



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103131315 A

(43) 申请公布日 2013.06.05

(21) 申请号 201310052978.8

A61L 29/08(2006.01)

(22) 申请日 2007.07.25

(30) 优先权数据

PA200601013 2006.07.25 DK

PCT/DK2006/000715 2006.12.15 DK

60/832,945 2006.07.25 US

(62) 分案原申请数据

200780027919.8 2007.07.25

(71) 申请人 科洛普拉斯特公司

地址 丹麦胡姆勒拜克

(72) 发明人 N·J·马德森 E·特里尔

B·R·尼尔森 C·赫耶

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 贾成功

(51) Int. Cl.

C09D 175/04(2006.01)

C09D 171/02(2006.01)

权利要求书1页 说明书58页 附图3页

(54) 发明名称

涂料组合物

(57) 摘要

本发明涉及涂料组合物。该组合物为包含热塑性基质聚合物、亲水性聚合物和一种或多种光引发剂的涂料组合物，它例如与该热塑性基质聚合物的分子和/或该亲水性聚合物的分子共价连接。用UV或可见光辐射该涂料组合物以使所述涂料组合物共价交联。

1. 涂料组合物,包含热塑性基质聚合物、亲水性聚合物和一种或多种光引发剂,其中所述一种或多种光引发剂部分与聚合物共价连接。
2. 根据权利要求 1 的组合物,其中所述一种或多种光引发剂部分与所述热塑性基质聚合物的分子和 / 或所述亲水性聚合物的分子共价连接。
3. 根据权利要求 1 和 2 的任一项所述的涂料组合物,其中该一种或多种光引发剂部分与选自聚氨酯、聚乙二醇、聚(乳酸)、胶原、尼龙、乙烯基聚合物和多糖的聚合物共价连接。
4. 根据上述权利要求的任一项的涂料组合物,其中该涂料组合物不包含(甲基)丙烯酸类单体。
5. 根据上述权利要求的任一项的涂料组合物,其中该热塑性基质聚合物选自亲水性聚氨酯聚合物和两亲性嵌段共聚物。
6. 根据上述权利要求的任一项的涂料组合物,其中该亲水性聚合物是聚(氧化乙烯)。

涂料组合物

[0001] 本申请为申请号为 200780027919.8、申请日为 2007 年 7 月 25 日、发明名称为“热塑性涂料的光固化”的中国专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及利用挤出、注射模塑或粉末涂覆制备医疗器械元件的方法。本发明进一步涉及包含此种挤出、注射模塑或粉末涂覆的医疗器械元件的医疗器械。该医疗器械元件的特征在于预制成形制品或热塑性基材聚合物,该预制成形制品或热塑性基材聚合物在其上具有热塑性基质聚合物和亲水性聚合物的共价交联涂料组合物的层。

背景技术

[0003] 许多医疗器械要求润滑的表面。在医疗领域中,简单器械例如导液管、导线等必须插入体腔或插穿皮肤并稍后撤回。病人治疗通常包括导管插入程序或营养品输送系统,它们的大部分涉及侵入性技术。在所有这样的情况下,在整个程序的插入和撤回阶段中稳定的有效润滑大大地有助于病人舒适。

[0004] US5,084,315 公开了成形制品的制备方法,例如通过共挤出,使用包括 PEO 的组合物和聚氨酯,该成形制品没有共价交联。该制品的表面据说当与水接触时是光滑的。

[0005] US5,061,424 公开了成形制品的制备方法,例如通过共挤出,使用包括 PVP 的组合物和聚氨酯,该成形制品没有共价交联。该制品的表面据说当与水接触时是光滑的。

[0006] US6,447,835 公开了制备用于医疗器械的涂料的中空聚合物管形构件的方法,通过与涂料一起共挤出管。该涂料可以包含丙烯酸类单体,该丙烯酸类单体可以在挤出之后反应而形成交联的丙烯酸类聚合物网络。

发明内容

[0007] 虽然 US5,084,315 和 US5,061,424 的成形制品在减小摩擦方面可能具有某些所期望的和对于一些应用而言令人满意的性能,但是本发明人已经发现(参见参考实施例 1-3)将某些医疗器械,例如导液管和导线所要求的异常低的摩擦与涂层的足够内聚和涂层对基材的足够粘附结合是不可能的。因此,本发明人发现开发在简单、异常低的摩擦、优异的内聚和优异的粘附方面提供优点的医疗器械的制备方法是必要的。

[0008] 因此,本发明通过提供医疗器械的制备方法而提供上述问题的解决方案,参见权利要求 1 所限定的方法,该医疗器械在简单、异常低的摩擦、优异的内聚和优异的粘附方面提供优点,和新型医疗器械,参见权利要求 12、13 和 14。

[0009] 附图简述

[0010] 图 1 示出了预制管、热塑性基材聚合物的层和共价交联涂料组合物(参见实施例 6)的医疗器械(例如导液管的管)。

[0011] 图 2 显示了在溶胀之后由于不充分的光固化(参见实施例 6)与该管的脱层。

[0012] 图 3 显示了由于合适的光固化(参见实施例 6)与该管粘结的溶胀层。

[0013] 图 4 显示了 PVP 涂料组合物(参见参考实施例 2)的未交联的崩解。a) 12.5× 缩放 ;b) 40× 缩放。

[0014] 图 5 显示了在热压层合到 Estane58212 上之后不同共混物的粘附性能。■ - 符号表示当在水中溶胀时崩解的共混物 ;吸水率高但是凝胶强度过低。● - 符号表示完全的脱层,并且层与基材的分离发生。▼ - 符号指示与基材的良好粘附,层之间没有或非常少水泡。对于区域 I 和 I I 的细节和解释,参见参考实施例 3。

[0015] 图 6 显示了配混物 / 组合物 A、B 和 C 的挤出层各自在 Estane58212 聚氨酯管上随光固化时间的粘附,基于 1-4 的主观评级评价(对于细节,参见实施例 6)。

[0016] 图 7 显示了由 FT-IR 测量的 Gantrez AN119BF、MPEG350 和 I rgacure2959 之间在 100°C 的反应进程(对于细节,参见实施例 7)。

[0017] 图 8 显示了 3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐(BTDA)和二胺 Jeffamine D-230 之间的瞬时反应(对于细节,参见实施例 12)。

[0018] 本发明的详细描述

[0019] 1. 医疗器械元件的制备方法,所述方法包括以下步骤:

[0020] (i) 提供预制成形制品和 / 或热塑性基材聚合物;

[0021] (ii) 提供包含热塑性基质聚合物、亲水性聚合物和一种或多种光引发剂的涂料组合物;

[0022] (iii) 在步骤(i)的预制成形制品和 / 或热塑性基材聚合物上挤出、注射模塑或粉末涂覆步骤(ii)的涂料组合物以致提供其上具有所述涂料组合物层的所述预制成形制品和 / 或所述基材聚合物的医疗器械元件,其中,当所述预制成形制品和所述基材聚合物都存在时,所述预制成形制品在其上具有所述基材聚合物的层;

[0023] (iv) 用 UV 或可见光辐射该涂料组合物以使所述涂料组合物共价交联。

[0024] 2. 根据上述 1 的方法,其中该一种或多种光引发剂是至少两种不同的光引发剂。

[0025] 3. 根据上述中任一项的方法,其中一个或多个光引发剂部分与聚合物共价连接。

[0026] 4. 根据上述中任一项的方法,其中所述一种或多种光引发剂与所述热塑性基质聚合物的分子和 / 或所述亲水性聚合物的分子共价连接。

[0027] 5. 根据上述 3 和 4 中任一项的方法,其中该一个或多个光引发剂部分与选自聚氨酯、聚乙二醇、聚(乳酸)、胶原、尼龙、乙烯基聚合物和多糖的聚合物共价连接。

[0028] 6. 根据上述 1-2 中任一项的方法,其中多个光引发剂部分与支架共价连接。

[0029] 7. 根据上述中任一项的方法,其中该涂料组合物不包含(甲基)丙烯酸类单体。

[0030] 8. 根据上述中任一项的方法,其中该热塑性基质聚合物选自亲水性聚氨酯聚合物和两亲性嵌段共聚物。

[0031] 9. 根据上述中任一项的方法,其中该亲水性聚合物是聚(氧化乙烯)。

[0032] 10. 根据上述中任一项的方法,其中在步骤(i)中提供预制成形制品,和其中步骤(iii)包括在步骤(i)的预制成形制品上挤出、注射模塑或粉末涂覆步骤(ii)的涂料组合物以致提供其上具有所述涂料组合物层的所述预制成形制品的医疗器械元件。

[0033] 11. 根据上述 1-9 中任一项的方法,其中在步骤(i)中提供热塑性基材聚合物,和其中步骤(iii)包括将步骤(ii)的涂料组合物与步骤(i)的热塑性基材聚合物一起挤出或注射模塑以致提供其上具有所述涂料组合物层的所述热塑性基材聚合物的医疗器械元件。

[0034] 12. 根据上述 1-9 中任一项的方法,其中在步骤(i)中提供预制成形制品和热塑性基材聚合物,和其中步骤(iii)包括在步骤(i)的预制成形制品上将步骤(ii)的涂料组合物与步骤(i)的热塑性基材聚合物一起挤出、注射模塑或粉末涂覆以致提供所述预制成形制品和所述热塑性基材聚合物的医疗器械元件,所述预制成形制品在其上具有所述热塑性基材聚合物的层且所述热塑性基材聚合物在其上具有所述涂料组合物的层。

[0035] 13. 包含热塑性基材聚合物的医疗器械元件的医疗器械,该热塑性基材聚合物在其上具有(a)热塑性基质聚合物和(b)亲水性聚合物的共价交联涂料组合物的层;其中所述涂料组合物与所述热塑性基材聚合物被(共)挤出或注射模塑;和其中该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和该涂料组合物暴露于UV或可见光的结果。

[0036] 14. 包含预制成形制品的医疗器械元件的医疗器械,该预制成形制品在其上具有(a)热塑性基质聚合物和(b)亲水性聚合物的共价交联涂料组合物的层;其中所述涂料组合物与所述预制成形制品被挤出或注射模塑;和其中该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和该涂料组合物暴露于UV或可见光的结果。

[0037] 15. 包含预制成形制品的医疗器械元件的医疗器械,该预制成形制品在其上具有热塑性基材聚合物的层,其中所述热塑性基材聚合物在其上具有(a)热塑性基质聚合物和(b)亲水性聚合物的共价交联涂料组合物的层;其中所述涂料组合物与所述预制成形制品和所述热塑性基材聚合物被(共)挤出或注射模塑;和其中该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和该涂料组合物暴露于UV或可见光的结果。

[0038] 16. 根据上述 13-15 中任一项的医疗器械,其中一个或多个光引发剂部分与聚合物共价连接。

[0039] 17. 根据上述 13-16 中任一项的医疗器械,其中所述一种或多种光引发剂与所述热塑性基质聚合物的分子和/或所述亲水性聚合物的分子共价连接。

[0040] 18. 根据上述 16 和 17 中任一项的医疗器械,其中该一个或多个光引发剂部分与选自聚氨酯、聚乙二醇、聚(乳酸)、胶原、尼龙、乙烯基聚合物和多糖的聚合物共价连接。

[0041] 19. 根据上述 13-15 中任一项的医疗器械,其中多个光引发剂部分与支架共价连接。

[0042] 20. 根据上述 13-19 中任一项的医疗器械,其中该涂料组合物不包含(甲基)丙烯酸类单体的低分子量残余物。

[0043] 21. 根据上述 13-20 中任一项的医疗器械,其中该热塑性基质聚合物选自亲水性聚氨酯聚合物和两亲性嵌段共聚物。

[0044] 22. 根据上述 13-21 中任一项的医疗器械,其中该热塑性基质聚合物是亲水性聚氨酯聚合物。

[0045] 23. 根据上述 13-22 中任一项的医疗器械,其中该亲水性聚合物是聚(氧化乙烯)。

[0046] 本发明的方法

[0047] 如上述,本发明涉及医疗器械元件的制备方法,所述方法包括以下步骤:

[0048] (i) 提供预制成形制品和/或热塑性基材聚合物;

[0049] (ii) 提供包含热塑性基质聚合物、亲水性聚合物和一种或多种光引发剂的涂料组合物;

[0050] (iii)在步骤(i)的预制成形制品和 / 或热塑性基材聚合物上挤出、注射模塑或粉末涂覆步骤(ii)的涂料组合物从而提供其上具有所述涂料组合物层的所述预制成形制品和 / 或所述基材聚合物的医疗器械元件,其中,当存在所述预制成形制品和所述基材聚合物时,所述预制成形制品在其上具有所述基材聚合物的层;

[0051] (iv)用UV或可见光(波长在100-750nm范围内)辐射该涂料组合物以致使所述涂料组合物共价交联。

[0052] 本发明基于以下发现:利用一种或多种光引发剂和UV或可见光使挤出、注射模塑或粉末涂覆之后的涂料组合物的交联提供具有以下优点的医疗器械:包括亲水性聚合物的涂料组合物对该预制成形制品或基材聚合物的粘附良好;该涂料组合物的内聚良好;和在湿润状态下该亲水性聚合物保水性良好并因此长期具有在低摩擦方面的优异性能。

