-甲基甲基丙烯酰胺和N,N-二甲基甲基丙烯酰胺;N-乙烯基酰胺,诸如N-乙烯基甲酰胺、N-乙烯基乙酰胺和N-乙烯基吡咯烷酮;(甲基)丙烯酸乙酰氧烷基酯,诸如丙烯酸2-乙酰氧乙基酯和甲基丙烯酸2-乙酰氧乙基酯(例如,LI为9);(甲基)丙烯酸缩水甘油酯,诸如丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯(例如,LI为11);以及乙烯基烷基吡喃内酯,诸如乙烯基二甲基吡喃内酯(例如,LI为15)。

[0046] 亲水性单体是本领域已知的并且包括乙烯基单体诸如(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酰胺。

[0047] 示例性(甲基)丙烯酸酯单体包括:丙烯酸(3-磺丙基)酯(SPA)及其盐、N,N-二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯及其盐、[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]二甲基-(3-磺丙基)氢氧化铵、[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵、(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯和聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯。

[0048] 示例性(甲基)丙烯酰胺单体包括:N-取代的(甲基)丙烯酰胺衍生物,诸如N-甲基丙烯酰胺、N-乙基丙烯酰胺、环丙基丙烯酰胺、N-异丙基丙烯酰胺、N-甲基甲基丙烯酰胺、环丙基甲基丙烯酰胺、N-异丙基甲基丙烯酰胺、双丙酮丙烯酰胺、羟乙基丙烯酰胺、2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸(AMPS)及其盐;和N,N-二取代的(甲基)丙烯酰胺衍生物,诸如N,N-二甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基氨基丙基丙烯酰胺、N-甲基-N-乙基丙烯酰胺、N-甲基-N-异丙基丙烯酰胺、N-甲基-N-正丙基丙烯酰胺、N,N-二乙基丙烯酰胺、N-丙烯酰基吡咯烷、N-丙烯酰基哌啶、N-丙烯酰基-N'-甲基哌啶和N-丙烯酰基-N'-甲基哌啶、N-丙烯酰基吗啉或其取代的衍生物,和N,N-二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺。

[0049] 其它可用的水溶性单体包括乙烯基酰胺,诸如N-乙基乙酰胺、N-乙基甲酰胺、

N-乙烯基吡咯烷酮和乙烯基吡啶。

[0050] 在一个实施方案中,乙烯基单体被酸或离子基团(其可以是例如酸基团或叔铵基团的盐)取代。此类盐可以包括例如钠盐、钾盐、锂盐、铯盐、钙盐、镁盐、锌盐或铵盐或它们的混合物。在一个实施方案中,乙烯基单体包含侧链磺酸基团和/或羧酸基团。

[0051] 亲水性单体任选地包括常规交联剂(即,将聚合物链共价结合在一起的化合物),该常规交联剂合适地用于提供必要的机械稳定性并且任选地控制水凝胶的粘合特性和/或调节水凝胶的模量。所需交联剂的量对于本领域中那些技术人员来说将是显而易见的,诸如水性组合物的约0.01重量%、0.05重量%或甚至0.08重量%至约0.5重量%、0.4重量%或甚至0.3重量%。典型的交联剂包含至少两个可聚合双键,并且包括三丙二醇二丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯(聚乙二醇(PEG)分子量介于约100和约4000之间,例如PEG400或PEG600)和亚甲基双丙烯酰胺(MBA)。在一个实施方案中,组合物基本上不含(即,小于0.01重量%或甚至0.001重量%)如本领域已知的常规交联剂,并且例如公开于Haraguchi等人,大分子,第36卷(2003年)第5732-5741页(Haraguchi et al. in *Macromolecules* v.36 (2003) p.5732-5741)中。

[0052] 当聚合时,本公开中的亲水性单体优选地与水溶胀性粘土相互作用。优选地,亲水性单体中的一些具有可以与水溶胀性粘土形成氢键、离子键和配位键以及共价键的官能团。此类官能团的示例包括酰胺基团、氨基基团、羟基基团、四甲基铵基团、硅烷醇基团和环氧基团。

[0053] 通常将粘土添加到水凝胶组合物中以增强包含大量水的复合材料的机械特性。本公开的水溶胀性粘土是能够在水或水与有机溶剂的混合溶剂中溶胀并均匀分散的粘土矿物。在一个实施方案中,水溶胀性粘土是能够以分子形式(单层)或水平接近于此的形式均匀分散在水中的无机粘土矿物。更具体地讲,水溶胀性粘土可以含有钠作为夹层离子。示例性水溶胀性粘土包括:合成锂蒙脱石 $[\text{Na}_{0.3}(\text{Mg},\text{Li})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ 、滑石粉 $[\text{Ca}_{0.25}(\text{Mg},\text{Fe})_3(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n(\text{H}_2\text{O})]$ 、蒙脱土 $[(\text{Na},\text{Ca})_{0.33}(\text{Al},\text{Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ 、锂皂石 $[\text{Na}^{+.07}[(\text{Si}_3\text{Mg}_{5.5}\text{Li}_{0.3})\text{O}_{20}(\text{OH})_4]^{-.07}]$ 、monitrite和合成云母。

[0054] 相对于水性组合物的总重量而言,本公开的水性组合物包含至少2重量%的水溶胀性粘土。在一个实施方案中,相对于水性组合物的总重量而言,水性组合物中的水溶胀性粘土的量超过2重量%、4重量%或甚至5重量%;并且小于10重量%、15重量%或甚至20重量%。

[0055] 本公开的水性组合物包含I型光引发剂;以及任选地II型光引发剂。

[0056] 在本公开中,I型光引发剂是水溶性的,这是指在环境条件(例如,23°C)下,光引发剂在去离子水中具有至少0.01重量%、0.1重量%、0.25重量%、0.5重量%、1重量%、2重量%、5重量%或甚至8重量%的溶解度。如果光引发剂在水中的溶解度太低,则光引发剂将不能用于生成有效的自由基。

