



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108137841 B

(45) 授权公告日 2021.07.06

(21) 申请号 201680056709.0

(22) 申请日 2016.09.26

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108137841 A

(43) 申请公布日 2018.06.08

(30) 优先权数据

62/234,784 2015.09.30 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2018.03.28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2016/053668 2016.09.26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02017/058698 EN 2017.04.06

(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

代理人 李勇 徐一琨

(51) Int.Cl.

C08J 7/04 (2020.01)

A61L 26/00 (2006.01)

A61L 15/60 (2006.01)

C09J 11/04 (2006.01)

C08J 3/075 (2006.01)

C08L 33/10 (2006.01)

C08L 33/26 (2006.01)

C08L 75/04 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 104936626 A, 2015.09.23

CN 101622019 A, 2010.01.06

US 2009/0291500 A1, 2009.11.26

审查员 吴林健

权利要求书1页 说明书15页

(54) 发明名称

粘结到聚合物基材的水凝胶组合物

(57) 摘要

本文公开了一种多层制品,其包括:a.包含可提取原子的聚合物基材;以及b.在其上的水凝胶涂层,其中所述水凝胶涂层具有至少10重量%的水含量并共价键合到所述聚合物基材,并且其中所述水凝胶涂层来源于具有小于9.5的pH的水性组合物,所述水性组合物包含:(a)选自(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯酰胺中的至少一种的亲水性单体;(b)至少0.1重量%的水溶胀性粘土;(c)第一引发剂,其中所述第一引发剂是水溶性的并且是I型光引发剂;以及(d)第二引发剂,其中所述引发剂是水溶性的并且是II型光引发剂;以及(e)酸。

1. 一种多层制品,所述多层制品包括:
  - (i) 包含可提取原子的聚合物基材;以及
  - (ii) 在其上的水凝胶涂层,其中所述水凝胶涂层具有至少10重量%的水含量并共价键合到所述聚合物基材,并且其中所述水凝胶涂层来源于具有小于9.5的pH的水性组合物,所述水性组合物包含:
    - (a) 选自(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯酰胺中的至少一种的亲水性单体;
    - (b) 至少0.1重量%的水溶胀性粘土;
    - (c) 第一引发剂,其中所述第一引发剂是水溶性的并且是I型光引发剂;以及
    - (d) 第二引发剂,其中所述第二引发剂是水溶性的并且是II型光引发剂;以及
    - (e) 酸。
2. 根据权利要求1所述的多层制品,其中所述聚合物基材包含聚氨酯、聚酰胺、聚酯和聚丙烯中的至少一种。
3. 根据权利要求1所述的多层制品,其中所述聚合物基材不含底漆。
4. 根据权利要求1所述的多层制品,其中所述第一引发剂是2-羟基-4'-(2-羟基乙氧基)-2-甲基苯丙酮,并且所述第二引发剂包括4-(3-磺基丙氧基)二苯甲酮、2-(3-磺基丙氧基)噻吨-9-酮、羧基二苯甲酮及其盐中的至少一种。
5. 根据权利要求1所述的多层制品,其中所述水性组合物包含相对于所述水性组合物的重量而言小于5%的醇。
6. 根据权利要求1所述的多层制品,其中所述水性组合物具有小于8的pH。
7. 根据权利要求1所述的多层制品,其中所述水凝胶涂层具有至少0.1mm的厚度。
8. 根据权利要求1所述的多层制品,其中所述水凝胶涂层还包含添加剂,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。
9. 根据权利要求1所述的多层制品,其中所述多层制品为伤口敷料。
10. 一种制造水凝胶涂布的制品的方法,所述方法包括:
  - (i) 提供具有小于9.5的pH的水性组合物,所述水性组合物包含:
    - (a) 选自(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯酰胺中的至少一种的亲水性单体;
    - (b) 至少0.1重量%的水溶胀性粘土;
    - (c) 第一引发剂,其中所述第一引发剂是水溶性的并且是I型光引发剂;
    - (d) 第二引发剂,其中所述第二引发剂是水溶性的并且是II型光引发剂;以及
    - (e) 酸;
  - (ii) 使所述水性组合物接触包含可提取原子的聚合物基材;以及
  - (iii) 固化所述水性组合物。

## 粘结到聚合物基材的水凝胶组合物

### 技术领域

[0001] 公开了粘结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适当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,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和水凝胶之间的网来紧固到背衬层,例如在美国专利公布2006/0148352 (Munro等)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,公开了一种多层制品,其包括:

[0008] (i) 包含可提取原子的聚合物基材;以及

[0009] (ii) 在其上的水凝胶涂层,其中所述水凝胶涂层具有至少10重量%的水含量并共价键合到所述聚合物基材,并且其中所述水凝胶涂层来源于具有小于9.5的pH的水性组合物,所述水性组合物包含:

[0010] (a) 选自(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯酰胺中的至少一种的亲水性单体;

[0011] (b) 至少0.1重量%的水溶胀性粘土;

[0012] (c) 第一引发剂,其中该第一引发剂是水溶性的并且是I型光引发剂;以及

[0013] (d) 第二引发剂,其中该引发剂是水溶性的并且是II型光引发剂;以及

[0014] (e) 酸。

[0015] 在另一个实施方案中,描述了一种制造水凝胶涂布的制品的方法,该方法包括:

[0016] (i) 提供具有小于9.5的pH的水性组合物,该水性组合物包含:

[0017] (a) 选自(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯酰胺中的至少一种的亲水性单体;

[0018] (b) 至少0.1重量%的水溶胀性粘土;

- [0019] (c) 第一引发剂,其中该引发剂是水溶性的并且是I型光引发剂;
- [0020] (d) 第二引发剂,其中该引发剂是水溶性的并且是II型光引发剂;以及
- [0021] (e) 酸;
- [0022] (ii) 使水性组合物接触包含可提取原子的聚合物基材;以及
- [0023] (iii) 固化水性组合物。
- [0024] 以上发明内容并非旨在描述每个实施方案。在以下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

- [0025] 如本文所用,术语
- [0026] “一个”,“一种”、“该”和“所述”可互换使用并指一个或多个;并且
- [0027] “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)和(A或B);
- [0028] “互聚”是指使单体聚合在一起以形成聚合物主链;
- [0029] “(甲基)丙烯酸酯”是指含有丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯结构或它们的组合的化合物;
- [0030] “(甲基)丙烯酰胺”是指含有丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺结构或它们的组合的化合物;并且
- [0031] “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。
- [0032] 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值(例如,1至10包括1.4、1.9、2.33、5.75、9.98等)。
- [0033] 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)。
- [0034] 水凝胶
- [0035] 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,链之间的共价键合或链之间的非共价相互作用(H-键合、静电、范德华力))所施加的将聚合物链保持在一起的限制。
- [0036] 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。
- [0037] 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。
- [0038] 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。

[0039] 示例性聚合物基材包括聚酰胺如尼龙、聚酯如聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、聚烯烃如聚丙烯、以及聚氨酯。

[0040] 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。水凝胶涂层来源于包含亲水性单体、水溶胀性粘土和两种不同的水溶性光引发剂的水性组合物。如本文将讨论并显示的,已经发现,通过减低水性组合物的pH值,可以实现水凝胶涂层到聚合物基材上的耐久附接。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。

[0041] 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性或亲水性的指数。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德尔蒂纳等人,高分子,29,4486-4489 (1996) (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-羟乙基酯、丙烯酸3-羟丙基酯、甲基丙烯酸2-羟乙基酯(例如,LI为1)和甲基丙烯酸3-羟丙基酯(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);以及乙烯基烷基吡内酯,诸如乙烯基二甲基吡内酯(例如,LI为15)。

[0042] 亲水性单体是本领域已知的并且包括乙烯基单体如(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酰胺。

[0043] 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。

[0044] 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'-甲基高哌啶和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。

[0045] 其它可用的水溶性单体包括乙烯基酰胺,诸如N-乙烯基乙酰胺、N-乙烯基甲酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮和乙烯基吡啶。

[0046] 在一个实施方案中,乙烯基单体被酸或离子基团(其可以是例如酸基或叔铵基的盐)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。

[0047] 常规交联剂(即,将聚合物链共价键合在一起的化合物)适合用于提供必要的机械稳定性并任选地控制水凝胶的粘合性质。所需的交联剂的量对于本领域技术人员来说将是显而易见的,诸如总聚合反应混合物的约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、三丙烯酸酯、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。在一个实施方案中,组合物基本上不含(即,小于0.001重量%或甚至0.01重量%)本领域已知的常规交联剂,并且例如公开在Haraguchi等人,大分子,第36卷(2003)第5732-5741页(Haraguchi et al. in *Macromolecules* v.36 (2003) p.5732-5741)中。

[0048] 本发明中的亲水性单体在聚合时优选与水溶胀性粘土相互作用。优选地,一些亲水性单体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、硅烷醇基和环氧基团。

[0049] 本发明中使用的亲水性聚合物可以具有特定的功能,使得例如其亲水性质或疏水性质的聚合物特性由于诸如通过LCST(较低临界溶解温度)的小温度变化而显著改变。

[0050] 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性能。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 $[\text{Na}^{+.07}[(\text{Si}_3\text{Mg}_{5.5}\text{Li}_{0.3})\text{O}_{20}(\text{OH})_4]^{-.07}]$ 、montmorillonite和合成云母。