[0053] 在亲水性聚合物的良好保水性方面的良好性能和长期的在低摩擦方面的优异性能略微与以下事实矛盾:聚合物链的挠性将受聚合物的交联和与基材聚合物或预制成形制品的固定约束。

[0054] 在本发明的一个重要的实施方案中,一种或多种光引发剂与聚合物或支架(scaffold),例如与热塑性基质聚合物的分子和 / 或与亲水性聚合物的分子共价连接。

[0055] 医疗器械

[0056] 术语“医疗器械”应该按广义解释。医疗器械(包括仪器)的合适的实例是导液管(例如,导尿管),内窥镜,喉镜,用于喂饲的管,气管内导管,导线,缝线,套管,针,温度计,避孕套,urishaths,阻隔涂层,例如,用于手套、固定模及其它置入物,接触透镜,外部有形的血管导管,膜,例如,用于透析,血液过滤器,用于循环辅助的器械,避孕套,伤口护理的敷料,和造口术袋子。最相关的是导管,内窥镜,喉镜,用于喂饲的管,用于排泄的管,导线,缝线和固定模及其它植入物。在本发明范围内特别感兴趣的医疗器械是导液管,如导尿管。

[0057] 还预期本发明的方法同样可用于制备非医疗目的的具有低摩擦表面的器械,例如食品包装、刀片、渔网、布线用管道、内部具有涂层的水管、运动制品、化妆品添加剂、脱模剂和钓鱼线和网。

[0058] 某些医疗器械可以由一个或多个医疗器械元件构成,该元件当组装或重新安装时形成备用的医疗器械。所谓的“医疗器械元件”和“导液管元件”是指所述医疗器械或导液管本身(即,一个医疗器械或导液管)或“备用的”医疗器械或导液管的一部分。

[0059] 在本发明范围中的医疗器械元件由预制成形制品和 / 或热塑性基材聚合物和涂料组合物形成。在预制成形制品和 / 或热塑性基材聚合物的(共)挤出或注射模塑以及同时或随后通过共挤出、注射模塑或粉末涂覆施加涂料组合物后,该预制成形制品或基材聚合物的表面的至少一部分变得涂有该涂料组合物,这将在以下更详细地进行解释。在一些实施方案中,该涂料组合物(即亲水性涂料)将覆盖该预制成形制品 / 基材聚合物的全部(外)表面,在其它的实施方案中,将仅覆盖其一部分表面。在最相关的实施方案中,该涂料组合物覆盖该医疗器械的(在适当使用时)与该医疗器械预期用于的身体部分直接接触的表面的至少一部分(优选整个表面)。

[0060] 预制成形制品

[0061] 在其中涉及预制成形制品的实施方案中,该方法设计用来将涂层提供到例如成形制品上。各种成形制品是预期的(用于例如腹腔镜手术、腹腔镜附件、手术仪器、导线的管、

导线、管线、固定模、导液管、导轨、牙髓和正牙仪器、针、套针), 正如许多不同的材料可以构成这样的成形制品, 例如金属和合金, 例如不锈钢芯或典型的导轨-导线合金, 例如 Ti 合金例如 Nitinol 和假塑性 Beta Ti-Mo-V-Nb-Al 合金。正如热塑性聚合物, 玻璃和陶瓷也是预期的。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、聚醚封端酰胺(例如 Pebax™)、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 (所述嵌段共聚物可以与马来酸酐一起接枝到橡胶嵌段、典型的是三嵌段共聚物的中间嵌段上); 热塑性聚合物例如 LDPE、LLDPE、VLDPE、PP、PE 和乙烯和丙烯的共聚物、金属茂聚合的聚烯烃、PS、EMA、EEA、EnBA、PE g-MAH、EVA、EVOH 和接枝有马来酸酐的乙酸乙烯酯共聚物(EVA g-MAH) 或它们的结合物例如 Orevac® 乙烯-乙酸乙烯酯-马来酸酐三元共聚物; 和官能化的聚烯烃范围, 例如 Lotader® 含 MAH 或 GMA 的乙烯-丙烯酸类酯三元共聚物; 和 PE、PP、PS 等的马来酸酐接枝聚合物。所述简称在实施例的表中进行解释。

[0062] 热塑性基材聚合物

[0063] 在涉及热塑性基材聚合物的实施方案中, 该方法设计用来将涂层提供到这基材上。该热塑性基材聚合物经由选择使得提供该医疗器械元件的物理形状或使得提供涂料组合物和预制成形制品之间的合适界面。因此, 基材聚合物通常选自聚氨酯、聚醚封端酰胺(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 和乙烯和丙烯的共聚物; 热塑性聚合物例如亲水性聚氨酯、疏水性聚氨酯、聚醚封端酰胺(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 该嵌段共聚物可以与 MAH 一起接枝到橡胶嵌段、典型的是三嵌段共聚物的中间嵌段上; 热塑性聚合物例如 LDPE、LLDPE、VLDPE、PP、PE 和乙烯和丙烯的共聚物、金属茂聚合的聚烯烃、PS、EMA、EEA、EnBA、PE g-MAH、EVA、EVOH 和 EVA g-MAH 或它们的结合物例如 Orevac® 乙烯-乙酸乙烯酯-马来酸酐三元共聚物; 官能化的聚烯烃范围, 例如 Lotader® 含 MAH 或 GMA 的乙烯-丙烯酸类酯三元共聚物; PE、PP、PS 等的马来酸酐接枝聚合物; 和反应性丙烯酸酯-噁唑啉共聚物的 EPOCROS K 系列或苯乙烯-噁唑啉共聚物的 RPS/RAS- 系列或苯乙烯-丙烯腈-噁唑啉共聚物。

[0064] 用作热塑性基材聚合物的当前非常相关的材料是聚氨酯和 PVC, 尤其是聚氨酯, 例如疏水性聚氨酯。

[0065] 涂料组合物

[0066] 涂料组合物的主成分是热塑性基质聚合物、亲水性聚合物和一种或多种光引发剂。将在下面更详细地论述这些成分。

[0067] 基质聚合物和亲水性聚合物优选按 95:5-5:95, 尤其是 80:20-20:80, 或 75:25-30:70 的相对重量比使用。

[0068] 取决于预计的使用, 可以将添加剂引入涂料组合物中以实现特定的性能。例如, 可以将一种或多种添加剂例如助流剂、消光剂、热稳定剂、表面固化改进剂、抗菌剂和克分子渗透压浓度(osmolality) 提高化合物添加到涂料组合物中。此种添加剂和它们改进聚合物性能的用途是常规的并且为本领域技术人员熟知。此种其它组分可以按占涂料组合物的

至多 10wt%，例如至多 5wt% 的量使用。

[0069] 抗菌剂可以是银盐，例如磺胺嘧啶银；可接受的碘源例如聚维酮碘（也称作 PVP 碘）；氯己定盐例如葡萄糖酸盐、乙酸盐、盐酸盐等；或盐或季抗菌剂例如苯扎氯铵或其它防腐剂或抗菌素。抗菌剂降低感染的风险，例如当进行尿动力学检查时。

[0070] 对于适合于引入人内腔的医疗器械或仪器，包括克分子渗透压提高化合物可能是有利的，例如水溶性非离子化合物例如葡萄糖、山梨糖醇、甘油或脲；或离子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；或羧酸例如乙酸等。

[0071] 对于一些亲水性聚合物，例如 PVP，包括增塑剂可能是必要或所期望的以促进挤出、注射模塑或粉末涂覆。在这种情况下，可以按涂料组合物的至多 60wt% 的量包括增塑剂。

[0072] 在一个实施方案中，涂料组合物优选包含：

[0073] 20-80wt% 基质聚合物，

[0074] 20-80wt% 亲水性聚合物，

[0075] 0-60wt% 一种或多种增塑剂

[0076] 0.0001-5.0wt% 一种或多种光引发剂，和

[0077] 0-5wt% 其它组分。

[0078] 在更令人感兴趣的实施方案中，涂料组合物包含：

[0079] 20-80wt% 基质聚合物，

[0080] 20-80wt% 亲水性聚合物，

[0081] 0-5wt% 一种或多种增塑剂，

[0082] 0.0001-5.0wt% 一种或多种光引发剂，和

[0083] 0-5wt% 其它组分。

[0084] 在特定的实施方案中，涂料组合物包含：

[0085] 30-75wt% 是亲水性聚氨酯的基质聚合物，

[0086] 25-70wt% 是 PEO 的亲水性聚合物，

[0087] 0.001-2.5wt% 一种或多种光引发剂，和

[0088] 0-5wt% 其它组分。

[0089] 在另一个特定的实施方案中，涂料组合物包含：

[0090] 30-75wt% 是亲水性聚氨酯的基质聚合物，

[0091] 25-50wt% 是 PEO 的亲水性聚合物，

[0092] 0-60wt% 一种或多种增塑剂

[0093] 0.001-2.5wt% 一种或多种光引发剂，和

[0094] 0-5wt% 其它组分。

[0095] 热塑性基质聚合物

[0096] 对基质聚合物的主要要求是热塑性。此外，热塑性聚合物优选应该在光固化温度下是透明的（即澄清，非不透明）。热塑性基质聚合物本身优选应该在电磁波谱的 UV-C 部分（即波长小于 280nm）中具有低吸光率，该 UV-C 部分是大多数光引发剂具有最大吸光率的地方。优选地，热塑性聚合物在 UV-B（280-315nm）和 UV-A（315-380nm）中的吸光率也应该低，因为一些光引发剂在该范围中吸收。

[0097] 适合的热塑性基质聚合物的实例是对热塑性基材聚合物所限定的类型的那些(参见“热塑性基材聚合物”部分)。适合的热塑性基质聚合物包括 MAH- 改性 PE (例如 **Orevac[®]**) 和 MAH 改性 PP (例如 **Fusabond[®]**)。聚氨酯, 尤其是亲水性聚氨酯(包括聚醚氨酯) 是尤其有用的。另外, 两亲性嵌段共聚物也尤其可以用作热塑性基质聚合物。

[0098] 一组优选的热塑性基质聚合物是亲水性聚氨酯得自 Noveon 的 Tecogel1500 和 Tecogel2000, 或得自 Cardiotech 的 Hydromed TP。热塑性聚合物应该在水中能够溶胀至少 80%, 所以医疗器械在正常使用期间不会干透。热塑性基质聚合物的主要功能是使整个涂料组合物呈热塑性并因此适合于(共)挤出或注射模塑, 即使另外添加的亲水性聚合物和光引发剂可能本身不是热塑性的也如此。

[0099] 由多异氰酸酯、高分子量聚醚二醇和作为扩链剂的低分子量二醇和二胺制备的热塑性聚氨酯通常称为聚醚氨酯, 并且这一术语将在本文中用于具有聚醚骨架的聚氨酯。

[0100] 聚醚氨酯组合物显示通常称作“硬链段域”和“软链段域”的微-域并且通常称为链段聚氨酯。它们是 $(AB)_n$ 型嵌段共聚物, A 是硬链段, B 是软链段。硬链段域通过包括异氰酸酯和扩链剂组分的共聚物分子的部分的局部化形成, 而软链段域由共聚物链的聚醚多元醇部分形成。如果聚醚氨酯链的硬链段具有某种尺寸, 则相分离的微-域结构形成。长硬链段促进相分离的微-域结构。反之, 未延伸的配方(没有扩链剂的那些)具有非常短的硬链段和最小相分离的微-域结构。硬链段是结晶的并且提供物理交联和增强。聚醚多元醇软链段大部分呈橡胶态并且提供弹性。因此, 聚醚氨酯是热塑性弹性材料。通过改变硬和软链段的相对比例可以获得大范围的物理性能。聚醚氨酯的弹性、韧性及其它所期望的性能是它们的相分离微域结构的结果。

[0101] 适合用作涂料组合物的热塑性基质聚合物的亲水性聚醚氨酯(HPEU) 包括三种主要组分, 即二异氰酸酯、聚醚多元醇和扩链剂。适合的二异氰酸酯是芳族二异氰酸酯例如 MDI, 脂环族二异氰酸酯例如异佛尔酮二异氰酸酯和亚甲基-4, 4'-二环己基二异氰酸酯和脂族二异氰酸酯, 例如, 六亚甲基二异氰酸酯。最优选的二异氰酸酯是 MDI。

[0102] 聚醚多元醇组分可以是 PEG, 单独地或混有聚(1, 2-氧化丙烯)二醇或聚(四氢呋喃)二醇。优选的多元醇是分子量大约 600-8, 000 的 PEG, 或它的含量为 50% 或更高的混合物。最优选的聚醚多元醇是平均分子量 1000-1450 的 PEG。为了降低 PEG 域的结晶性, 可以选择基于氧化乙烯/1, 2-氧化丙烯的无规或嵌段共聚物或 **Tegomer[®]** D3403 (聚醚二醇) 的聚醚多元醇。

[0103] 扩链剂可以是和/或含至多 10 个碳原子的低分子量支化或未支化二醇、二胺或氨基醇或它们的混合物。扩链剂的代表性的非限制性实例是 BDO; 乙二醇; 二乙二醇; 三乙二醇; 1, 2-丙二醇(丙二醇); 1, 3-丙二醇; 1, 6-己二醇; 1, 4-双(羟甲基)环己烷; 氢醌二羟基乙醚; 乙醇胺; 亚乙基二胺和六亚甲基二胺。优选的扩链剂是 1, 6-己二醇; 亚乙基二胺; 六亚甲基二胺和, 最优选地, BDO。