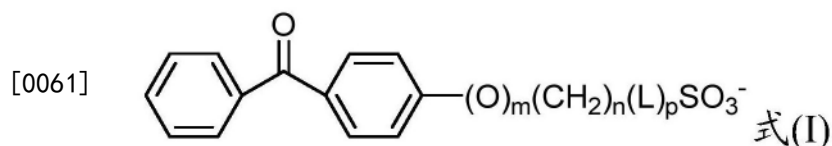
[0057] 可商购获得的I型和II型光引发剂可能不具有用于本公开的水性水凝胶组合物中的足够的水中溶解度。为了改善光引发剂的溶解度,如本领域已知,光引发剂可以用(更)亲水性基团衍生,可以调节抗衡离子以改善化合物的水中溶解度,和/或可以使用共溶剂以助于光引发剂溶解于水性组合物中。

[0058] I型光引发剂的示例是苯偶姻衍生物、羟甲基苯偶姻和4-苯甲酰基-1,3-二氧戊环

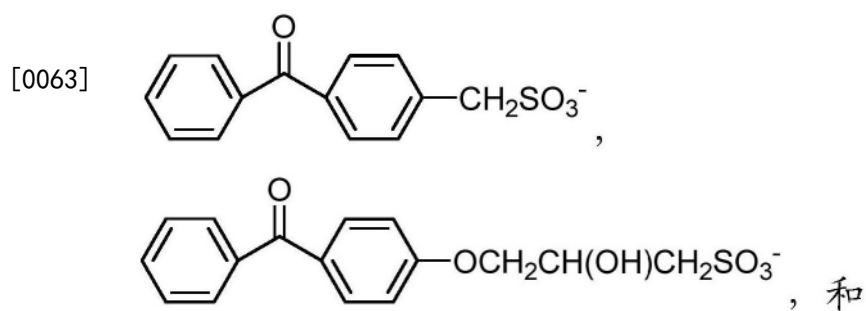
衍生物、苯偶酰缩酮、 $\alpha, \alpha$ -二烷氧基苯乙酮、 $\alpha$ -羟基烷基苯基酮、 $\alpha$ -氨基烷基苯基酮、酰基氧化膦、双酰基氧化膦、酰基硫化膦、卤代苯乙酮衍生物等等。示例性水溶性I型光引发剂包括：4-[2-(4-吗啉代)苯甲酰基-2-二甲基氨基]-丁基苯磺酸盐和苯基-2,4,6-三甲基-苯甲酰基亚膦酸盐。合适的盐包括例如钠和锂阳离子。合适的水溶性I型光引发剂的商业示例以商品名：“IRGACURE 2959” (2-羟基-4'-(2-羟基乙氧基)-2-甲基苯丙酮) 购自德国路德维希港的巴斯夫公司 (BASF SE, Ludwigshafen, Germany)。

[0059] II型光引发剂的示例为改性的二苯甲酮、苯偶酰和噻吨酮。

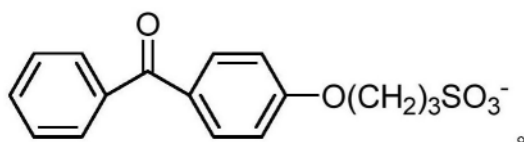
[0060] 示例性II型光引发剂包括以下结构的那些：



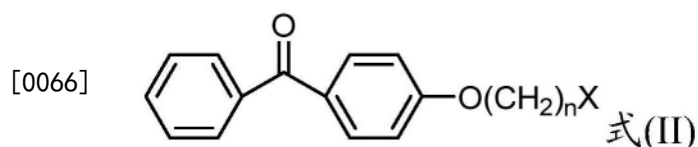
[0062] 其中m为0或1；n为1、2、3或4；p为0或1；并且L为包含1至4个碳且具有羟基基团的亚烷基基团。在一个实施方案中，L为-CH(OH)CH<sub>2</sub>-。示例性光引发剂包括：



[0064]

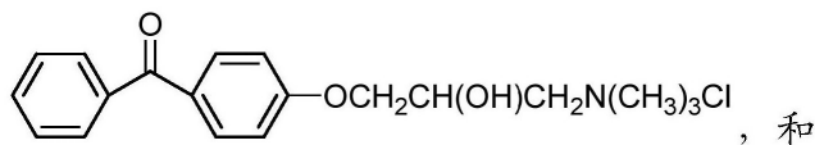


[0065] II型光引发剂的示例包括以下结构的那些：

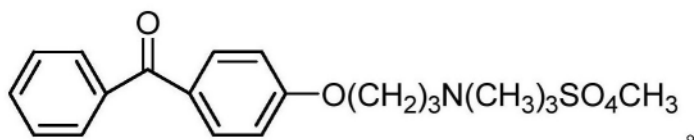


[0067] 其中n为1、2、3或4；并且X选自-N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>和-CH(OH)-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl，其中p为1、2、3或4。式(II)的示例性光引发剂包括：

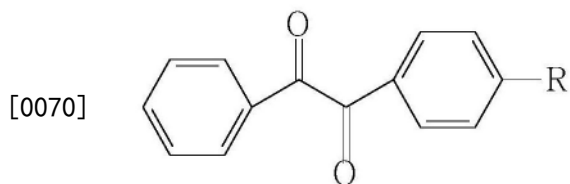




[0068]



[0069] II型光引发剂的示例包括以下结构的那些:

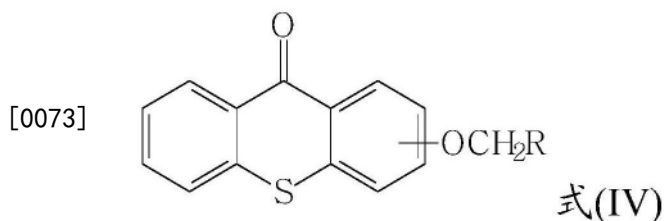


[0070]

式(III)

[0071] 其中R为包含1、2、3或4个碳原子的-烷基磺酸盐(例如,  $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ )或包含3、4、5、6或甚至7个碳原子的叔胺盐(例如,  $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ )。

[0072] II型光引发剂的示例包括以下结构的那些:

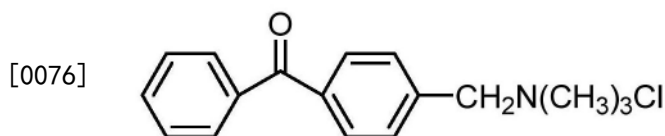


[0073]

式(IV)

[0074] 其中R包含羧酸或叔胺及其盐。示例性R基团包括  $-\text{COOH}$  或  $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ 。

[0075] II型光引发剂的示例包括以下结构的那种



[0076]

[0077] 示例性水溶性II型光引发剂包括:4-(3-磺基丙氧基)二苯甲酮;2-(3-磺基丙氧基)噻吨-9-酮;和2-、3-和4-羧基二苯甲酮。

[0078] 在一个实施方案中,基于水性组合物的总重量计,水性组合物包含至少0.01重量%、0.05重量%、0.1重量%或甚至0.5重量%;并且最多1重量%、2重量%、4重量%或甚至5重量%的I型引发剂。

[0079] 在一个实施方案中,水性组合物基本上不含II型光引发剂,这是指水性组合物包含小于0.1重量%或甚至0.01重量%的II型光引发剂。

[0080] 在一个实施方案中,如果在水性组合物中使用II型引发剂,则基于水性组合物的总重量计,水性组合物包含至少0.01重量%、0.05重量%、0.1重量%、0.2重量%或甚至0.5重量%;并且最多1重量%、2重量%、4重量%或甚至5重量%的II型引发剂。

[0081] 除了亲水性单体、水溶胀性粘土和水溶性I型光引发剂之外,水性组合物还包含盐和/或酸。盐和/或酸的离子可用于改变水性组合物的粘度。在一个实施方案中,这些盐和/

或酸为如上所述的被酸或离子基团取代的亲水性单体。在一个实施方案中,将酸添加到水性组合物中。示例性酸包括:矿物酸(诸如盐酸、硝酸和硫酸)或有机酸(诸如柠檬酸、抗坏血酸、乙酸、丙酸、乳酸、琥珀酸、酒石酸和苯甲酸)。在一个实施方案中,将盐添加到水性组合物中。示例性盐包括包含碱金属(例如Na或K)、碱土金属(例如Mg或Ca)、氯离子、溴离子、碘离子或铵离子的那些。示例性盐包括前述酸的盐,诸如硫酸钠、硫酸铵、氯化钠、氯化钾、氯化镁。示例性盐还可包括过硫酸铵和过硫酸钠。在一个实施方案中,水性组合物包含至少0.001重量%、0.01重量%、0.1重量%或甚至1重量%的酸和/或盐。

[0082] 可调节pH以使水凝胶与生物应用更相容和/或改善水凝胶涂层与聚合物基材之间的结合的耐久性。在一个实施方案中,水性组合物的pH保持在至少5、5.5、6或甚至6.5;并且最多7.5、8、8.5、9或甚至9.5下。

[0083] 本公开的水性组合物可包含一种或多种附加成分,这些成分可在水性组合物的固化(即,聚合、接枝和/或交联)之前或固化之后添加,以影响所得水凝胶涂层的美观和/或性能。通常优选的是,水凝胶的基本上所有的最终成分都存在于水性组合物中,并且,除了较小的常规调理,或者在一些情况下,由消毒程序引起的后续改性之外,在聚合反应完成之后,基本上没有发生水凝胶的化学改性。

[0084] 此类附加成分选自本领域已知的添加剂,这些添加剂包括例如水、有机增塑剂、表面活性剂、聚合物材料(疏水性或亲水性,包括蛋白质、酶、天然存在的聚合物和树胶)、有和没有侧链羧酸的合成聚合物、电解质、渗透剂、pH调节剂、着色剂、氯化物源、生物活性化合物以及它们的混合物。在一些实施方案中,附加成分可以用于多于一种目的。例如,甘油可以用作有机增塑剂和渗透剂。

[0085] 在一个实施方案中,可以添加附加聚合物。该聚合物可以是天然聚合物(例如,黄原胶)、合成聚合物(例如,聚氧丙烯-聚氧乙烯嵌段共聚物或聚-(甲基乙基醚马来酸酐))、或它们的任何组合。在一个实施方案中,可以将流变改性聚合物以通常总聚合反应混合物的至多约10重量%,例如约0.2重量%至约10重量%的水平掺入水性组合物中。此类一种或多种聚合物可以包括聚丙烯酰胺、聚-NaAMPS、聚乙二醇(PEG)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)或羧甲基纤维素。

[0086] 在一个实施方案中,可以添加生物活性化合物。术语“生物活性化合物”用于意指其对生命系统的某些作用而包含在水凝胶内的任何化合物或混合物,无论该生命系统是细菌还是其它微生物或高等动物诸如患者。可以提及的生物活性化合物包括例如药物活性化合物、抗微生物剂、防腐剂、抗生素以及它们的任何组合。水凝胶可以掺入抗微生物剂,例如抗诸如金黄色葡萄球菌(*Staphylococcus aureus*)和铜绿假单胞菌(*Pseudomonas aeruginosa*)的有机体的那些活性物质。抗微生物剂可以例如包括:氧和/或碘的来源(例如,过氧化氢或其来源和/或碘化物盐诸如碘化钾);抗微生物金属,金属离子和盐,诸如例如含银的抗微生物剂(例如,胶体银、氧化银、硝酸银、硫代硫酸银、磺胺嘧啶银、或它们的任何组合),次氯酸;或它们的任何组合。

[0087] 在一个实施方案中,可以将用于刺激伤口愈合和/或限制或预防瘢痕形成的试剂掺入水凝胶中。此类试剂的示例包括生长因子,诸如TGF(转化生长因子)、PDGF(血小板衍生的生长因子)、KGF(角质细胞生长因子,例如KGF-I或KGF-2)、VEGF(血管内皮生长因子)、IGF(胰岛素生长因子,任选地与IGF结合蛋白和玻连蛋白中的一种或多种结合);细胞营养素;