[0051] 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0.1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,在水性组合物中水溶胀性粘土的量为至少0.3重量%、0.5重量%或甚至1重量%;且为至多10重量%、15重量%或甚至20重量%。

[0052] 本公开的水性组合物包含至少两种不同的引发剂:第一引发剂,其为I型光引发剂;和第二引发剂,其为II型光引发剂。

[0053] 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)化合物中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。

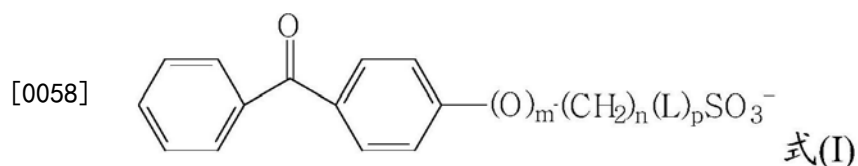
[0054] I型和II型光引发剂是本领域已知的。然而,这些光引发剂可能不具有足以用于本公开的水凝胶组合物中的水中溶解度。为了改善光引发剂的溶解度,如本领域已知,光引发剂可以用(更)亲水性基团衍生,可以调节抗衡离子以改善化合物的水中溶解度,和/或可以

使用共溶剂以助于光引发剂溶解于水性组合物中。

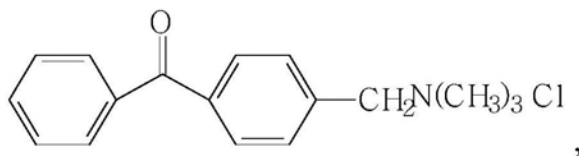
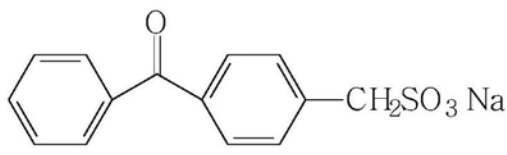
[0055] I型光引发剂的示例是苯偶姻衍生物、羟甲基苯偶姻和4-苯甲酰基-1,3-二氧戊环衍生物、苯偶酰缩酮、 $\alpha, \alpha$ -二烷氧基苯乙酮、 $\alpha$ -羟基烷基苯基酮、 $\alpha$ -氨基烷基苯基酮、酰基氧化膦、双酰基氧化膦、酰基硫化膦、卤代苯乙酮衍生物等等。示例性的水溶性I型光引发剂包括：4-[2-(4-吗啉代)苯甲酰基-2-二甲基氨基]-丁基苯磺酸盐和苯基-2,4,6-三甲基-苯甲酰基亚膦酸盐。合适的盐包括例如钠和锂阳离子。合适的水溶性I型光引发剂的商业示例可从德国路德维希港的巴斯夫公司(BASF SE, Ludwigshafen, Germany)以商品名：“IRGACURE 2959”(2-羟基-4'-(2-羟基乙氧基)-2-甲基苯丙酮)购得。

[0056] II型光引发剂的示例为改性的二苯甲酮、苯偶酰和噻吨酮。

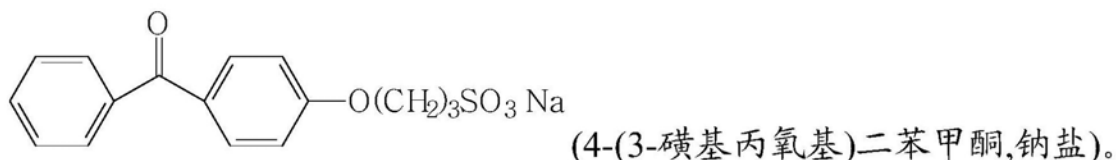
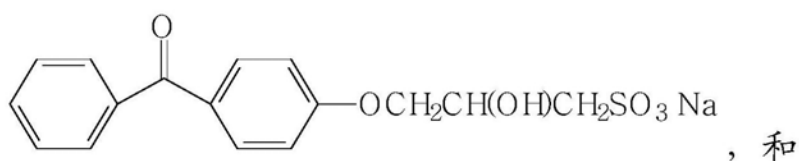
[0057] 示例性的II型光引发剂包括以下结构的那些：



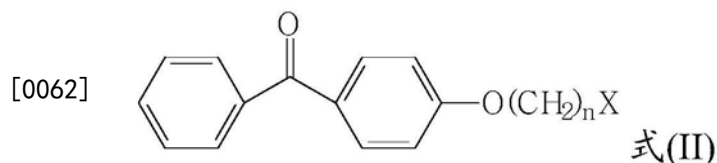
[0059] 其中m为0或1;n为1、2、3或4;p为0或1;并且L是包含1至4个碳且具有羟基基团的亚烷基基团。在一个实施方案中,L为 $-CH(OH)CH_2-$ 。式(I)的示例性光引发剂包括：