[0104] 组分的百分率可以使得组合物的硬和软链段可以分别为配方总重量的 25%-60% 和 40%-75%, 优选各自为 30%-50% 和 50%-70%。从这些百分率和比例, 可以容易地计算组分的适合的比例。代表性的弹性链段 HPEU 基质聚合物和它们的制备从 US5, 061, 424(实施例 I) 获知。HPEU 基质聚合物可以通过溶液或本体合成方法制备。或者 HPEU 也可以通过在水中的常规乳液聚合制备, 以获得 HPEU 胶乳。

[0105] 两亲性嵌段聚合物由与极性聚合链连接的非极性聚合链构成。更特别地,聚合物的极性链端必须是水溶性的或水可溶胀的,如果单独使用,则溶胀到至少 300% 水的含量。非极性链当浸没在水中时优选不吸收多于 10% 水。

[0106] 该聚合物由两种或更多种单体制成,其中每一种单体按嵌段组合。该聚合物例如可以是单体 A 和 B 具有结构 AAAAAABBBBBB 的二嵌段或具有线性结构如 AAAABBBBAAAA 的三嵌段或者呈多嵌段或三或多臂星形共聚物结构形式。

[0107] 具有长疏水性末端嵌段的作为二嵌段、三嵌段、多嵌段或星形嵌段共聚物的两亲性嵌段共聚物的引入与常用的联合增稠剂的引入相比显著地改进内聚。由于物理交联,两亲性嵌段共聚物在水合和吸水期间维持涂层中的高内聚。

[0108] 嵌段共聚物的疏水性嵌段将构成与连续亲水性不相容的独立的物理交联域。

[0109] 两亲性嵌段共聚物的疏水性部分可以适合地为聚苯乙烯;聚乙烯;聚(α -烯烃)例如聚丙烯、聚(1-丁烯)或聚异丁烯;聚(甲基)丙烯酸酯、聚(乙烯基醚)、聚(乙酸乙烯酯)、聚硅氧烷、疏水性聚酯或常用于压敏粘合剂配方的类似聚合物部分。

[0110] 两亲性嵌段共聚物的亲水性部分(B嵌段)可以适合地是将能吸收大量水的任何类型的聚合物。如果单独的使用,则该亲水性嵌段是水溶性的或至少是高度吸水的。用于根据本发明使用的两亲性聚合物的适合的聚合物是 PEG (聚(乙二醇)), PVP (聚(乙烯基吡咯烷酮)), 聚(丙烯酸), 聚(丙烯酸)的盐,由其它单-和二酸例如马来酸、富马酸、巴豆酸、顺芷酸和衣康酸构成的聚合物的盐;聚(乙烯醇),亲水性聚氨酯,碳水化合物或明胶。亲水性嵌段优选具有大约 500g/mol 的最小分子量以便能够在涂料组合物中形成独立的亲水性域。优选地,该分子量在末端嵌段的情况下高于 1000g/mol 并且在中间-嵌段的情况下高于 5000g/mol。

[0111] 对于根据本发明的使用,两亲性聚合物含有聚苯乙烯嵌段是适合的。在本发明的一个适合的备选实施方案中,两亲性聚合物含有疏水性聚丙烯酸酯嵌段。

[0112] 在本发明的另一个实施方案中,两亲性聚合物含有来自含 1-6 个碳原子的烯属不饱和脂族烃聚合物的疏水性嵌段,其中 4 碳烯属不饱和烃聚丁烯和聚异丁烯是最优选的。

[0113] 在待根据本发明使用的优选的两亲性嵌段共聚物中,疏水性 A 域是芳族-乙烯基化合物的数均分子量为大约 1000- 大约 50,000g/mol 的热塑性均聚物,且亲水性 B 域具有大约 1000- 大约 500,000g/mol 的数均分子量。

[0114] 用于 A 嵌段的疏水性单体是芳族-乙烯基化合物,它们通常包含大约 8- 大约 18 个碳原子,例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯基吡啶、乙基苯乙烯、叔丁基苯乙烯、异丙基苯乙烯、二甲基苯乙烯及其它烷基化的苯乙烯。A 嵌段也可以适合地由丙烯酸类酯或乙烯基酯构成。

[0115] 或者,A 域也可以包含选自丁二烯,氯丁二烯,(甲基)丙烯酸类酯,卤乙烯例如氯乙烯,乙烯基腈和乙烯基酯例如乙酸乙烯酯、柯赫酸乙烯酯(vinyl versatate)和丙酸乙烯酯的烯属不饱和单体。

[0116] “(甲基)丙烯酸类酯”在本发明范围中用来表示丙烯酸或甲基丙烯酸与任选卤化,例如氯化或氟化的 C_1 - C_{12} 直链或支化醇,优选 C_1 - C_8 醇的酯。此种酯的实例是丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯和甲基丙烯酸异丁酯。

[0117] 适合的乙烯基腈是具有 3-12 个碳原子的那些,例如,具体来说,丙烯腈和甲基丙烯腈。

[0118] 在本发明的另一个实施方案中,苯乙烯完全或部分地被苯乙烯的衍生物,例如 α -甲基苯乙烯或乙烯基甲苯替代。

[0119] 下面将更详细地描述二嵌段或三嵌段共聚物的优选的亲水性 B 嵌段。

[0120] 用于 B 嵌段的亲水性单体是例如烯属不饱和一元羧酸和二元羧酸,例如丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸和富马酸;和上述类型的二羧酸与烷醇、优选具有 1-4 个碳原子的烷醇(任选具有未烷基化或烷基化的氨基)的一烷基酯;不饱和羧酸的酰胺,例如丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、N-羟甲基甲基丙烯酰胺和 N-烷基丙烯酰胺;含磺酸基的烯属单体和其铵或碱金属盐,例如 S-乙烯基磺酸、乙烯基苯磺酸、2-丙烯酰氨基-2-甲基丙烷磺酸(AMPS)和甲基丙烯酸 2-磺乙酯;乙烯胺的酰胺,特别是 N-乙烯基甲酰胺或 N-乙烯基乙酰胺;和含仲或叔氨基或季铵基,或含氮杂环基的不饱和烯属单体,例如乙烯基吡啶或乙烯基咪唑;(甲基)丙烯酸氨基烷基酯例如(甲基)丙烯酸二甲氨基乙酯和(甲基)丙烯酸二-叔丁基氨基乙酯, N, N-二烷基(甲基)丙烯酰胺例如 N, N-二甲基(甲基)丙烯酰胺。使用两性离子单体例如 N, N-二甲基-N-甲基丙烯酰氧基乙基-N-(3-磺丙基)铵甜菜碱(SPE)也是可能的。

[0121] 在当前最优选的实施方案中,热塑性基质聚合物选自亲水性聚氨酯聚合物和两亲性嵌段共聚物。

[0122] 应当理解,表述“热塑性基质聚合物”和类似表述旨在涵盖单一热塑性聚合物以及两种或更多种热塑性聚合物的混合物。

[0123] 亲水性聚合物

[0124] 对亲水性聚合物的主要要求是确保共价交联涂料组合物当用亲水性液体例如水或甘油溶胀时变得非常滑。因此,亲水性聚合物的主要功能是赋予溶胀涂层低的摩擦和高保水性。

[0125] 亲水性聚合物优选在光固化的温度下也是透明的并且在 UV-C、UV-B 和 UV-A 中具有低吸光率,以致它不阻挡为光引发剂希望的 UV 或可见光。亲水性聚合物可以适合地选自以下材料中的一种或多种:

[0126] • 聚(乙烯基内酰胺)例如 PVP;和 NVP 和 DMAEMA 的共聚物,(甲基)丙烯酸,(甲基)丙烯酸类酯,包括甲基丙烯酸 2-磺乙酯,(甲基)丙烯酰胺,包括 N, N-二甲基丙烯酰胺和 N-乙烯基乙酰胺, MAH, 马来酸类酯, P-乙烯基膦酸,甲基乙烯基醚等。

[0127] • 稍微交联的 PVP 或 PVP 共聚物是优选的。

[0128] • 具有高分子量的线性或,优选,交联的 PEO,和 EO 和 PO 的共聚物。

[0129] • 水溶性的 α , β -烯属不饱和羧酸和衍生物,例如丙烯酸、甲基丙烯酸、富马酸、马来酸、巴豆酸、顺芷酸和衣康酸;和它们的酯和酰胺的超吸收性均聚和共聚物。

[0130] • 纤维素超吸收性聚合物,例如羟丙基甲基纤维素或 CMC,或淀粉接枝共聚物,例如淀粉接枝聚丙烯腈、淀粉接枝聚(丙烯酸)等。

[0131] • PVOH, 含磺酸基的单体,例如 S-乙烯基磺酸、甲基丙烯酸磺乙酯钠、2-丙烯酰氨基-2-甲基丙烷磺酸或钠盐(AMPS)等的均聚和共聚物。

[0132] • 交替共聚(甲基乙烯基醚/马来酸酐)(商品名称 Gantrez, ISP Corporation),

它已经在碱性溶液中水解(以形成聚阴离子),被羟基-改性(以形成酯酸)或氨基-改性(以形成酰胺酸)。

[0133] • 聚(乙烯基甲基醚),聚乙烯亚胺,聚(2-乙基-2-噁唑啉),作为无规或嵌段共聚物的共聚(2-乙基-2-噁唑啉/2-苯基-2-噁唑啉),或亲水性 EPOCROS WS- 系列,例如 WS-500、WS-700。

[0134] 优选的亲水性聚合物是选自聚(乙烯基内酰胺) [例如 PVP]、PEO、聚噁唑啉、PVOH 和聚丙烯酸酯的那些。当前最优选的亲水性聚合物是 PEO。

[0135] 当 PEO 用作亲水性聚合物时,它可以具有任何适合的重均分子量(M_w),但是优选 100,000-8,000,000,最优选 200,000-4,000,000。适合的 PEO 可以从 Dow 以商品名 **Polyox**[®] 购买。

[0136] 当 PVP 用作亲水性聚合物时,它可以具有任何适合的重均分子量(M_w),但是优选为 10,000-3,500,000。适合的 PVP 可以从 ISP Corp. 以商品名称 Plasdone 购买。

[0137] 应当理解,表述“亲水性聚合物”和类似表述旨在涵盖单一亲水性聚合物以及两种或更多种亲水性聚合物的混合物。

[0138] 热塑性基材聚合物和热塑性基质聚合物的材料的选择取决于为预制成形制品选择的材料。通常,如果预制成形制品由聚氨酯制成,则将选择亲水性聚氨酯作为热塑性基材聚合物,并且该涂料组合物优选将含有亲水性聚氨酯作为热塑性基质聚合物。

[0139] 如果预制成形制品由聚烯烃制成,则聚烯烃将通常优选作为热塑性基材聚合物并且通常与更极性聚合物或具有官能团的聚合物结合,所述更极性聚合物或具有官能团的聚合物可以引入与最终亲水性光滑涂层的相容性。

[0140] 为了改进和获得预制成形制品上不同层之间的合适的表面固定,将存在一些策略。在一些情况下,具有一个或多个聚烯烃基团连同更极性 PS 嵌段的二-或三嵌段共聚物可以给予层之间的最佳表面固定。要不然基材聚合物可以在反应性聚合物共混期间被改性,其中该聚合物上的官能团可以用来将非极性聚合物与极性或亲水性聚合物结合。

[0141] 反应性聚合物共混也可以用来获得光引发剂和非极性、极性或亲水性官能化聚合物之间的共价键接以便改进在涂料共挤出之后的光固化期间的表面固定。

[0142] 当术语“聚合物”在本文中使用时,例如与表述“热塑性基质聚合物”和“亲水性聚合物”联系使用时,它通常暗示重均分子量大于 10kDa。为“聚合物”而设的分子量极限范围因此与为“低分子量”给出的极限、即至多 10kDa 互补。

[0143] 光引发剂

[0144] 涂料组合物中存在一种或多种光引发剂是必须的。该一种或多种光引发剂通常以 0.001-10w/w-%,例如 0.01-5w/w-%,尤其是 0.1-4w/w-% 的量存在。

[0145] 光引发剂的主要功能是确保热塑性、亲水性涂层与其本身和与基材的良好交联,以获得良好的内聚和对基材的粘附。

[0146] 如从下面将理解的那样,一种或多种光引发剂可以(a)作为离散分子,(b)作为与聚合物共价连接的光引发剂或(c)作为与低分子量支架共价连接的多个光引发剂部分,或它们的组合存在于涂料组合物中。这将在下面更详细地论述。

[0147] 在一个可能的实施方案(也将在下面更详细地描述)中,一种或多种光引发剂与聚

合物例如热塑性基质聚合物的分子和 / 或与亲水性聚合物的分子和 / 或不是该热塑性基质聚合物或亲水性聚合物的第三聚合物共价连接。

[0148] 在其一个变体中,一种或多种光引发剂部分与选自以下的聚合物共价连接:聚氨酯、聚乙二醇、聚(乳酸)、胶原、尼龙(例如聚己内酰胺、聚月桂内酰胺、聚六亚甲基己二酰胺和聚六亚甲基十二烷二酰胺)、乙烯基聚合物(例如聚乙烯基吡咯烷酮和聚乙烯醇)和多糖(例如直链淀粉、右旋糖苷、壳聚糖、透明质酸、支链淀粉、透明质酸和半纤维素)。