葡萄糖;同化激素或激素混合物,诸如胰岛素、三碘甲状腺氨酸、甲状腺素或它们的任何组合;或它们的任何组合。

[0088] 在一个实施方案中,水性组合物还包含保湿剂,诸如聚乙二醇、聚乙二醇-共-聚氧化丙烯共聚物、部分水解的聚乙酸乙烯酯、聚乙烯吡咯烷酮、甘油或甘油衍生物、甲基纤维素或其它纤维素衍生物、聚噁唑啉和天然树胶。添加的保湿剂的量可以基于所使用的类型而变化。例如,通常可以添加不超过30重量%、40重量%、50重量%或甚至60重量%的甘油。

[0089] 在一个实施方案中,添加一种或多种增塑剂,优选地一种或多种有机增塑剂。当存在时,一种或多种有机增塑剂可以合适地包含单独或组合的以下的任何有机增塑剂:至少一种多元醇(诸如,甘油、聚乙二醇或山梨糖醇)、至少一种由其衍生的酯、至少一种聚合醇(诸如,聚环氧乙烷)和/或多元醇或聚合醇的至少一种单烷基化或多烷基化衍生物(诸如,烷基化聚乙二醇)。甘油是优选的增塑剂。一种替代优选的增塑剂是由硼酸和甘油衍生的酯。当存在时,有机增塑剂可以占水凝胶组合物的至多约45重量%,例如至多约35重量%,例如至多约25重量%,例如至多约15重量%。

[0090] 在一个实施方案中,水性组合物包含相容的表面活性剂。表面活性剂可以在聚合之前降低混合物的表面张力,并因此有助于加工。一种或多种表面活性剂可以单独或以任何混合或组合地为非离子型、阴离子型、两性离子型或阳离子型。表面活性剂本身可以是反应性的,即能够参与水凝胶形成反应。如果存在的话,表面活性剂的总量合适地至多为水性组合物的约10重量%,优选地为约0.05重量%至约4重量%。表面活性剂可以例如包含至少一种环氧丙烷/环氧乙烷嵌段共聚物,例如诸如由巴斯夫集团公司(BASF PLC)以商品名 Pluronic P65或L64供应的环氧丙烷/环氧乙烷嵌段共聚物。

[0091] 可以包含一种或多种附加渗透剂以改变水凝胶的渗透度。渗透剂可以是离子型的(例如,电解质,例如可容易地溶解在水凝胶的水相中以增加所选阳离子或阴离子的离子强度,且因此增加水凝胶的渗透度的盐)。通过选择存在于离子渗透剂中的离子,且特别是通过选择阳离子以便与水凝胶的一种或多种单体中的阳离子抗衡离子对应或者不与其对应,某些阴离子(例如,氯离子)的离子强度可以在精细控制下变化,而不显著改变已经以非常大的量作为这一种或多种单体的抗衡离子存在的阳离子的离子强度。渗透剂可以有机的(非离子的),例如溶解于水凝胶的水相中或与其紧密混合以增加自水相中的非离子物质衍生的水凝胶的渗透度的有机分子。此类有机渗透剂包括例如水溶性糖(例如,葡萄糖、果糖和其它单糖;蔗糖、乳糖、麦芽糖和其它二糖;或单糖和二糖的任何组合)、多元醇(例如,甘油和其它多羟基化的烷醇)。

[0092] 除了水之外,在一个实施方案中,可使用与水混溶的有机溶剂。此类有机溶剂的示例包括甲醇、丙酮、甲基乙基酮和四氢呋喃。水与有机溶剂的混合比率可任选地在一定范围内选择,其中水溶胀粘土可均匀地分散,但涂布的II型引发剂不再溶解到水性组合物中。

[0093] 在一个实施方案中,水性组合物基本上不含与水混溶的溶剂,换句话说,相对于水性组合物的重量而言,水性组合物包含小于5%、1%或甚至0.5%的有机溶剂。

[0094] 在一个实施方案中,水性组合物基本上不含C1-C5醇。换句话讲,水性组合物包含小于5%、2%、1%、0.5%或甚至0.1%的包含1、2、3、4或5个碳原子的醇。

[0095] 水性组合物可以使用本领域已知的技术来制备。简而言之,单体、粘土、水、引发剂和任何附加组分可以一起添加。

[0096] 水凝胶可以在聚合物基材上原位形成。可以将附加层添加到水凝胶涂层和聚合物基材构造中以形成期望的制品,诸如伤口敷料。

[0097] 含有一种或多种单体且优选地为交联剂、水、光引发剂、酸和/或盐、以及任选地其它附加成分的水性组合物初始敷设在聚合物基材上。在水凝胶组合物将以片材形式制备的情况下,聚合物基材将是片材。它可合适地包括背衬层或在最终敷料中的任何期望的片材支撑构件,该片材支撑构件可插置在防粘层与水凝胶组合物之间,或者嵌入水凝胶组合物内。以该方式,水性组合物可以原位聚合,优选地使最终敷料的全部或基本上全部其它组分保持在适当的位置。

[0098] 可以使用本领域已知的技术将水性组合物涂布到聚合物基材上。示例性涂布方法包括刀涂、棒涂、凹版涂布、喷涂等。

[0099] 光化辐射可用于引发位于聚合物基材的表面上的II型光引发剂的反应并固化水性组合物。这些反应可同时或连续完成,其中首先使II型光引发剂反应以在聚合物基材的表面上生成自由基,随后用水性组合物涂布,然后后续固化该水性组合物以形成水凝胶。光化辐射包括例如可见光或UV。其中,从设备简单性和操作便利性的观点出发,紫外线是优选的。紫外线的照射强度优选地为 $1\text{mW}/\text{cm}^2$ 至 $500\text{mW}/\text{cm}^2$ ,并且照射周期一般为0.1秒至2000秒,以固化水性组合物从而形成水凝胶。