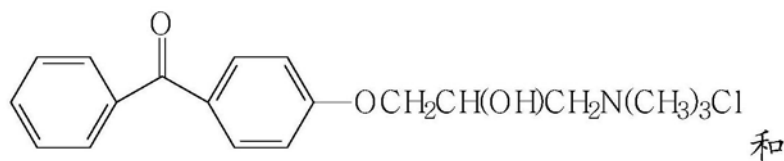
[0060]



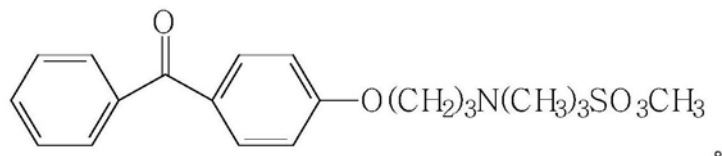
[0061] II型光引发剂的示例包括以下结构的那些：



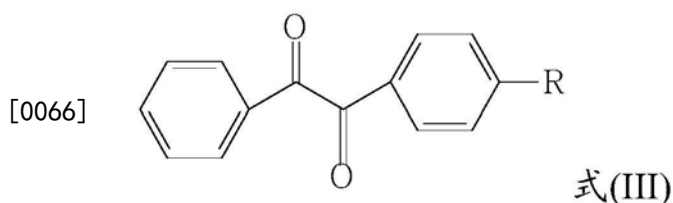
[0063] 其中n为1、2、3或4;并且X选自  $-N(CH_3)_3SO_3CH_3$ 、 $-CH(OH)-(CH_2)_p-N(CH_3)_3Cl$ , 其中p为1、2、3或4。式(II)的示例性光引发剂包括:



[0064]

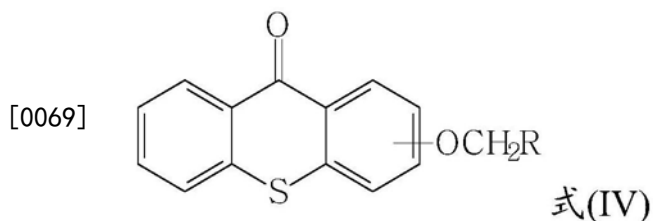


[0065] II型光引发剂的示例包括以下结构的那些:



[0067] 其中R是包含1、2、3或4个碳原子的-烷基磺酸盐(例如,  $CH_2SO_3Na$ )或包含3、4、5、6或甚至7个碳原子的叔胺盐(例如,  $-CH_2N(CH_3)_3Cl$ )。

[0068] II型光引发剂的示例包括以下结构的那些:



[0070] 其中R包含羧酸或叔胺及其盐。示例性R基团包括  $-COOH$  或  $-CH(OH)CH_2N(CH_3)_3Cl$ 。

[0071] 示例性的水溶性II型光引发剂包括: 4-(3-磺基丙氧基)二苯甲酮和2-(3-磺基丙氧基)噻吨-9-酮, 以及2-、3-和4-羧基二苯甲酮。

[0072] 在本公开中, 该至少一种I型光引发剂和该至少一种II型光引发剂都是水溶性的, 这意味着在环境条件(例如,  $23^\circ C$ )下, 光引发剂在水中的溶解度为至少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%。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产生自由基。

[0073] 已经发现, 需要I型光引发剂和II型光引发剂两者来产生水凝胶到本公开的聚合物基材上的耐久附接。

[0074] 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%; 且至多1重量%、2重量%、4重量%或甚至5重量%的第一引发剂, I型。

[0075] 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%、0.2重量%或甚至0.5重量%; 且至多1重量%、2重量%、4重量%或甚至5重量%的第二引发剂, II型。



[0076] 通常, I型光引发剂: II型光引发剂的重量比在10:1和1:10之间, 优选在5:1和1:5之间。

[0077] 已经发现, 通过调节水性组合物的pH值, 可以实现在聚合物基材上的耐久水凝胶涂层。在一个实施方案中, 采用的粘土、单体(或其中的杂质)和/或添加剂(或其中的杂质)的添加可以增加涂料组合物的pH值。例如, 如实施例部分中所示, 添加锂皂石粘土似乎增加了涂料组合物的pH值。如在本公开的实施例中可以看出, 当涂料组合物的pH小于9.5、9、8、7、6或甚至5时, 实现了水凝胶与聚合物基材的耐久附接。因此, 将酸添加到涂料组合物中以将pH调节到较低的pH(即, 酸性更强)条件以改善水凝胶到聚合物基材上的键合。