[0149] 一种或多种光引发剂有效地将 UV 或可见光源的光转换成反应性自由基,它们可以从聚合物中提取氢原子及其它不稳定的原子并因此引起共价交联。任选地,可以添加胺、硫醇及其它电子供体。自由基光引发剂可以分为可裂解(Norrish 型 I 反应)或不可裂解(其中, Norrish 型 II 反应是特殊情况,参见例如 A. Gilbert, J. Baggott: "Essentials of Molecular Photochemistry", Blackwell, London, 1991)。

[0150] 在激发后,可裂解光引发剂自发地分解成两个自由基,其中至少一个是足够反应性的以从大多数基材中提取氢原子。苯偶姻醚(包括苯偶酰二烷基缩酮)、苯基羟烷基酮和苯基氨基烷基酮是可裂解光引发剂的重要实例。电子供体的添加是不要求的,但是根据下面用于解释类似于不可裂解光引发剂描述的机理可以提高可裂解光引发剂的总效率。

[0151] 最近,一类新的 β -酮酯基光引发剂已经由 M. L. Gould, S. Narayan-Sarathy, T. E. Hammond 和 R. B. Fechter 从 Ashland Specialty Chemical, USA (2005) 介绍: "Novel Self-Initiating UV-Curable Resins: Generation Three", 发自 RadTech Europe 05, Barcelona, Spain, 2005 年 10 月 18-20 日, 第 1 卷, 245-51 页, Vincentz。在该酯的碱催化迈克尔添加到多官能化丙烯酸酯上之后,形成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。在 UV 或可见光激发后,这些光引发剂主要地通过 Norrish 型 I 机理裂解并进一步交联,而不需要任何常规光引发剂存在,并且可以使厚层固化。此种自引发体系在本发明的范围之内。

[0152] 激发的不可裂解光引发剂不会分解成自由基,但是从有机分子提取氢原子或,更有效地,从电子供体(例如胺或硫醇)提取电子。这种电子转移产生在光引发剂上产生自由基阴离子并在电子供体上产生自由基阳离子。这之后是质子从自由基阳离子传递到自由基阴离子而产生两个无电荷自由基;它们中,电子供体上的自由基是足够反应性的而从大多数基材中提取氢原子。二苯甲酮、噻吨酮、氧杂蒽酮、蒽醌、芴酮、二苯并木栓酮、苯偶酰和苯基酮香豆素是不可裂解光引发剂的重要实例。大多数在氮原子的 α -位中具有 C-H 键的胺和许多硫醇将充当电子供体。

[0153] 基于马来酰亚胺的另一种自引发体系也由 Albemarle Corporation and Brady Associates LLC, both USA(2003)的 C. K. Nguyen, W. Kuang 和 C. A. Brady 鉴定: "Maleimide Reactive Oligomers", Proceedings from RadTech Europe03, Berlin, Germany, 2003 年 11 月 3-5 日, vol. 1, p. 589-94, Vincentz。马来酰亚胺主要通过充当不可裂解光引发剂引发自由基聚合并同时通过自由基加成马来酰亚胺双键而自发地聚合。此外,马来酰亚胺的强 UV 吸收在聚合物中消失,即马来酰亚胺是光致退色光引发剂;这可能使固化厚层成为可能。此种含马来酰亚胺的体系在本发明的范围之内。

[0154] 优选的可裂解光引发剂是苯偶姻醚(包括苯偶酰二烷基缩酮)例如 Irgacure651 (Ciba);苯基羟烷基酮例如 Darocur1173、Irgacure 127、Irgacure 184 和 Irgacure 2959

(都得自 Ciba)、Esacure KIP 150 和 Esacure One (都得自 Lamberti); 苯基氨基烷基酮例如 Irgacure 369 (Ciba)、Irgacure 379 (Ciba) 和 Chivacure 3690 (得自 Double Bond Chemical); 甲基硫代苯基吗啉代烷基酮例如 Irgacure 907 (Ciba) 和 Chivacure 3482 (Double bond Chemicals); 和单-或二苯甲酰基氧化膦例如 Irgacure 819 和 Darocur TPO (都得自 Ciba)。

[0155] 优选的不可裂解光引发剂是二苯甲酮; 4- 苯甲酰苯甲酸 (=4- 羧基二苯甲酮) 和其酯; 2- 苯甲酰苯甲酸 (=2- 羧基二苯甲酮) 和其酯; 4, 4'- 双(二甲基氨基) 二苯甲酮 (Michler' sketone); 2, 4, 6- 三甲基二苯甲酮; BTDA; Omnipol BP (IGM Resins) 及其它二苯甲酮衍生物; 噻吨酮例如 Omnipol TX (IGM Resins); 氧杂蒽酮; 蒽醌; 芴酮; 二苯并木栓酮; 苯偶酰及其它 α -二酮化合物例如樟脑醌; 和苯基酮香豆素。优选的任选电子供体是苯佐卡因(4- 氨基苯甲酸乙酯)、PVP-DMAEMA、三苯胺、三乙醇胺、2- (N, N- 二甲基氨基) 乙醇和 N, N- 二甲基亚乙基二胺。优选的含丙烯酸酯的光引发剂是 Omnilane XP-144LS-B(光敏性三官能化脂族氨基甲酸酯丙烯酸酯; 得自 IGM/Bomar) 和丙烯酸酯化二苯甲酮。

[0156] 当前最优选的光引发剂是选自 Irgacure 2959、Irgacure 651、Esacure KIP150、BTDA 和它们的衍生物, 4- 羧基二苯甲酮和其衍生物, 和 2- 羧基二苯甲酮和其衍生物的那些。

[0157] 在一个实施方案中, 一个或多个等同的光引发剂部分作为离散分子, 即作为仅含一个光活性基团的分子存在于涂料组合物中。

[0158] 在一个令人感兴趣的实施方案中, 一种或多种光引发剂包括至少两种不同的光引发剂。更具体地, 一种或多种光引发剂包含至少一种可裂解光引发剂和至少一种不可裂解光引发剂(参见实施例 8)。

[0159] 数种光引发剂的共混物可以显示协同性能, 例如 J.P.Fouassier: "Excited-State Reactivity in Radical Polymerisation Photo-initiators", Ch. 1, pp. 1-61, 在 "Radiation curing in Polymer Science and technology", Vol. II ("Photo-initiating Systems"), 由 J.P.Fouassier 和 J.F.Rabek, Elsevier 主编, London, 1993 所述那样。简要地说, 在 [4, 4'- 双(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 + 甲基硫代苯基吗啉代烷基酮] 对中, 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, 可以预期许多其它有利的组合。

[0160] 另外, 最近已发现, 在分子 4-(4- 苯甲酰基苯氧基乙氧基) 苯基 2- 羟基 -2- 丙基酮中共价连接的 Irgacure2959 和二苯甲酮产生与这两种独立的化合物相比显著更高的自由基聚合引发效率, 参见 Vienna University of Technology, Austria (2005) 的 S. Kopeinig 和 R. Liska 的 "Further Covalently Bonded Photoinitiators", Proceedings from RadTech Europe05, Barcelona, Spain, 2005 年 10 月 18-20 日, vol. 2, p. 375-81, Vincentz。这表明, 当不同的光引发剂存在于相同低聚物或聚合物中时, 它们可以显示重要的协同效应。此种共价连接的光引发剂在本发明范围之内。

[0161] 光引发剂的优选性能是: (i) 灯发射光谱和光引发剂吸收光谱之间的良好重叠; (ii) 光引发剂吸收光谱和涂层(即热塑性基质聚合物(例如热塑性亲水性聚氨酯)和亲水性聚合物(例如具有润滑性能的亲水性聚合物)) 的其它组分的固有的、结合的吸收光谱之间

的小重叠或不重叠；和光引发剂与热塑性基质聚合物（例如亲水性聚氨酯）和优选还与涂层的亲水性聚合物的相容性良好。

[0162] 在另一个实施方案中，一种或多种光引发剂作为与聚合物，例如与热塑性基质聚合物的分子、亲水性聚合物的分子或适合第三聚合物类型的分子共价连接的光引发剂部分存在于涂料组合物中。此种聚合物可以包括一个或多个相同或不同的光引发剂部分并因此可以完全或部分地代表该一种或多种光引发剂。

[0163] 光-反应性聚合物的聚合物部分通常是热塑性聚合物。因此，在一个特定的实施方案中，一种或多种光引发剂包含至少一种其上连接了光-反应性基团的热塑性聚合物。

[0164] 如上所讨论，在涂料组合物中包括光活性聚合物或多种与低分子量支架共价连接的光引发剂是有利的以确保光-引发均匀分布在该涂料组合物内。

[0165] 在其中光引发剂部分与热塑性基质聚合物的分子和/或亲水性聚合物的分子共价连接的实施方案中，并且应当理解仅光引发剂部分将构成一种或多种光引发剂的重量百分率，而该热塑性基质聚合物和亲水性聚合物的分子将分别构成热塑性基质聚合物和亲水性聚合物的重量百分率。

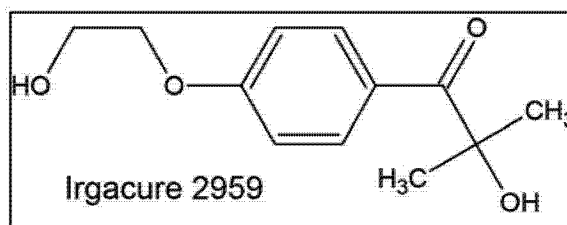
[0166] 光活性聚合物可以经特制而产生最佳的与涂料组合物的热塑性基质聚合物和亲水性聚合物的相容性，最佳的交联几何结构和最佳的热塑性。

[0167] 与聚合物或支架连接的光引发剂

[0168] 将在下面提供一种或多种光引发剂的引入的许多说明性实例以便强调将一种或多种光引发剂以与聚合物（例如热塑性基质聚合物或亲水性聚合物或第三聚合物）或支架共价连接的光引发剂部分（借助于 Irgacure 2959 及其它可商购的光引发剂分子说明）形式引入到涂料组合物中的手段的多样性。

[0169] Irgacure 2959 是含有亲核伯羟基的 Norrish 型 I 光引发剂：

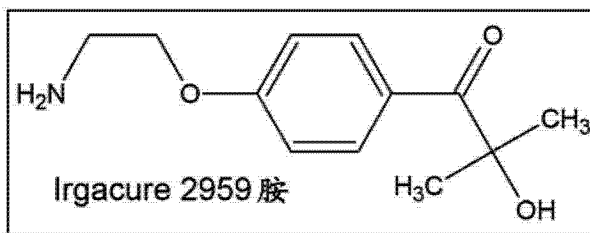
[0170]



[0171] Irgacure2959 中的羟基可以按多种方法与亲电性酸衍生物官能化，以致它可以与游离羟基和氨基如 BTDA 及其它二苯甲酮衍生物反应，例如：

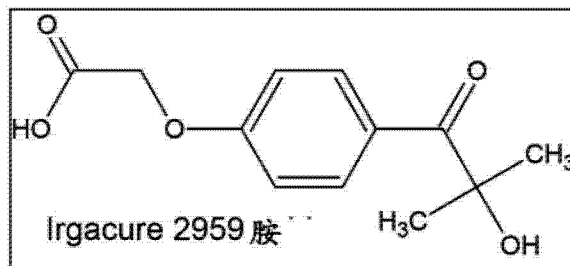
[0172] 如果需要更强的亲核性，则 Irgacure2959 可以磺化然后转变成相应的伯胺，例如通过 Gabriel 合成进行转变（参见 e. g. J. March：“Advanced Organic Chemistry. Reaction, Mechanisms, and Structure”，3. ed., p. 377-9, Wiley-Interscience, New York, 1985）：

[0173]



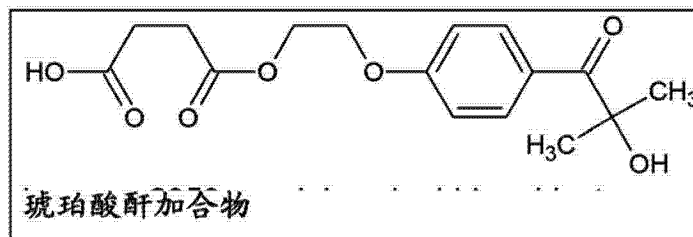
[0174] 1. 衍生自 Irgacure2959 的 Cr (VI) - 氧化的酸的合成 :

[0175]



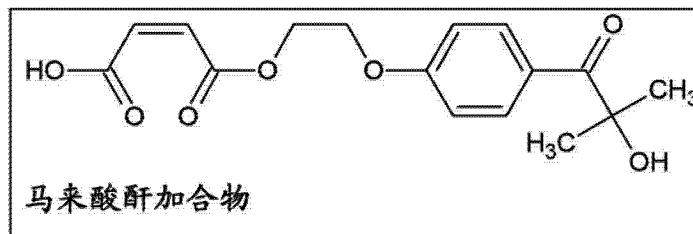
[0176] 2. 衍生自 Irgacure2959 和琥珀酸酐间的 1:1 反应的酸的合成 :

[0177]