[0100] 可采用任何紫外光源作为辐射源,诸如高压或低压汞灯、冷阴极管、黑光、紫外发光二极管、紫外激光器和闪光灯,只要发射光的一部分可以被光引发剂或光引发剂体系吸收即可。其中,优选的光源是表现出具有300nm至400nm的主波长的相对长波长UV-贡献的光源。具体地讲,UV-A光源由于其光散射降低而导致更高效的内部固化而是优选的。UV辐射通常如下被分类为UV-A、UV-B和UV-C:UV-A:400nm至320nm;UV-B:320nm至290nm;和UV-C:290nm至100nm。

[0101] 所得涂层的厚度可以根据应用而变化。例如,在体内应用(例如,支架)中,涂层的厚度可以在至少10nm或甚至100nm至最多 $1\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 或甚至 $100\mu\text{m}$ 的范围内。例如,在伤口护理应用中,涂层的厚度可以在至少0.1mm、0.25mm、0.5mm、1mm或甚至2mm至最多3mm、5mm或甚至10mm的范围内。

[0102] 由于本公开的水凝胶制品是通过首先在水性组合物之前将II型光引发剂施用到聚合物基材的表面来制备的,因此所得水凝胶制品包括直接接触聚合物基材的水凝胶涂层。在一个实施方案中,在水凝胶涂层与聚合物基材之间的界面处存在II型光引发剂。II型光引发剂在该界面上是不连续的。在使用水不溶性II型光引发剂制备干燥的涂布基材的情况下,由于水性组合物中缺乏II型光引发剂的溶解度,水不溶性II型光引发剂可定位在水凝胶涂层与聚合物基材之间的界面附近。换句话讲,水不溶性II型光引发剂在距聚合物基材的第一主表面20纳米、15纳米、10纳米或甚至5纳米内。在使用水溶性II型光引发剂制备干燥的涂布基材的情况下,根据光引发剂和水凝胶的交联,水溶性II型光引发剂可在固化后扩散到水凝胶涂层的本体中。

[0103] 在本公开的一个实施方案中,水凝胶涂层固定地附接到聚合物基材。该附接可通过使用剥离测试量化,如实施例部分中所述,其中以10mm的距离从聚合物基材剥离水凝胶涂层的力的量为至少2g、5g、10g或甚至15g。在一个实施方案中,以30mm的距离从聚合物基材剥离水凝胶涂层的力为至少10g、15g、20g、25g、50g或甚至60g。

[0104] 在聚合完成之后,含水凝胶的多层制品优选地以常规方式灭菌。无菌复合材料可以立即使用,例如,提供制品中的皮肤-粘合剂层,或者可以将顶部防粘层施用到复合材料以便储存和运输复合材料。

[0105] 在一个实施方案中,本公开的多层制品是透明的。

[0106] 由所得水凝胶吸收的水含量可以随所用单体例如HEMA和乙烯基吡咯烷酮而变,并且甲基丙烯酸甘油酯和丙烯酰胺单体已经用于形成具有高水含量的水凝胶。诸如(甲基)丙烯酸和2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸的含酸单体在pH高于4时提供离子特征,并有助于吸收大量的水。

[0107] 水凝胶片材可以是多层复合材料的一部分,包括另外的层,诸如另外的水凝胶和/或其它聚合物和/或其它片材支撑构件。例如,可透气的(可渗透空气和/或湿气的)聚合物膜(例如,聚氨酯)在使用中可以在背离病变的片材或复合材料的主面上覆盖水凝胶片材或复合材料,如果需要的话,该可透气聚合物膜可以泡沫形式存在。可透气的聚合物膜可以是或者可以构成背衬层的一部分。

[0108] 根据需要,水凝胶组合物和其它片材组分可以优选地设置有防粘层(例如,不粘纸或塑料,诸如硅化纸或塑料)以在使用之前保护片材的一个或两个主面。

[0109] 由于其高含水量,水凝胶通常固有地具有生物相容性。因此,这些制品可以用于伤口敷料或用于与生物组织接触的装置/制品中。

[0110] 本公开的示例性实施方案和示例性实施方案的组合的非限制性列表在下文公开。

[0111] 实施方案1:一种制备接枝水凝胶的方法,所述方法按以下次序包括步骤:

[0112] (a) 获取具有可提取原子的聚合物基材;

[0113] (b) 用II型光引发剂涂布所述聚合物基材以形成干燥的涂布基材;

[0114] (c) 施用水性组合物以形成水性涂布基材,其中所述水性组合物,其中所述水性组合物包含(i)亲水性单体,所述亲水性单体包括(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸酯、以及它们的组合;(ii)2重量%至20重量%水溶胀性粘土,和(iii)水溶性I型光引发剂,以及(iv)盐或酸;

[0115] (d) 固化所述水性涂布基材。

[0116] 实施方案2:根据实施方案1所述的方法,其中所述聚合物基材包括聚烯烃、聚氨酯、聚酰胺和聚酯中的至少一种。

[0117] 实施方案3:根据前述实施方案中任一项所述的方法,其中所述聚合物基材是柔性的。

[0118] 实施方案4:根据前述实施方案中任一项所述的方法,其中所述聚合物基材涂布有水不溶性II型光引发剂。

[0119] 实施方案5:根据实施方案4所述的方法,其中所述水不溶性II型光引发剂包括以下中的至少一种:二苯甲酮、咕吨酮、噻吨酮、米蚩酮、苯偶酰和蒽醌。

[0120] 实施方案6:根据前述实施方案中任一项所述的方法,其中步骤(b)通过将包含所述II型光引发剂的液体和溶剂涂布到所述聚合物基材上,随后去除所述溶剂以形成所述干燥的涂布基材来执行。