[0078] 用于调节涂料组合物的pH的酸包括本领域已知的酸。示例性酸包括: 盐酸、高氯酸、硫酸、硝酸、氯酸、磷酸、乙酸、柠檬酸、丙烯酸、丁酸等。使用的酸的量将根据酸的强度(例如, pKa)、组合物的缓冲能力和在添加酸之前水凝胶涂料组合物的pH而变化。例如, 强酸(例如, 在水溶液中完全解离的酸)可能需要以少量使用, 而较弱的酸将需要较大的量来实现相同的pH值。例如, 如果组合物具有高缓冲能力, 则将需要更大量的酸来改变pH。

[0079] 本发明的水性组合物可以包含一种或多种另外成分, 这些成分可以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。

[0080] 此类另外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, 另外的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。

[0081] 在一个实施方案中, 可以添加另外的聚合物。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(甲基乙烯基醚马来酸酐))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。

[0082] 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中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, 例如抗例如金黄色葡萄球菌(*Staphylococcus aureus*)和铜绿假单胞菌(*Pseudomonas aeruginosa*)的有机体的活性物质。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。

[0083] 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。

[0084] 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。

[0085] 在一个实施方案中,添加一种或多种增塑剂,优选一种或多种有机增塑剂。当存在时,该一种或多种有机增塑剂可以适当地包含单独或组合的下列的任何有机增塑剂: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(例如,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%。

[0086] 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,从而有助于加工。该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。

[0087] 可以包含一种或多种另外的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相对应或者不与其相对应,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)。

[0088] 除了水之外,在一个实施方案中,可以使用水混溶性有机溶剂。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可以任选地在水溶胀性粘土可以在其中均匀分散的范围内选择。

[0089] 在一个实施方案中,水性组合物基本上不含水混溶性溶剂,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。

[0090] 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

和任何另外的组分可以一起添加。

[0091] 水凝胶可以在聚合物基材上原位形成。可以将另外的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。

[0092] 含有一种或多种单体且优选交联剂、水、光引发剂和任选的其它另外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。它可以合适地包括背衬层或剥离层以及在最终敷料中的任何期望的片材支撑构件,该片材支撑构件可以插置在剥离层和水凝胶组合物之间,或者嵌入水凝胶组合物中。以这种方式,水性组合物可以在剥离层上原位聚合,优选使最终敷料的全部或基本上全部的其它组分保持在适当的位置。

[0093] 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。

[0094] 在一个实施方案中,可以在与水性组合物接触之前清洁或处理聚合物基材。此类方法在本领域中是已知的,并且包括:溶剂清洁、等离子处理、电晕处理等。

[0095] 在本公开中,聚合物基材基本上不含底漆层。如本文所公开,底漆是施用于基材上以增加水凝胶与基材的粘合性的液体或固体的物质。此类底漆包括:接合层或粘合剂层。

[0096] 本公开的涂料组合物可以使用包括例如可见光或UV的光化辐射固化。其中,从装置简单性和操作便利性的观点出发,优选紫外线。紫外线的照射强度优选为 $1\text{mW}/\text{cm}^2$ 至 $500\text{mW}/\text{cm}^2$ ,且照射时间通常为0.1秒至2000秒。

[0097] 可以采用任何紫外光源作为辐射源,例如高压或低压汞灯、冷阴极管、黑光、紫外线LED、紫外线激光器和闪光灯,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300-400nm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。

[0098] 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至至多 $1\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 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或甚至0.5mm至至多2mm、3mm或甚至10mm的范围内。

[0099] 在聚合完成之后,产物优选以常规方式灭菌。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,或者可以将顶部剥离层施用到复合材料以便储存和运输复合材料。

[0100] 在一个实施方案中,本公开的多层制品是透明的。

[0101] 由所得水凝胶吸收的水含量可以随所用单体如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。例如(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时提供离子特性,并有助于吸收大量的水。

[0102] 水凝胶片材可以是多层复合材料的一部分,包括另外的层,例如另外的水凝胶和/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。

[0103] 根据需要,水凝胶组合物和其它片材组分可以优选设置有剥离层(例如,不粘纸或塑料,诸如硅化纸或塑料)以在使用前保护片材的一个或两个主面。

[0104] 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。

[0105] 本公开的示例性实施方案和示例性实施方案的组的非限制性列表在下文公开。

[0106] 实施方案1:一种多层制品,其包括:

[0107] (i) 包含可提取原子的聚合物基材;以及

[0108] (ii) 在其上的水凝胶涂层,其中该水凝胶涂层具有至少10重量%的水含量并共价键合到该聚合物基材,并且其中该水凝胶涂层来源于具有小于9.5的pH的水性组合物,该水性组合物包含:

[0109] (a) 选自(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯酰胺中的至少一种的亲水性单体;

[0110] (b) 至少0.1重量%的水溶胀性粘土;

[0111] (c) 第一引发剂,其中该第一引发剂是水溶性的并且是I型光引发剂;以及

[0112] (d) 第二引发剂,其中该引发剂是水溶性的并且是II型光引发剂;