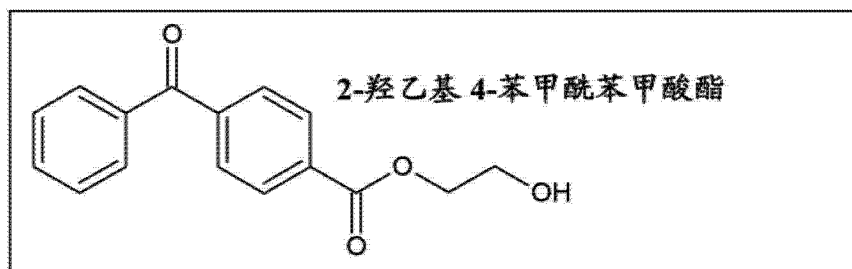
[0178] 3. 衍生自 Irgacure2959 和马来酸酐间的 1:1 反应的酸的合成 :

[0179]



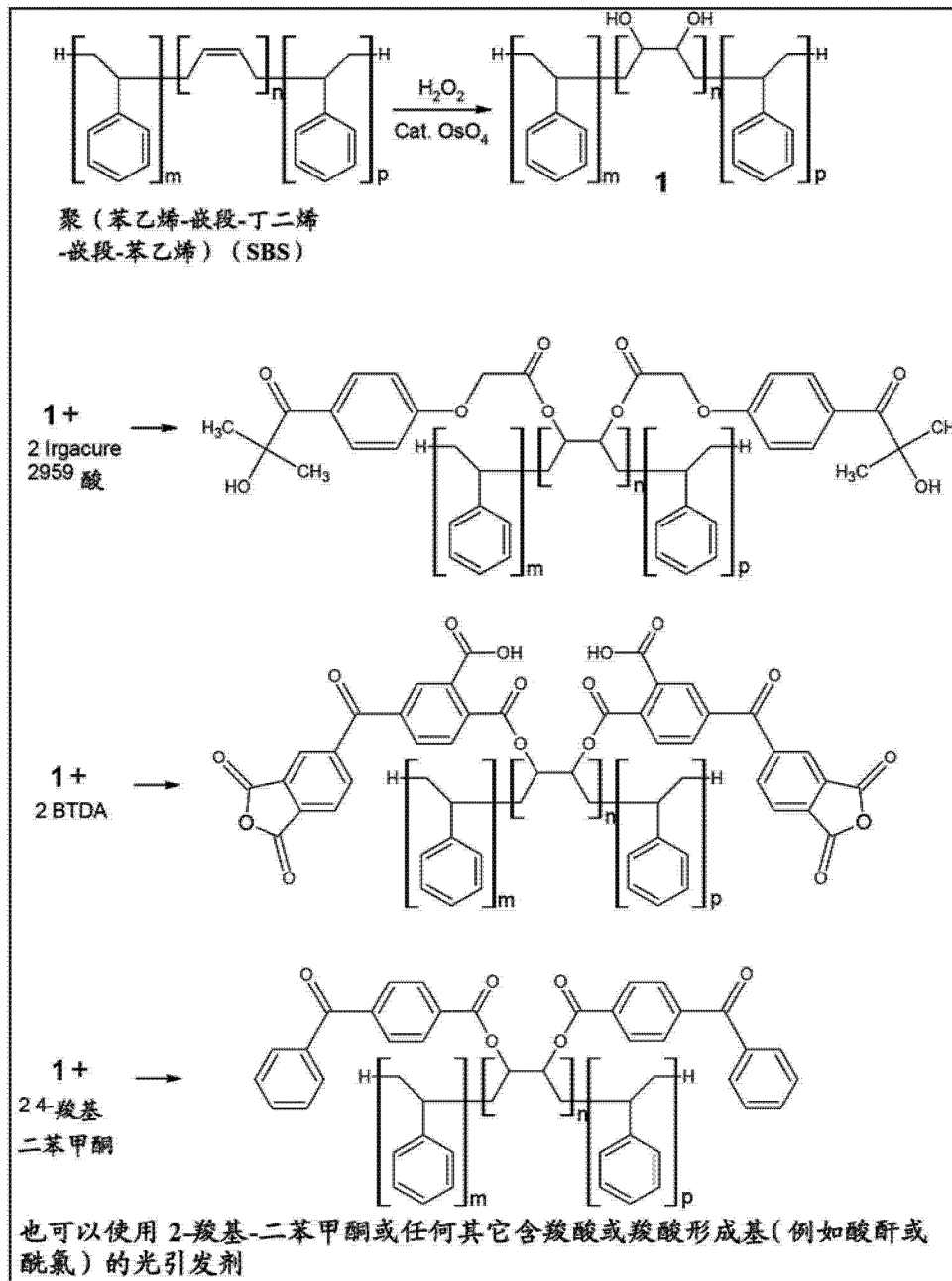
[0180] 反之, 亲电性 2- 或 4- 苯甲酰苯甲酰氯可以通过缓慢添加到大量过量的乙二醇、乙醇胺或亚乙基二胺中而转变成亲核试剂以形成亲核性 1:1 酯或酰胺, 该酯或酰胺可以例如与聚酸酐例如 Gantrez AN119BF 和聚(苯乙烯 - 共聚 - 马来酸酐) (SMA) (进一步参见下面) 和与异氰酸酯反应 :

[0181]



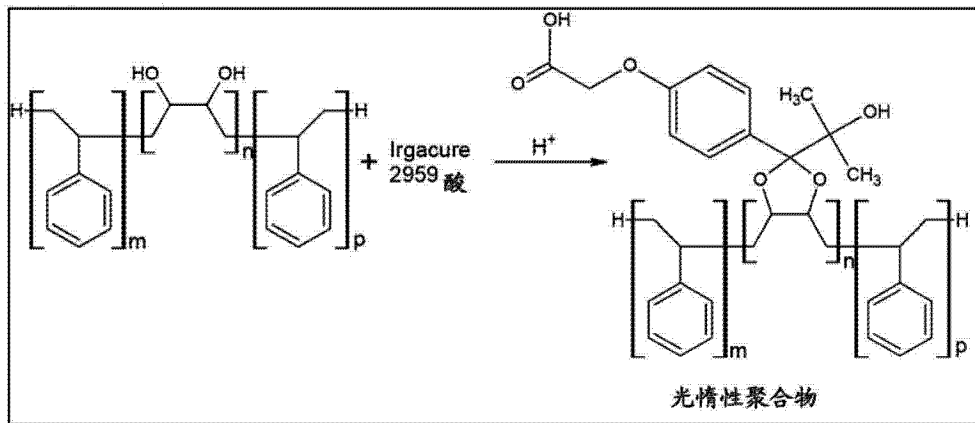
[0182] Irgacure2959 或 BTDA 或其它二苯甲酮衍生物在聚苯乙烯-嵌段-聚丁二烯-嵌段-聚苯乙烯(SBS)上的官能化是令人感兴趣的但不是简单的。对于直接的一步涂覆,可用 Irgacure2959 酸、BTDA、4-羧基二苯甲酮、2-羧基二苯甲酮或其它将 SBS 的双键羟基化和酯化,例如:

[0183]



[0184] 光引发剂的芳族酮基对光活性是关键,所以必须确保邻近的二醇在酸催化过程中不与该酮基形成缩酮(即 1,3-二氧戊环衍生物),例如对于 Irgacure2959:

[0185]



[0186] SBS 上的涂层也可以由两个层构成：含有光引发剂和与 SBS 相容的化合物的底涂层，和含有热塑性聚合物、亲水性聚合物和光引发剂的面涂层。通常，光引发剂的浓度在底涂层中应该高于在面涂层中以得到良好的完全固化。在施加底涂层和面涂层两者之后，必须将涂层光固化。存在各种可能性：

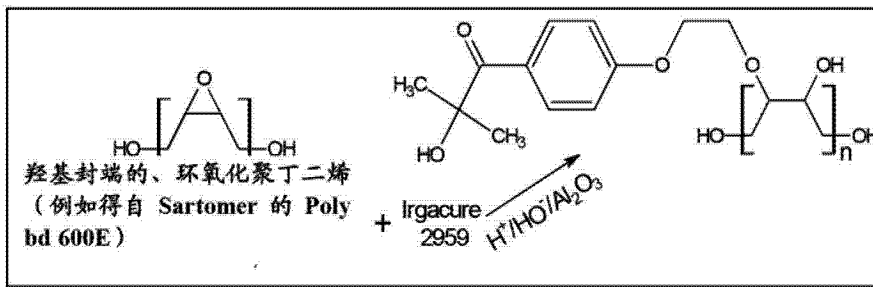
[0187] 1. 底涂层可以由光引发剂和得自 San Esters Corporation 的聚丁二烯二丙烯酸酯(例如分子量大约 3000Da 的 BAC-45, 但是其它分子量也可以使用) 构成。面涂层则应该由热塑性聚合物、亲水性聚合物、光引发剂和(甲基) 丙烯酸酯构成。在施加这两个层之后，应该将涂层光固化，藉此该底漆层和面涂层通过(甲基) 丙烯酸酯聚合而交联。San Esters Corporation 指出 SBS 中双键通常不参与丙烯酸酯聚合(参见 <http://www.sanesters.com/download/BAC-PRESENTATION.PPT>)。

[0188] 2. 底涂层可以由羟基封端的聚丁二烯，例如 Krasol LBH3000 (Sartomer) 或类似物，和含羧酸或羧酸形成基(例如酸酐或酰氯) 的光引发剂构成。该羟基封端的聚丁二烯和光引发剂然后可以在共挤出、注射模塑或浸涂期间反应而形成酯，或可以使它们在底涂层的施加之前反应。面涂层应该由热塑性聚合物、亲水性聚合物和光引发剂构成。在施加这两个层之后，应该将涂层光固化。

[0189] 3. 底涂层可以由进一步沿着链环氧化的羟基封端聚丁二烯，例如得自 Sartomer 的 Poly bd600E 或类似物，和含羧酸或羧酸形成基(例如酸酐或酰氯) 的光引发剂构成。根据 M. P. Stevens: "Polymer Chemistry. An Introduction", 3. ed., p. 327-8, Oxford University Press, New York, 1999, 羧酸或羧酸形成基仅与游离 OH 基反应并且不与环氧化物本身反应，所以通常添加胺以使该环氧化物环水解。根据 J. March: "Advanced Organic Chemistry. Reaction, Mechanisms, and Structure", 3. ed., p. 332, Wiley-Interscience, New York, 1985, 该水解还可以用 HClO₄ 水溶液或用在 DMSO 中的 HO⁻ 进行。羟基封端、开环环氧化的聚丁二烯可以在共挤出、注射模塑或浸涂期间与光引发剂反应而形成酯，或可以使它们在底涂层的施加之前反应。面涂层应该由热塑性聚合物、亲水性聚合物和光引发剂构成。在施加这两个层之后，应该将涂层光固化。

[0190] 4. 底涂层可以由进一步沿着链环氧化的羟基封端聚丁二烯、例如得自 Sartomer 的 Poly bd600E 或类似物，和含伯羟基的光引发剂、例如 Irgacure2959 构成。该伯羟基可以在共挤出、注射模塑或浸涂之前或期间在有酸或碱催化剂的情况下与环氧化物反应形成 β-羟基醚：

[0191]

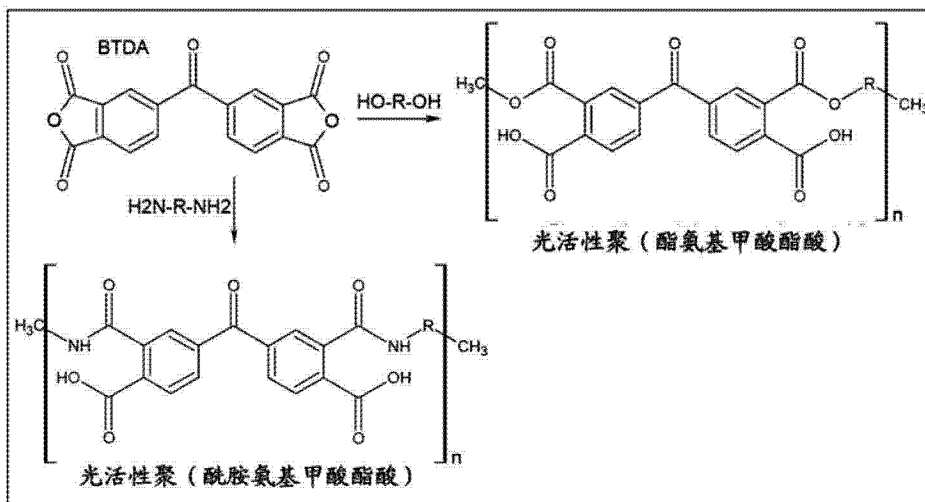


[0192] 该羟基封端、开环环氧化的聚丁二烯可以在共挤出、注射模塑或浸涂进一步与酸性光引发剂反应而形成酯,或可以使它们在底涂层的施加之前反应。面涂层应该由热塑性聚合物、亲水性聚合物和光引发剂构成。在施加这两个层之后,应该将涂层光固化。

[0193] 5. 底涂层可以由异氰酸酯封端的聚丁二烯,例如得自 Sartomer 的 Krasol NN-3A, 和含羧酸基(在这种情况下,反应产物在初始反应产物的脱羧基之后是酰胺)或羟基(在这种情况下,反应产物是氨基甲酸酯)的光引发剂构成。该异氰酸酯封端的聚丁二烯和光引发剂可以在共挤出、注射模塑或浸涂期间反应而形成产物,或可以使它们在底涂层的施加之前反应。面涂层应该由热塑性聚合物、亲水性聚合物和光引发剂构成。在施加这两个层之后,应该将涂层光固化。