[0121] 实施方案7:根据实施方案6所述的方法,其中所述溶剂包括以下中的至少一种:己烷、庚烷、环己烷、戊烷、乙醇、甲醇、异丙醇、丙酮和甲苯。

[0122] 实施方案8:根据实施方案6和7中任一项所述的方法,其中所述液体包含至少0.1重量%的水不溶性II型光引发剂。

[0123] 实施方案9:根据实施方案6至8中任一项所述的方法,其中所述液体基本上由所述II型光引发剂和所述溶剂组成。

[0124] 实施方案10:根据前述实施方案中任一项所述的方法,其中水性溶液包含至少20%固体。

[0125] 实施方案11:根据前述实施方案中任一项所述的方法,其中所述水性组合物紧密接触所述干燥的涂布基材。

[0126] 实施方案12:根据前述实施方案中任一项所述的方法,其中所述水性组合物包含0.001重量%至5重量%的所述水溶性I型光引发剂。

[0127] 实施方案13:根据前述实施方案中任一项所述的方法,其中所述水溶性I型光引发剂为2-羟基-4'-(2-羟基乙氧基)-2-甲基苯丙酮。

[0128] 实施方案14:根据前述实施方案中任一项所述的方法,其中所述水性组合物基本上不含C1-C5醇。

[0129] 实施方案15:根据前述实施方案中任一项所述的方法,其中所述水性组合物基本上不含II型引发剂。

[0130] 实施方案16:根据前述实施方案中任一项所述的方法,其中所述水性组合物具有大于5且小于9.5的pH。

[0131] 实施方案17:根据前述实施方案中任一项所述的方法,其中水性组合物水凝胶涂层具有至少0.1mm的厚度。

[0132] 实施方案18:根据前述实施方案中任一项所述的方法,其中所述水性组合物水凝胶涂层具有至少2mm的厚度。

[0133] 实施方案19:根据前述实施方案中任一项所述的方法,其中所述水性组合物还包含添加剂,所述添加剂选自聚乙二醇、聚乙二醇-共-聚氧化丙烯共聚物、部分水解的聚乙酸乙烯酯、聚乙烯吡咯烷酮、甘油或甘油衍生物、甲基纤维素或其它纤维素衍生物、聚噁唑啉和天然树胶中的至少一种。

[0134] 实施方案20:根据前述实施方案中任一项所述的方法,其中所述水性组合物还包含抗微生物剂。

[0135] 实施方案21:根据前述实施方案中任一项所述的方法,其中所述水性组合物还包含交联剂。

[0136] 实施方案22:根据实施方案21所述的方法,其中所述交联剂为亚甲基双丙烯酰胺。

[0137] 实施方案23:根据前述实施方案中任一项所述的方法,其中所述水溶胀性粘土选自锂皂石、合成锂蒙脱石和蒙脱土中的至少一种。

[0138] 实施方案24:根据前述实施方案中任一项所述的方法,其中所述酸选自柠檬酸、抗坏血酸、乙酸、丙酸、乳酸、琥珀酸、酒石酸、盐酸、硫酸、苯甲酸和矿物酸。

[0139] 实施方案25:根据实施方案1至23中任一项所述的方法,其中所述盐选自碱金属盐、碱土金属盐、氯化物盐和铵盐。

[0140] 实施方案26:根据前述实施方案中任一项所述的方法,所述方法还包括在施用所述水性组合物之前将所述干燥的涂布基材暴露于光化辐射。

[0141] 实施方案27:根据前述实施方案中任一项所述的方法,其中所述固化通过UV辐射进行。

[0142] 实施方案28:一种水凝胶制品,所述水凝胶制品包括:

[0143] (i) 包含可提取原子的聚合物基材;和

[0144] (ii) 在所述聚合物基材上的水凝胶涂层,其中所述水凝胶涂层具有至少10重量%的水含量并共价结合到所述聚合物基材,并且其中所述水凝胶涂层来源于水性组合物,所述水性组合物包含:

[0145] (a) 亲水性单体,所述亲水性单体包括(甲基)丙烯酸胺、(甲基)丙烯酸酯、以及它们的组合;

[0146] (b) 至少2重量%的水溶胀性粘土;

[0147] (c) 水溶性I型光引发剂;和

[0148] (d) 酸或盐,

[0149] 其中水不溶性II型光引发剂定位在所述水凝胶涂层与所述聚合物基材之间的界面处。

[0150] 实施方案29:根据实施方案28所述的水凝胶制品,其中所述聚合物基材包括聚烯烃、聚氨酯、聚酰胺和聚酯中的至少一种。

[0151] 实施方案30:根据实施方案28至29中任一项所述的水凝胶制品,其中所述聚合物基材是柔性的。

[0152] 实施方案31:根据实施方案28至30中任一项所述的水凝胶制品,其中所述水不溶性II型光引发剂包括以下中的至少一种:二苯甲酮、咕吨酮、噻吨酮、米蚩酮、苝基和蒽醌。

[0153] 实施方案32:根据实施方案28至31中任一项所述的水凝胶制品,其中水性溶液包含至少20%固体。

[0154] 实施方案33:根据实施方案28至32中任一项所述的水凝胶制品,其中所述水凝胶涂层紧密接触所述聚合物基材。

[0155] 实施方案34:根据实施方案28至33中任一项所述的水凝胶制品,其中所述水溶性I型光引发剂为2-羟基-4'-(2-羟基乙氧基)-2-甲基苯丙酮。

[0156] 实施方案35:根据实施方案28至34中任一项所述的水凝胶制品,其中所述水性组合物基本上不含C1-C5醇。

[0157] 实施方案36:根据实施方案28至35中任一项所述的水凝胶制品,其中所述水性组合物基本上不含II型引发剂。

[0158] 实施方案37:根据实施方案28至36中任一项所述的水凝胶制品,其中所述水凝胶涂层具有大于5且小于9.5的pH。

[0159] 实施方案38:根据实施方案28至37中任一项所述的水凝胶制品,其中所述水凝胶涂层具有至少0.1mm的厚度。

[0160] 实施方案39:根据实施方案28至38中任一项所述的水凝胶制品,其中所述水性组合物还包含添加剂,所述添加剂选自聚乙二醇、聚乙二醇-共-聚氧化丙烯共聚物、部分水解的聚乙酸乙烯酯、聚乙烯吡咯烷酮、甘油或甘油衍生物、甲基纤维素或其它纤维素衍生物、聚噁唑啉和天然树胶中的至少一种。