[0113] 以及

[0114] (e) 酸。

[0115] 实施方案2:根据实施方案1所述的多层制品,其中聚合物基材包含聚氨酯、聚酰胺、聚酯和聚丙烯中的至少一种。

[0116] 实施方案3:根据前述实施方案中任一项所述的多层制品,其中聚合物基材基本上不含底漆。

[0117] 实施方案4:根据前述实施方案中任一项所述的多层制品,其中第一引发剂选自2-羟基-4'-(2-羟基乙氧基)-2-甲基苯丙酮中的至少一种。

[0118] 实施方案5:前述实施方案中任一项所述的多层制品,其中第二引发剂包括4-(3-磺基丙氧基)二苯甲酮、2-(3-磺基丙氧基)噻吨-9-酮、羧基二苯甲酮及其盐中的至少一种。

[0119] 实施方案6:根据前述实施方案中任一项所述的多层制品,其中水性聚合物基本上不含醇。

[0120] 实施方案7:根据前述实施方案中任一项所述的多层制品,其中水性聚合物包含0.5重量%至20重量%的水溶胀性粘土。

[0121] 实施方案8:根据前述实施方案中任一项所述的多层制品,其中水性聚合物包含0.001重量%至5重量%的第一引发剂。

[0122] 实施方案9:根据前述实施方案中任一项所述的多层制品,其中水性聚合物包含0.01重量%至5重量%的第二引发剂。

[0123] 实施方案10:根据前述实施方案中任一项所述的多层制品,其中水性聚合物具有小于8的pH。

[0124] 实施方案11:根据前述实施方案中任一项所述的多层制品,其中水凝胶涂层具有至少0.1mm的厚度。

[0125] 实施方案12:根据前述实施方案中任一项所述的多层制品,其中水溶胀性粘土选

自锂皂石、合成锂蒙脱石和蒙脱土中的至少一种。

[0126] 实施方案13:根据前述实施方案中任一项所述的多层制品,其中水凝胶涂层还包含添加剂,该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。

[0127] 实施方案14:根据前述实施方案中任一项所述的多层制品,其中水凝胶涂层还包含抗微生物剂。

[0128] 实施方案15:根据前述实施方案中任一项所述的多层制品,其中该多层制品为伤口敷料。

[0129] 实施方案16:一种制造水凝胶涂布的制品的方法,该方法包括:

[0130] (i) 提供具有小于9.5的pH的水性组合物,该水性组合物包含:

[0131] (a) 选自(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯酰胺中的至少一种的亲水性单体;

[0132] (b) 至少0.1重量/重量%的水溶胀性粘土;

[0133] (c) 第一引发剂,其中该引发剂是水溶性的并且是I型光引发剂;

[0134] (d) 第二引发剂,其中该引发剂是水溶性的并且是II型光引发剂;以及

[0135] (e) 酸;

[0136] (ii) 使水性组合物接触包含可提取原子的聚合物基材;以及

[0137] (iii) 固化水性组合物。

[0138] 实施方案17:根据实施方案16所述的方法,其中该固化是通过紫外线辐射的。

[0139] 实施例

[0140] 除非另外指明,否则在这些实施例和说明书的其余部分中的所有份数、百分比、比率等均按重量计,并且实施例中使用的所有试剂均得自(或可得自)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。

[0141] 在本文中使用的这些缩写:g=克,rpm=每分钟转数,min=分钟,°C=摄氏度,wt=重量,且mW=毫瓦。

[0142] 材料:

[0143] 试剂级N,N-二甲基丙烯酰胺(DMA)和超纯亚甲基双丙烯酰胺(MBA)购自西格玛奥德里奇公司(密苏里州圣路易斯)(Sigma-Aldrich(St.Louis,MO))。以商品名“CIBA IRGACURE 2959”购得的光引发剂1,1-[4-(2-羟基乙氧基)-苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙烷-1-酮购自新泽西州弗洛厄姆帕尔克的巴斯夫公司(BASF(Florham Park,NJ))。盐和固体酸购自马萨诸塞州沃德希尔的阿法埃莎公司(Alfa Aesar(Ward Hill,MA))。4-(3-磺基丙氧基)二苯甲酮钠盐(BzS)基本上如日本专利47040913(帝人株式会社(Teijin Ltd))中所述制备。所有的锂皂石粘土材料都从洛克伍德添加剂公司(德克萨斯州冈萨雷斯的BYK助剂有限公司(Rockwood Additives(BYK Additives Inc,Gonzales,TX))获得。除非另有说明,否则所有水性组合物都用得自水净化系统(以商品名“Milli-Q”从马萨诸塞州比尔里卡的EMD米利波尔公司(EMD Millipore,Billerica,MA)购得)的18M $\Omega$ 水制备。用以下重量%的水制备原液溶液:2%MBA、5%BzS、10%柠檬酸三钾(tripotassium citrate)(柠檬酸三钾(K<sub>3</sub>Citrate))、10%柠檬酸、10%乙酸和10%氯化钠(NaCl)。1N HCl使用得自宾夕法尼亚州