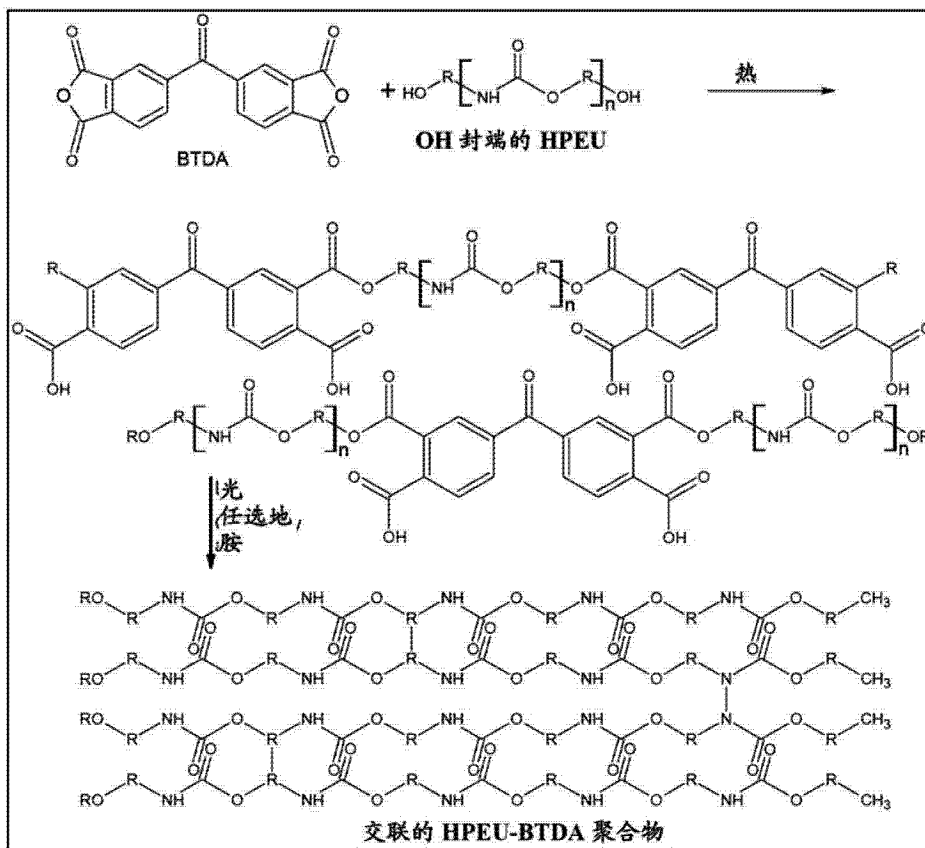
[0194] HPEU、PEO、聚(1, 2- 氧化丙烯)、聚(四氢呋喃)、糖、明胶、羟丙基甲基纤维素、淀粉接枝聚丙烯腈、淀粉接枝聚(丙烯酸)、PVOH、聚(乙烯亚胺)及用羟基或氨基封端的其它热塑性基质聚合物或亲水性聚合物可以与亲电性光引发剂例如 BTDA、2- 和 4- 苯甲酰苯甲酰氯和 Irgacure2959 酰氯反应而形成相应的光活性酯或酰胺。例如,BTDA 可以与 HPEU 反应而形成以下聚合物:

[0195]



[0196] 光活性 BTDA 基聚(酯氨基甲酸酯酸)的交联反应将是:

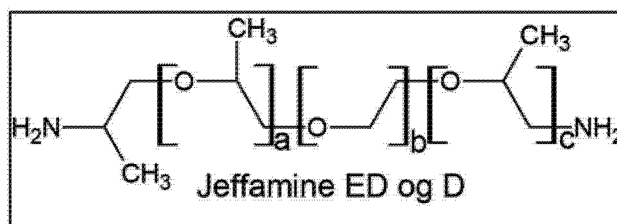
[0197]



[0198] 聚(酰胺酸)由 BTDA 和二胺在室温下形成。它们应该比聚(酯酸)具有更大水解稳定性并因此比该酯优选。酸基使该聚酰胺酸的性能变得依赖 pH 值：在提高 pH 值时，它们在水中的粘度(和溶解性)应该提高，并且在低 pH 值下(即作为中性物质)，它们应该可溶于极性有机溶剂例如 DMSO、DMA、DMF 和 NMP；对于酰胺酸的合成，与吡啶一起的这些溶剂也是最佳的。

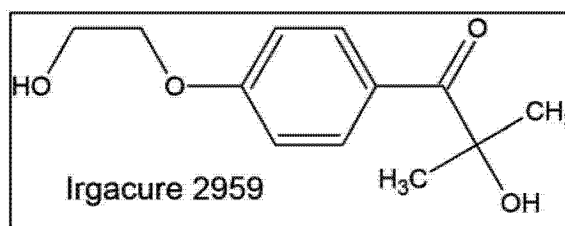
[0199] 下面作为二胺(得自 Huntsman)显示的 Jeffamine D-230(疏水性的 ;a=2-3,b=c=0)将自动地与 BTDA 反应：

[0200]



[0201] 聚酸酐可被 Irgacure2959 (得自 Ciba) 官能化：

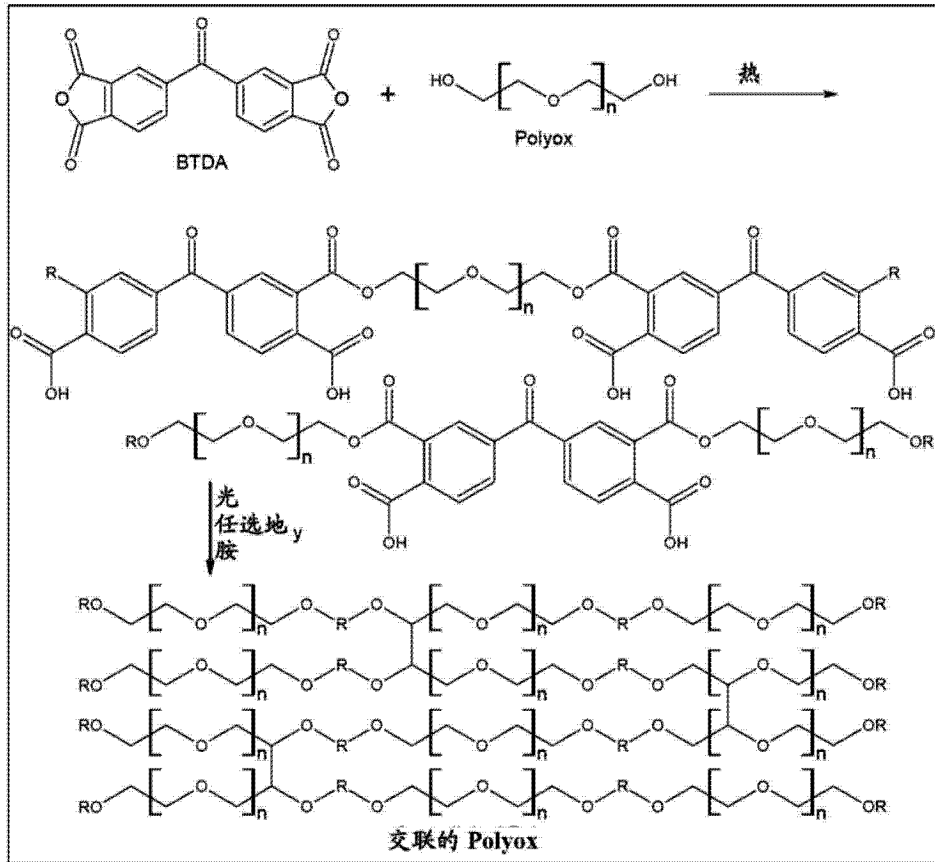
[0202]



[0203] 如上述，BTDA 可以与 PEO (Polyox) 及其它聚醚的羟基端基或与聚(乙烯亚胺)或

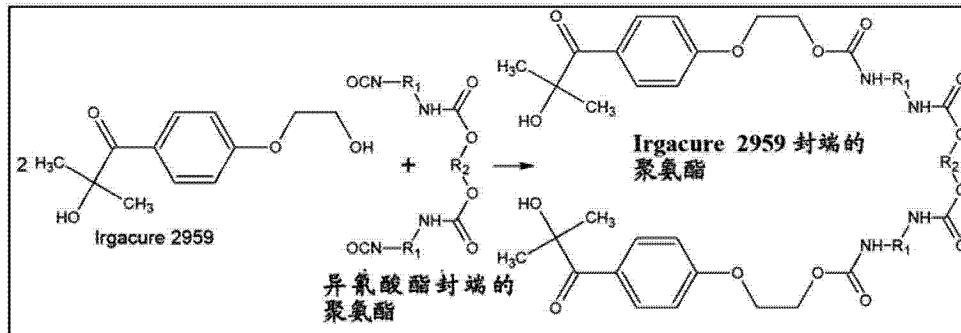
其它亲水性聚合物中的氨基反应。在 Polyox 的光固化后，形成稳定、交联的亲水性聚合物网络，当湿润时该网络变得非常滑：

[0204]



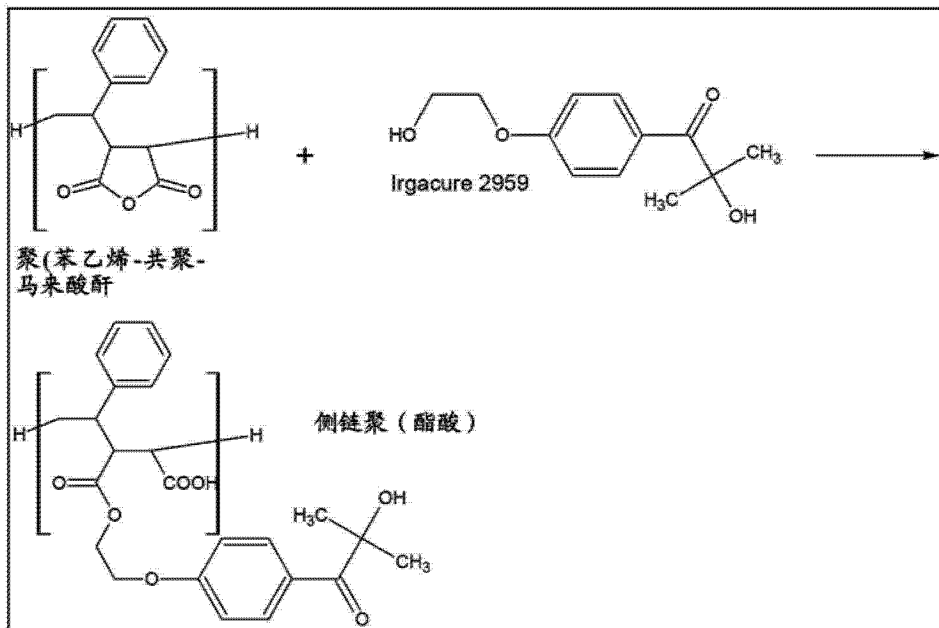
[0205] 作为热塑性基质聚合物的异氰酸酯封闭的聚氨酯也可以在两端被亲核性光引发剂(例如 Irgacure2959)官能化而形成光活性聚氨酯：

[0206]



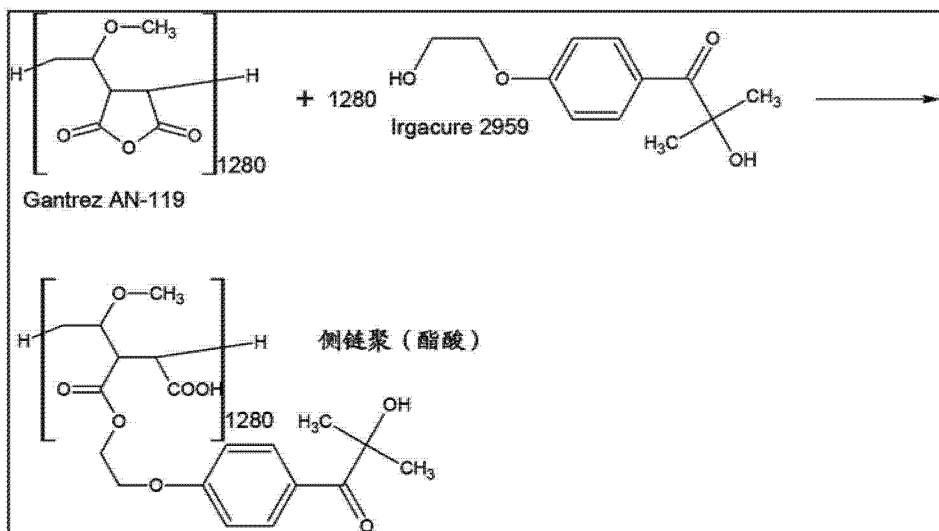
[0207] 类似地，可以用亲核性光引发剂(例如 Irgacure2959 或改性二苯甲酮)将热塑性基质聚合物聚(苯乙烯 - 共聚 - 马来酸酐) (SMA) 的侧链改性：

[0208]