[0161] 实施方案40:根据实施方案28至39中任一项所述的水凝胶制品,其中所述水性组

合物还包含抗微生物剂。

[0162] 实施方案41:根据实施方案28至37中任一项所述的水凝胶制品,其中所述水性组合物还包含交联剂。

[0163] 实施方案42:根据实施方案41所述的水凝胶制品,其中所述交联剂为亚甲基双丙烯酰胺。

[0164] 实施方案43:根据实施方案28至42中任一项所述的水凝胶制品,其中所述水溶胀性粘土选自锂皂石、合成锂蒙脱石和蒙脱土中的至少一种。

[0165] 实施方案44:根据实施方案28至43中任一项所述的水凝胶制品,其中所述水不溶性II型光引发剂在距所述聚合物基材的第一主表面50纳米内。

[0166] 实施例

[0167] 除非另外指明,否则在实施例和说明书的其余部分中的所有份数、百分数、比率等均按重量计,并且实施例中使用的的所有试剂均得自或购自普通化学品供应商,诸如例如密苏里州圣路易斯西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich Company, Saint Louis, Missouri),或者可以通过常规方法合成。

[0168] 本文使用这些缩写:g=克,mg=毫克,mm=毫米,cm=厘米,nm=纳米,mL=毫升,L=升,rpm=转数/分钟,min=分钟,°C=摄氏度,wt=重量,并且mW=毫瓦。

[0169] 材料:

[0170]	试剂	来源
	N,N-二甲基丙烯酰胺(DMA)	密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich Corporation, St. Louis, MO)
	亚甲基双丙烯酰胺(MBA)	密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich Corporation, St. Louis, MO)
	IRGACURE 2959 (1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙烷-1-酮)	新泽西州弗洛勒姆帕克的巴斯夫公司(BASF Corporation, Florham Park, NJ)
	锂皂石 XLG 粘土	德克萨斯州冈萨雷斯的南方粘土产品(Southern Clay Products, Gonzales, TX)
	柠檬酸	马萨诸塞州沃德希尔的阿法埃莎公司(Alfa Aesar, Ward Hill, MA)
	二苯甲酮	马萨诸塞州沃德希尔的阿法埃莎公司(Alfa Aesar, Ward Hill, MA)
	过硫酸铵	马萨诸塞州沃德希尔的阿法埃莎公司(Alfa Aesar, Ward Hill, MA)

[0171] 除非另有说明,否则所有水性组合物都用来自水净化系统(以商品名“Milli-Q”购自马萨诸塞州比尔里卡的EMD密理博公司(EMD Millipore, Billerica, MA))的18M $\Omega$ 水制备。

[0172] 使用配备有8157 BNC Ross Ultra pH/ATC三极电极(马萨诸塞州沃尔瑟姆的赛默科技公司(Thermo Scientific, Waltham, MA))的Orion 3 Star pH计测量pH。pH计使用遵循供应商提供的程序用校准标准物在pH 4、7和10下的三点校准(BDH, 阿拉伯联合酋长国迪拜(BDH, Dubai, UAE))来校准。

[0173] 水性组合物I

[0174] 玻璃广口瓶(0.95L)配备有顶置式搅拌器(VOS PC顶置式搅拌器,购自宾夕法尼亚州拉德诺的VWR国际公司(VWR International, Radnor, PA)),其具有60cm的半月形叶轮。将



广口瓶用水 (522mL) 填充, 并且将顶置式搅拌器设置为400rpm。缓慢地添加锂皂石XLG粘土 (18g), 并且将混合物搅拌30分钟。向所得澄清溶液充入含有溶解于N,N-二甲基丙烯酰胺 (62.4mL) 中的IRGACURE 2959 (300mg) 的溶液。接着添加亚甲基双丙烯酰胺 (3mL, 2重量%) 的水性溶液, 并且将反应搅拌30分钟。然后添加过硫酸铵 (6mL, 10重量%) 的水性溶液, 并且将反应搅拌5分钟。停止混合, 并且将所得水性组合物保持约60分钟, 以便构建制剂的粘度。水性组合物I的pH为9.1。

[0175] 实施例2和比较例2

[0176] 使用假想线将一侧上具有白色纸载体背衬 (130微米厚) (以名称“3M 9832F Film on White Paper Carrier”购自明尼苏达州圣保罗的3M公司 (3M Corporation, St. Paul, MN)) 的半透明聚氨酯膜 (20微米厚) 的片材 (24.1cm乘17.8cm) 分成两个12.05cm乘8.9cm的部分, 以限定第一部分和第二部分。使用#14Mayer棒, 用2mL的1重量%的二苯甲酮在己烷中的溶液涂布第一部分的聚氨酯膜表面。使用纸巾仔细收集并去除在涂布部分的边缘处积聚的任何过量溶液。通过环境条件下蒸发溶剂来干燥涂层。第二部分的聚氨酯膜表面未用二苯甲酮溶液涂布。然后使用凹口棒涂敷器 (2mm间隙设定) 将来自上述 (60mL) 的水性组合物I施用到聚氨酯膜的两个部分, 该凹口棒涂敷器还施用涂布有有机硅防粘涂层的澄清PET防粘衬垫作为覆盖片 (51微米厚, 得自特拉华州威尔明顿的杜邦帝人膜, 杜邦公司 (Dupont Teijin Films, Dupont Company, Wilmington, DE))。将覆盖片定位成使得有机硅防粘涂层面向水性组合物I。紫外 (UV) 光引发的接枝通过使用UV光台 (明尼苏达州奥克代尔的经典制造公司 (Classic Manufacturing, Inc., Oakdale, MN)) 将涂布的片材照射20分钟来进行。该光台配备有十六个40瓦, 350nm的黑光管 [Sylvania RG2 F40/350BL/ECO管 (117cm长)], 其中8个光管定位在片材上方的一排中, 并且8个管定位在片材下方的一排中。每排中的光管中心间隔5.1cm, 并且距片材的表面3.8cm定位。片材的第一部分 (其包含干燥的二苯甲酮涂层) 用作实施例2。第二部分 (不含有干燥的二苯甲酮涂层) 用作比较例2。