中心谷的杰帝贝柯公司(J.T.Baker (Center Valley,PA))的HCl。

[0144] 测试:

[0145] pH:使用配备有8157BNC 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 3Star pH计测量pH。pH计使用遵循供应商提供的程序和校准标准物在pH 4、7和10下的3点校准(BDH,阿拉伯联合酋长国迪拜(BDH,Dubai,UAE))来校准。

[0146] 定性粘合:如下确定固化的水凝胶层与聚氨酯基材的粘合:测试1:将固化的多层制品倒转,使得固化的水凝胶面朝下,而聚氨酯基材面朝上。如果水凝胶从聚氨酯基材上分离,则给出“3”等级。测试2:如果多层制品通过了测试1,则将固化的多层制品上的水凝胶涂层在测试者的拇指和食指之间压缩。如果水凝胶涂层从聚氨酯基材分离,则给出“2”等级。如果多层制品通过了两个测试,则给出“1”等级。

[0147] 实施例1至8的制备:在125mL玻璃广口瓶中装入水,并配备聚四氟乙烯涂布的搅拌棒。在用磁力搅拌板以450rpm搅拌的同时,添加锂皂石XLG粘土。使组合物混合15分钟,此时它变得澄清透明。接着,在搅拌DMA的同时,添加光引发剂1,2%MBA溶液的等分试样,和5%BzS溶液的等分试样。在另外搅拌15分钟之后,向组合物中添加酸(柠檬酸、乙酸、HCl或丙烯酸)。将该组合物另外混合5分钟,然后测量涂料组合物的pH。对于实施例1至8(Ex.1-Ex.8),以克为单位所用的量列于下表1中。

[0148] 将涂料组合物以1.5mm的厚度涂布到聚氨酯膜(以商品名“3M POLYURETHANE TAPE 9832F ON WHITE CARRIER”0.8密耳(20 $\mu$ m)从明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Co., St.Paul,MN)购得)上,且将涂布有有机硅剥离涂层的聚对苯二甲酸乙二醇酯剥离衬垫置于涂料组合物之上,其中有机硅剥离涂层面朝涂层组合物。然后使用40瓦特的西凡尼亚黑光(Sylvania black lights)(350nm)使该构造(即,聚氨酯/涂料组合物/PET剥离衬垫)暴露于穿过PET剥离衬垫的紫外光20分钟,使得辐照度为4mW/cm<sup>2</sup>,然后除去PET剥离衬垫,在聚氨酯基材上产生水凝胶涂层。

[0149] 表1

组分	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8
水	81.8	83.1	82.7	83.0	83.3	43.595	37.595	50.17
XLG 粘土	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	1.8	1.8	1.8
DMA	9.95	9.95	9.95	9.95	9.95	12.0	18.0	6.0
光引发剂 1	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.030	0.030	0.030
2% MBA	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	0.750	0.750	0.75
5% BzS	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	1.20	1.20	1.20
10%柠檬酸	1.997	-	-	-	-	-	-	-
10% 乙酸	-	0.608	-	-	-	-	-	-
1N HCl	-	-	1.042	0.751	0.501	0.625	0.625	-
丙烯酸	-	-	-	-	-	-	-	0.05

[0151] 实施例9至14的制备:向125mL玻璃广口瓶中装入水,并配备聚四氟乙烯涂布的搅拌棒。在用磁力搅拌板以450rpm搅拌的同时,添加1.80g的锂皂石XLG粘土。使组合物混合15分钟,此时它变得澄清透明。接着,在搅拌的同时,添加6.0g的DMA、0.03g的光引发剂1、

0.750g的2%MBA溶液、5%BzS溶液的等分试样和甘油(如果提到的话)。在另外搅拌15分钟之后,向组合物中添加1N HCl的等分试样。将该组合物另外混合5分钟,然后测量pH。对于实施例9至14(Ex.9-Ex.14),以克为单位所用的量列于下表2中。

[0152] 将涂料组合物以1.5mm的厚度涂布到聚氨酯膜(以商品名“3M POLYURETHANE TAPE 9832F ON WHITE CARRIER”0.8密耳(20 $\mu$ m)从明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Co., St.Paul,MN)购得)上,且将涂布有有机硅剥离涂层的聚对苯二甲酸乙二醇酯剥离衬垫置于涂料组合物之上,其中有机硅剥离涂层面朝涂层组合物。然后使用40瓦特的西凡尼亚黑光(Sylvania black lights)(350nm)使该构造(即,聚氨酯/涂料组合物/PET剥离衬垫)暴露于穿过PET剥离衬垫的紫外光20分钟,使得辐照度为4mW/cm<sup>2</sup>,然后除去PET剥离衬垫,在聚氨酯基材上产生水凝胶涂层。