[0209] 亲水性聚合物 Gantrez AN-119 [= 聚(马来酸酐 - 交替 - 甲基乙烯基醚)] 也可以在侧链被 Irgacure2959 官能化：

[0210]



[0211] 热塑性基质聚合物和亲水性聚合物的酸性组分可以通过用 SOCl_2 或 PCl_5 处理转化成相应的酰氯、磺酰氯或磷酰氯。或者，该酸可以用脱水剂，例如 $\text{N,N}'$ -二环己基碳二亚胺处理，形成在对亲核试剂的反应性方面类似于酸酐的物质。此种酰氯、磺酰氯和磷酰氯和相应的酸酐经对与亲核性光引发剂 [例如 Irgacure2959、2- 或 4- 羟基二苯甲酮、 N -(2- 羟乙基)-2- 苯甲酰基苯甲酰胺、 N -(2- 羟乙基)-4- 苯甲酰基苯甲酰胺、 N -(2- 氨基乙基)-2- 苯甲酰基苯甲酰胺和 N -(2- 氨基乙基)-4- 苯甲酰基苯甲酰胺] 的反应活化而形成相应的酯、酰胺、磺酰基酯、磺酰胺、磷酰基酯和磷酰氨 (phosphonamides)。热塑性基质聚合物和亲水性聚合物的酸性组分包括(甲基)丙烯酸的均聚和共聚物；马来酸；富马酸；巴豆酸；顺芷酸；衣康酸；二羧酸的一烷基酯； S - 乙烯基磺酸；乙烯基苯磺酸；2- 丙烯酰氨基-2- 甲基丙烷磺酸 (AMPS)；甲基丙烯酸 2- 磺乙酯； P - 乙烯基膦酸；含羧基的碳水化合物，例如果胶、海藻酸盐、CMC、红藻胶、角叉菜胶、阿拉伯胶、黄耆胶和黄原胶；明胶；和淀粉接枝聚(丙烯酸)。

[0212] 光活性酯和酰胺可以用过量的光活性亲核试剂和亲电子试剂通过酯的酯交换、转酰氨基作用或酸解由热塑性基质聚合物和亲水性聚合物形成。可以添加催化剂(例如锰或锌盐),并且如果待除去的光惰性组分具有比光活性组分低的沸点,则可以施加真空,以便从平衡状态除去光惰性组分。存在三种反应可能性,因为酯的聚合物侧可以都是酰基部分(例如聚丙烯酸酯中那样)和烷氧基部分(例如聚(乙酸乙烯酯)中那样):

[0213] 聚合物 -CO-OR+HO- 光引发剂→聚合物 -CO-O- 光引发剂 +HO-R (酯交换)

[0214] 聚合物 -CO-OR+H₂N- 光引发剂→聚合物 -CO-NH- 光引发剂 +HO-R (转酰氨基作用)

[0215] 聚合物 -O-COR+HOOC- 光引发剂→聚合物 -O-CO- 光引发剂 +HOOC-R (酸解)

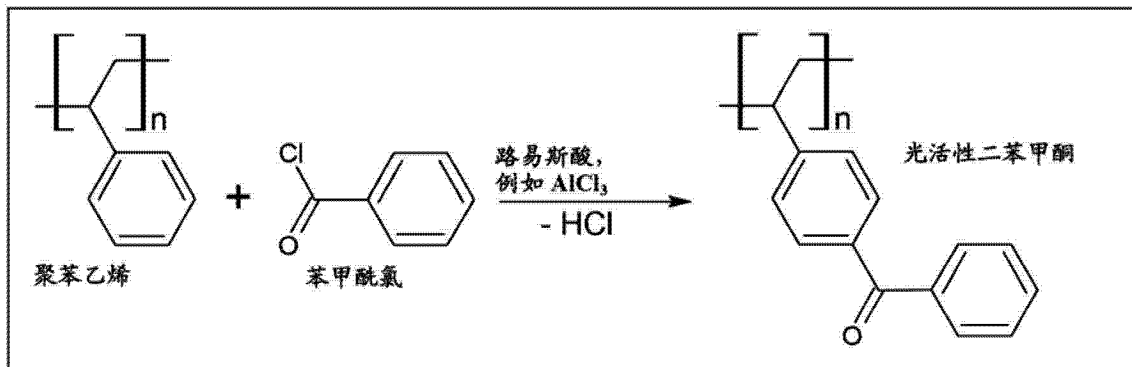
[0216] “聚合物 -CO-OR”可以是例如聚[(甲基)丙烯酸烷基酯]、聚(巴豆酸烷基酯)、聚(惕各酸烷基酯)、聚(马来酸二烷基酯)、聚(富马酸二烷基酯)和聚(衣康酸二烷基酯)。“聚合物 -O-COR”可以是例如聚(乙酸乙烯酯)。“HO- 光引发剂”可以是例如 Irgacure2959、2- 或 4- 羟基二苯甲酮、N-(2- 羟乙基)-2- 苯甲酰基苯甲酰胺和 N-(2- 羟乙基)-4- 苯甲酰基苯甲酰胺。“H₂N- 光引发剂”可以是例如 N-(2- 氨基乙基)-2- 苯甲酰基苯甲酰胺和 N-(2- 氨基乙基)-4- 苯甲酰基苯甲酰胺。“HOOC- 光引发剂”可以是例如 2- 或 4- 苯甲酰基苯甲酸和 Irgacure2959 酸。

[0217] 数种自由基聚合的单嵌段、二嵌段和三嵌段共聚物适合作为热塑性基质聚合物和亲水性聚合物(参见上面)。那些二嵌段和三嵌段共聚物中的每一疏水性嵌段[例如苯乙烯类,例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯基吡啶、乙基苯乙烯、叔丁基苯乙烯、异丙基苯乙烯、二甲基苯乙烯及其它烷基化苯乙烯类;(甲基)丙烯酸类酯,例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸 2- 乙基己酯、丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯和甲基丙烯酸异丁酯;丁二烯;氯丁二烯;卤乙烯,例如氯乙烯;乙烯基腈,例如丙烯腈和甲基丙烯腈;乙烯基酯,例如乙酸乙烯酯、柯赫酸乙烯酯和丙酸乙烯酯;乙烯;丙烯;1- 丁烯和异丁烯的均聚和共聚物]和每一亲水性嵌段[例如 N- 乙烯基吡咯烷酮;(甲基)丙烯酸;马来酸;富马酸;巴豆酸;顺芷酸;衣康酸;二羧酸的一烷基酯;(甲基)丙烯酰胺;N- 羟甲基(甲基)丙烯酰胺及其它 N- 烷基丙烯酰胺;N,N- 二烷基(甲基)丙烯酰胺,例如 N,N- 二甲基(甲基)丙烯酰胺;S- 乙烯基磺酸、乙烯基苯磺酸、2- 丙烯酰氨基-2- 甲基丙烷磺酸(AMPS)、甲基丙烯酸 2- 磺乙酯和 P- 乙烯基磺酸的盐和酸式形式;乙烯胺的酰胺,例如是 N- 乙烯基甲酰胺或 N- 乙烯基乙酰胺;乙烯基吡啶;乙烯基咪唑;(甲基)丙烯酸氨基烷基酯,例如(甲基)丙烯酸二甲氨基乙酯和(甲基)丙烯酸二-叔丁氨基乙酯;和 N,N- 二甲基-N- 甲基丙烯酰氧基乙基-N-(3- 磺丙基)铵甜菜碱(SPE)的均聚和共聚物]可以适合地以使得光引发剂在自由基聚合期间保持无变化的方式与少量自由基可聚合光引发剂共聚合。此种自由基可聚合光引发剂包括光引发剂的醇或胺衍生物(例如 Norrish I 型光引发剂如 Irgacure2959 和 / 或氢提取光引发剂如 4- 羟基二苯甲酮)与可聚合亲电子试剂如(甲基)丙烯酸、马来酸、富马酸、衣康酸、巴豆酸、顺芷酸、N- 丙烯酰基甘氨酸(或它们的衍生物,例如酸酐和酰氯)、2- 乙基-4, 4- 二甲基-5- 噁唑酮、2-(2- 丙烯基)-4, 4- 二甲基-5- 噁唑酮、2- 乙基-4, 4- 二乙基-5- 噁唑酮或 2- 乙基-4, 4- 四亚甲基-5- 噁唑酮的酯或酰胺。自由基可聚合光引发剂还包括光引发剂的酸衍生物(例如 Irgacure2959 酸和 / 或 2- 或 4- 苯甲酰基苯甲酰氯)和可聚合酸的醇或胺衍生物(例如甲基丙烯酸 2- 羟乙酯或丙烯酸 2- 羟乙酯)与 2- 乙基噁唑啉或 2-(2- 丙烯基)

噁唑啉(它们与羧酸基反应形成自由基可聚合酯)的酯或酰胺。

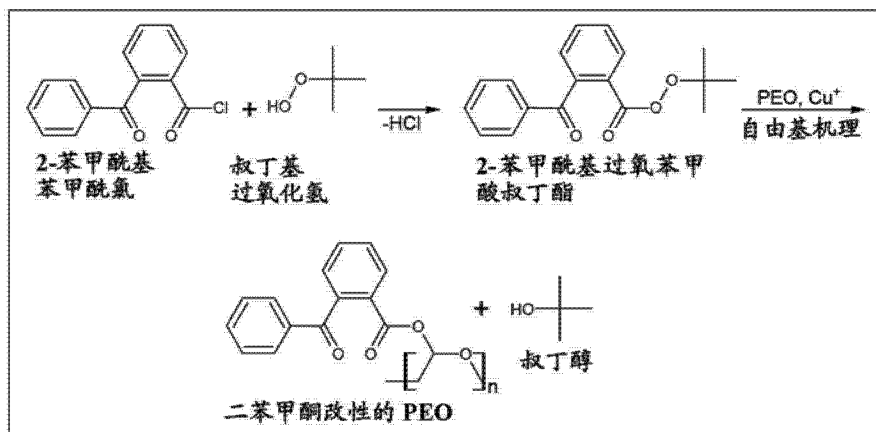
[0218] 二苯甲酮可以通过富电子芳族部分与苯甲酰氯和作为催化剂的路易斯酸例如 AlCl_3 的 Friedel-Crafts 苯甲酰化原位形成。芳族酸酐,例如邻苯二甲酸酐、均苯四酸二酐(1, 2, 4, 5- 苯四羧酸二酐)和 BTDA 比苯甲酰氯更低反应性,但是也可以使用。如果芳族部分的对位是未占用的,则该对位化合物是主要产物,原因在于苯甲酰基的尺寸(参见例如 J. March :“Advanced Organic Chemistry. Reaction, Mechanisms, and Structure”, 3. ed. , p. 484-7, Wiley-Interscience, New York, 1985)。然而,该方法也可以用于没有未占对位的芳族部分。该芳族部分可以是乙烯基吡啶、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、二甲基苯乙烯及其它烷基化苯乙烯的均聚或共聚物部分。已经用于制备 HPEU 的任何芳族二异氰酸酯或芳族二醇也可以被苯甲酰化。该芳族部分可以存在于热塑性基质聚合物或亲水性聚合物或两者中。苯甲酰氯的芳族环本身也可以被取代;苯甲酰氯上的供电子取代基将提高反应速率。作为实例,采用普通的聚苯乙烯,发生以下反应:

[0219]



[0220] 醚例如 PEO、聚(1, 2- 氧化丙烯)或聚(四氢呋喃)可以通过与含羧基的光引发剂的叔丁基过氧化酯反应加以丙烯酰氧基化获得醚酯和叔丁醇(参见 J. March :“Advanced Organic Chemistry. Reaction, Mechanisms, and Structure”, 3. ed. , p. 636-7, Wiley-Interscience, New York, 1985)。该醚可以存在于热塑性基质聚合物或亲水性聚合物或两者中。例如,与二苯甲酮衍生物(2- 苯甲酰基苯甲酰氯)的偶合在这里显示出:

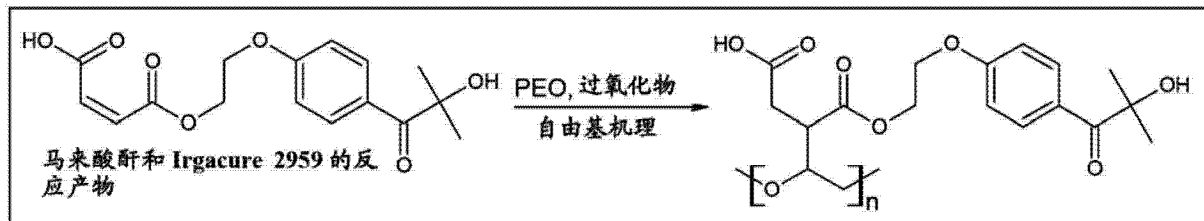
[0221]



[0222] 反应还可以与 BTDA 或与 Norrish I 型光引发剂的酰氯衍生物,例如 Irgacure2959 酰氯进行。

[0223] 醚例如 PEO、聚(1,2-氧化丙烯)或聚(四氢呋喃)可以在过氧化物存在下将光引发剂双键烷基化(即加成)而产生相应的烷基化醚。最佳结果在缺电子烯烃例如马来酸酐的情况下获得(参见 C. Walling, E. S. Huyser: "Free radical additions to olefins to form carbon-carbon bonds", Organic Reactions, 13, 91-149)。该醚可以存在于热塑性基质聚合物或亲水性聚合物或两者中。亲核性光引发剂(例如 Irgacure2959)可以例如通过与马来酸酐酯化获得缺电子双键。