[0177] 实施例3和比较例3

[0178] 遵循如实施例2和比较例2中所报告的相同程序, 不同的是聚氨酯膜涂布有2重量%的二苯甲酮在己烷中的溶液, 而不是1重量%的二苯甲酮在己烷中的溶液。

[0179] 实施例4和比较例4

[0180] 遵循如实施例2和比较例2中所报告的相同程序, 不同的是聚氨酯膜涂布有5重量%的二苯甲酮在己烷中的溶液, 而不是1重量%的二苯甲酮在己烷中的溶液。

[0181] 实施例5和比较例5

[0182] 遵循如实施例2和比较例2中所报告的相同程序, 不同的是聚氨酯膜涂布有10重量%的二苯甲酮在己烷中的溶液, 而不是1重量%的二苯甲酮在己烷中的溶液。

[0183] 实施例6和比较例6

[0184] 遵循如实施例2和比较例2中所报告的相同程序, 不同的是聚氨酯膜涂布有1重量%的二苯甲酮在庚烷中的溶液, 而不是1重量%的二苯甲酮在己烷中的溶液。

[0185] 实施例7和比较例7

[0186] 遵循如实施例2和比较例2中所报告的相同程序, 不同的是聚氨酯膜涂布有1重量%的二苯甲酮在丙酮中的溶液, 而不是1重量%的二苯甲酮在己烷中的溶液。

[0187] 实施例8和比较例8

[0188] 遵循如实施例5和比较例5中所报告的相同程序,不同之处在于聚氨酯膜被透明PET膜(96.5微米厚)所替代。

[0189] 水性组合物II

[0190] 用水(426mL)填充配备有磁力搅拌棒的玻璃广口瓶(0.95L),并且以约550rpm搅拌。缓慢地添加锂皂石XLG粘土(15g),并且将混合物搅拌30分钟。向所得澄清溶液充入N,N-二甲基丙烯酰胺(50mL),随后充入亚甲基双丙烯酰胺的水性溶液(6.25mL,2重量%),并且搅拌直至溶液澄清。添加IRGACURE 2959(250mg),并且将反应搅拌10分钟。然后添加柠檬酸溶液(1.9mL,10重量%),并且将反应搅拌5分钟。停止混合,并且将所得水性组合物保持60分钟,以便构建制剂的粘度。水性组合物II的pH为8.5。

[0191] 实施例9

[0192] 使用#14Mayer棒,将一侧上具有白色纸载体背衬(130微米厚)(以名称“3M 9832F Film on White Paper Carrier”购自3M公司(3M Corporation))的半透明聚氨酯膜(20微米厚)的片材(30.5cm乘61cm)用3mL的1重量%的二苯甲酮在己烷中的溶液涂布在聚氨酯膜表面上。使用纸巾仔细收集并去除在涂布部分的边缘处积聚的任何过量溶液。通过在环境条件下蒸发溶剂来干燥涂层。然后使用凹口棒涂敷器(4mm间隙设定)将水性组合物II施用到聚氨酯,该凹口棒涂敷器还施用涂布有有机硅防粘涂层的澄清PET防粘衬垫作为覆盖片(51微米厚,得自杜邦帝人膜公司(Dupont Teijin Films))。将覆盖片定位成使得有机硅防粘涂层面向水凝胶组合物。紫外(UV)光引发的接枝通过使用UV光台(经典制造公司(Classic Manufacturing, Inc.))将涂布的片材照射20分钟来进行。该光台配备有十六个40瓦,350nm的黑光管[Sylvania RG2 F40/350BL/ECO管(117cm长)],其中8个光管定位在片材上方的一排中,并且8个管定位在片材下方的一排中。每排中的光管中心间隔5.1cm,并且距片材的表面3.8cm定位。

[0193] 实施例10

[0194] 遵循如实施例9中所报告的相同程序,不同的是使用具有6mm间隙设定而不是4mm间隙设定的凹口棒涂敷器来将水性组合物II施用到聚氨酯膜。

[0195] 剥离测试

[0196] 使用TA-XT Plus质构分析仪(马萨诸塞州汉密尔顿的质构技术公司(Texture Technologies Corporation, Hamilton, MA))对实施例2至5的水凝胶结合的聚氨酯膜进行剥离测试(T-剥离)。从每个片材切割测试样品(5.1cm长乘1.27cm宽),使得纵向方向距第一部分包括约2.55cm并且距第二部分包括约2.55cm。将纸背衬和PET覆盖片两者从样品中移除。对于每个样品,将第一部分的水凝胶粘附到聚氨酯膜,同时将第二部分的水凝胶非常差地粘附到聚氨酯膜,使得水凝胶涂层能够易于用手从聚氨酯膜分离。因此,将来自第二部分的水凝胶膜和水凝胶用作将第一部分附接到器械的引线。将来自第二部分的未附接水凝胶固定在器械的下夹持件中,并且将来自第二部分的对应聚氨酯膜部分固定在器械的上夹持件中。然后以50mm/分钟的分离速率将样品置于张力下。该构型允许测定样品的第一部分的剥离粘附力。每个实施例的测量力(g)和行进距离(mm)用指数软件(马萨诸塞州汉密尔顿的稳定微系统有限公司(Stable MicroSystems, Ltd., Hamilton, MA))记录。也使用完全取自实施例2的第二部分(即,比较例2)的5.1cm长乘1.27cm宽的样品进行相同的剥离测试。结果示于表1中。

[0197] 表1:T-剥离测试

		在指定的行进距离(mm)处测量的力(g)				
		5mm	10mm	20mm	30mm	40mm
[0198]	比较例 2	1.5g	0.5g	0.4g	2.0g	0g
	实施例 2	4.5g	15.1g	21.0g	28.5g	33.1g
	实施例 3	8.1g	24.9g	56.8g	85.5g	113.6g
	实施例 4	3.3g	15.2g	43.2g	69.4g	93.3g
	实施例 5	10.4g	23.2g	46.3g	68.8g	96.6g

[0199] 在不脱离本发明的范围和实质的情况下,本发明的可预知修改和更改对于本领域技术人员而言将显而易见。本发明不应受限于本申请中为了说明目的所示出的实施方案。