[0153] 表2

[0154]	组分	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14
	水	43.595	37.595	31.595	50.19	50.49	50.67
	5% BzS	1.20	1.20	1.20	0.60	0.30	0.12
	1N HCl	0.625	0.625	0.625	0.625	0.625	0.625
	甘油	6.0	12.0	18.0	-	-	-

[0155] 比较例的制备:向125mL玻璃广口瓶中装入水,并配备聚四氟乙烯涂布的搅拌棒。在用磁力搅拌板以450rpm搅拌的同时,添加锂皂石XLG粘土。使组合物混合15分钟,此时它变得澄清透明。接着,在搅拌的同时,添加DMA、光引发剂1(如果提到的话)、2%MBA溶液的等分试样和5%BzS溶液的等分试样(如果提到的话)。在另外搅拌15分钟之后,向组合物中添加酸或盐溶液(柠檬酸三钾、柠檬酸、乙酸、HCl或NaCl)。然后,将该组合物另外混合5分钟,然后测量pH。对于比较例1至6(CE 1至CE 6),所用的量列于下表3中。

[0156] 将涂料组合物以1.5mm的厚度涂布到聚氨酯膜(以商品名“3M POLYURETHANE TAPE 9832F ON WHITE CARRIER”0.8密耳(20 $\mu$ m)从明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Co., St.Paul,MN)购得)上,且将涂布有有机硅剥离涂层的聚对苯二甲酸乙二醇酯剥离衬垫置于涂料组合物之上,其中有机硅剥离涂层面朝涂层组合物。然后使用40瓦特的西凡尼亚黑光(Sylvania black lights)(350nm)使该构造(即,聚氨酯/涂料组合物/PET剥离衬垫)暴露于穿过PET剥离衬垫的紫外光20分钟,使得辐照度为4mW/cm<sup>2</sup>,然后除去PET剥离衬垫,在聚氨酯基材上产生水凝胶涂层。

[0157] 表3

[0158]

材料	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6
水	80.4	85.0	83.6	83.0	49.6	83.7
XLG 粘土	3	3	3	3	1.8	3.0
DMA	9.95	9.95	9.95	9.95	6	9.95
2% MBA	1.25	1.25	1.25	1.25	0.75	0.050
光引发剂 1	0.05	0.05	0.05	0.05	-	1.25
5% BzS	2.0	-	2.0	2.0	1.2	2.00
10%柠檬酸三钾	3.37	-	-	-	-	-
10% 乙酸	-	-	-	-	-	0.100
1N HCl	-	1.042	-	-	0.625	-
10% NaCl	-	-	-	0.608	-	-

[0159] 表4中示出使用的酸或盐(如果有的话)、使用的II型引发剂(BzS)的量、固化前水凝胶涂料组合物的pH以及对于基材上的固化水凝胶观察到的相对粘附力的汇总。

[0160] 表4

[0161]

样品	使用的酸或盐	重量% BzS	pH	定量粘合
1	柠檬酸	0.1	5.85	1
2	乙酸	0.1	7.52	1
3	HCl	0.1	7.18	1
4	HCl	0.1	8.34	1
5	HCl	0.1	9.04	2
6	HCl	0.1	7.19	1
7	HCl	0.1	7.21	1
8	丙烯酸	0.1	6.33	1
9	HCl	0.1	7.05	1
10	HCl	0.1	6.91	2
11	HCl	0.1	6.88	2
12	HCl	0.05	7.03	1
13	HCl	0.025	7.08	2
14	HCl	0.01	7.10	2
比较例 1	柠檬酸三钾	0.1	10.16	3
比较例 2	HCl	-	7.50	3

[0162]

比较例 3	-	0.1	10.23	3
比较例 4	NaCl	0.1	10.16	3
比较例 5*	HCl	0.1	7.17	3
比较例 6	HCl	0.1	10.09	3

[0163] \*不使用光引发剂1。

[0164] 比较例7

[0165] 向水中添加各种量的锂皂石XLG粘土并搅拌。在30分钟之后确定所得混合物的pH。结果示于下表5中。

[0166] 表5

[0167]

样品	水 (g)	粘土 (g)	% 粘土	pH
A	59.94	0.06	0.10%	9.94



B	59.7	0.3	0.5%	10.18
C	59.4	0.6	1%	10.18
D	58.8	1.2	2%	10.13
E	58.2	1.8	3%	10.12
F	57.6	2.4	4%	10.14

[0168] 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来说将显而易见。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。