[0224]



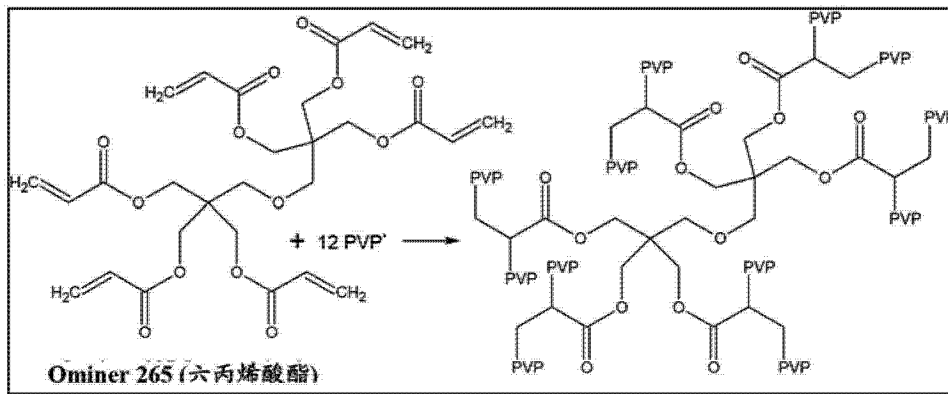
[0225] PEO 与脲形成强水溶性络合物(参见 N. Clinton and P. Matlock: "Ethylene oxide polymers and copolymers", Encyclopaedia of Polymer Science and Engineering, 2. edition, eds. H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, vol. 6, p. 252 (1986))。亲电性光引发剂(例如 2- 或 4- 苯甲酰苯甲酰氯、BTDA 或 Irgacure2959 酰氯)可以与 N-(2- 羟乙基)脲反应而形成相应的光引发剂酯脲,它将与 PEO 形成强非共价络合物。或者,氨基封端的聚脲可以与亲电性光引发剂(例如 2- 或 4- 苯甲酰苯甲酰氯或 Irgacure2959 酰氯)反应而形成相应的光引发剂酰胺聚脲,它将与 PEO 形成强非共价络合物。异氰酸酯基封端的聚脲可以与亲核性光引发剂(例如 Irgacure2959)反应而形成相应的光引发剂氨基甲酸酯聚脲,它将与 PEO 形成强非共价络合物。

[0226] 在另一个实施方案中,多种光引发剂部分与低分子量支架共价连接,例如该光引发剂可以与低分子支架,例如星形的,或枝状体共价连接。

[0227] 术语“低分子量”是指分子量至多 10kDa 的支架(没有光引发剂部分)。

[0228] 在其中不禁止少量残余单体的可能存在的应用中,一定范围的丙烯酸酯单体和低聚物可以添加到涂层中,例如聚丁二烯二丙烯酸酯(San Esters)、OmnilaneJL-103M(丙烯酸酯氨基甲基取代的纤维素酯聚合物;得自 IGM/Bomar)、Omnilane BR3641AA(1,3-官能化脂族氨基甲酸酯丙烯酸酯,粘合促进剂)、Omnilane BDE-1029(1,4-官能化树枝状聚酯丙烯酸酯共混物)。此种化合物可以通过与得自光固化的自由基,例如 PVP 中心的自由基反应而交联:

[0229]



[0230] 从上述而显而易见地看出,本发明利用共价交联方法,该方法不要求借助于(甲基)丙烯酸酯单体的交联,并且该涂料组合物因此在最令人感兴趣的实施方案中不包含(甲基)丙烯酸类单体。残留丙烯酸酯可能是剧毒、遗传毒性(genotoxic)、致癌的,或它们可能引起过敏、皮疹、致敏或最多仅是局部刺激性的。因此,最好避免具有残留丙烯酸酯或其它反应性单体的体系。

[0231] 医疗器械元件的制备的详细程序

[0232] 步骤(i)

[0233] 在该方法的初始步骤中,提供预制成形制品和/或热塑性基材聚合物。

[0234] 如从“热塑性基材聚合物”部分显而易见地看出,该基材聚合物通常是按适合的物理形式,例如粒料、碎片、细粒等买卖的商业产品。因此,预处理或制备通常是不必要的。

[0235] 如果使用两种或更多种基材聚合物的混合物,则通常所期望的是将该聚合物均化,或者按熔融形式均化或通过将该聚合物溶解在常用溶剂中接着通过常规程序和涉及常规设备,例如喷涂、辊筒干燥或沉淀在非溶剂中除去溶剂来均化。优选地,将溶剂溶液流延成膜并通过任何常规方法从该膜中除去溶剂。减压和/或高温可用来帮助溶剂除去。在熔融加工之前可以将所得的均相共混物切碎或造粒。

[0236] 从“预制成形制品”部分进一步清楚成形制品通常可以从商业源获得,或容易地如相关领域技术人员已知的那样制备。或者,但也非常令人感兴趣的是,成形制品可以在它用于本发明方法之前制备,在某些实施方案中,甚至在与其中应用该方法的相同生产线中制备。此外,可以在用于本发明方法之前预处理并甚至预涂覆该预制成形制品。

[0237] 步骤(ii)

[0238] 用于制备医疗器械元件的涂料组合物可以通过将它的成分溶解在常用溶剂中来制备。然后可以除去该溶剂而留下基质聚合物、亲水性聚合物、一种或多种光引发剂和任何添加剂的均相共混物,该共混物准备挤出。任何常规程序或设备可以用于溶剂除去,例如喷涂、辊筒干燥或在非溶剂例如丙酮或四氯化碳中沉淀。优选地,将溶剂溶液流延成膜并通过任何常规方法从该膜中除去溶剂。然后可以在对流烘箱中在环境温度到大约70°C的温度下加热该流延膜。减压可用来帮助溶剂除去。在熔融加工或粉末涂覆之前可以将所得的均相共混物切碎或造粒。

[0239] 在另一个实施方案中,基质聚合物和亲水性聚合物,优选基质聚合物中一种或多种在涂层的形成中(即在步骤(iii)或步骤(iv)中)原位聚合。

[0240] 通常,将对应于基质聚合物或亲水性聚合物或两者的单体或预聚物的混合物与涂

料组合物的其它成分混合。通常将单体或预聚物的均匀混合物加热并使之反应完成(例如 99-100%转化率)。单体或预聚物的反应可以在连续法中例如在双螺杆挤出机或类似物中进行。该反应也可以按间歇法在有或者没有搅拌的情况下进行。在熔融加工或粉末涂覆之前可以将该混合物或所得均相共混物在冷却步骤之后切碎或造粒。

[0241] 如下面对步骤(iii)描述的那样,随后可以将该造粒的涂料组合物挤出,注射模塑或粉末涂覆在预制成形制品或热塑性基材聚合物上。

[0242] 在一个实施方案中,将对应于基质聚合物的单体或预聚物与涂料组合物的其它成分混合。

[0243] 例如,将含有有机异氰酸酯、低分子量聚乙二醇、扩链剂和适合量的催化剂的混合物与亲水性聚合物、一种或多种光引发剂及其它添加剂混合。

[0244] 该有机二异氰酸酯反应物可以是由 4-26 个碳原子,更通常 6-20 个碳原子,优选 8-15 个碳原子的任何脂族、脂环族、脂族-脂环族、芳族或脂族-芳族化合物。代表性的二异氰酸酯是四亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、三甲基六亚甲基二异氰酸酯、二聚酸二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、二乙基苯二异氰酸酯、十亚甲基-1,10-二异氰酸酯、亚环己基-1,2-二异氰酸酯、亚环己基 1,4-二异氰酸酯和亚甲基双(环己基-4-异氰酸酯);和芳族异氰酸酯例如 2,4-和 2,6-苯亚甲基二异氰酸酯、4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、联茴香胺二异氰酸酯、甲苯胺二异氰酸酯、苯二甲基二异氰酸酯和四氢萘-1,5-二异氰酸酯。

[0245] 聚(氧化烯)二醇通常衍生自 C2-C4 氧化烯例如氧化乙烯、氧化丙烯、丙二醇、四氢呋喃、氧化异丁烯、丁二醇和氧化丁烯(或聚(四氧亚甲基)及其它聚醚多元醇的共混物)并且还包括通过将氧化乙烯加成到 1,2-氧化丙烯或通过氧化乙烯加成到聚(氧化丙烯)链上获得的无规或嵌段共聚物。此外,亲水性多元醇也可以是支化的或引入支化例如 **Tegomer[®] D 3403** 中那样。

[0246] 扩链剂的实例包括二醇例如乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、1,4-丁二醇、己二醇、硫二甘醇、2,2-二甲基丙烷-1,3-二醇、1,4-双(羟甲基)苯、双(羟乙基)二硫化物、环己烷二甲醇和氢醌;二胺例如亚乙基二胺、六亚甲基二胺和 1,4-丁烷二胺;二酰肼例如碳二酰肼、草酸酰肼、肼和取代的肼。优选的扩链剂是乙二醇、二乙二醇及其它含 2-6 个碳原子的亚烷基二醇。

[0247] 适合的催化剂包括锡盐和有机锡酯例如辛酸亚锡和二月桂酸二丁基锡,叔胺例如三亚乙基二胺(DABCO[™])、N,N,N',N'-四甲基-1,3-丁烷二胺及其它用于氨基甲酸酯反应的公认催化剂。

[0248] 在一个特定的实施方案中,光引发剂可以含有官能团例如羟基、羧基或胺基作为单、二或多官能化光引发剂并且可以聚合成基质聚合物。一官能化光引发剂将终止聚氨酯的聚合并产生末端官能化的聚氨酯。连续聚合方法将具有特别的利益,例如在双螺杆挤出机或类似连续方法中的聚合。

[0249] 原位聚合的优点是避免一些方法步骤例如干燥、配混、造粒并因此避免一些类型的表征。此外,材料得到理想地混合并且降解减少,因为经造粒的涂料组合物可以直接地使用,而不需要任何进一步处理。

[0250] 将在下面更详细地描述涂层形成中基质聚合物的原位聚合的一个实例。

[0251] 因为PVP不与用来制备HPEU的任何组分反应,所以可以通过将PVP添加到HPEU合成的配方中制备含PVP和亲水性聚醚氨酯的涂料组合物。或者,该组合物的组分可以通过熔融配混而共混,例如在Brabender混合器中,或采用单或双螺杆挤出机共混。在这样的情况下,在适合的溶剂中混合HPEU和PVP,其中HPEU与PVP的比例可以按重量为99:1-30:70。该优选的比例按重量为大约50:50。适合的溶剂是DMSO、DMF、DMAC和NMP。这些高沸点的溶剂可以单独使用,但是优选与低沸点的溶剂例如THF、二氯甲烷或甲基乙基酮混合。最优选地,使用DMAC与THF比例为3:2的溶剂混合物。该组合物可以为溶剂中的大约1wt%-20wt%,优选大约4-12wt%。明显的是,如果通过上述乳液聚合制备HPEU,则水可以充当溶剂并仅向其中添加PVP。

[0252] 可以将具有低分子量、低聚物、聚合物的或具有官能团的光引发剂共混并最终在热熔共混期间通过化学键接枝到热塑性基质聚合物上。

[0253] 步骤(iii)

[0254] 这一步骤包括将步骤(ii)的涂料组合物或连同步骤(i)的热塑性基材聚合物一起挤出、注射模塑或粉末涂覆在预制成形制品上以致提供其上具有所述涂料组合物层的所述预制成形制品和/或基材聚合物的医疗器械元件,其中当同时存在所述预制成形制品和基材聚合物时,所述预制成形制品在其上具有所述基材聚合物的层。

[0255] 这一步骤涵盖三个主要的实施方案。

[0256] 在第一个主要的实施方案中,仅在步骤(i)中提供预制成形制品,并且步骤(iii)包括将步骤(ii)的涂料组合物挤出、注射模塑或粉末涂覆在步骤(i)的预制成形制品上以致提供其上具有所述涂料组合物层的所述预制成形制品的医疗器械元件。

[0257] 在第二个主要的实施方案中,仅在步骤(i)中提供热塑性基材聚合物,并且步骤(iii)包括将步骤(ii)的涂料组合物连同步骤(i)的热塑性基材聚合物一起挤出或注射模塑以致提供其上具有所述涂料组合物层的所述热塑性基材聚合物的医疗器械元件。

[0258] 在第三个主要的实施方案中,在步骤(i)中提供预制成形制品以及热塑性基材聚合物,其中步骤(iii)包括将步骤(ii)的涂料组合物连同步骤(i)的热塑性基材聚合物挤出或注射模塑在预制成形制品上以致提供所述预制成形制品和所述热塑性基材聚合物的医疗器械元件,所述预制成形制品在其上具有所述热塑性基材聚合物的层并且所述热塑性基材聚合物在其上具有所述涂料组合物的层。

[0259] 将在下面论述这三个主要的实施方案。

[0260] 在该第一主要实施方案的第一变体中,将涂料组合物的熔体挤出到预制成形制品的表面上(参见例如实施例5)。

[0261] 在该第一主要实施方案的第二个变体中,将涂料组合物的熔体注射模塑到预制成形制品的表面上。

[0262] 在该第一主要实施方案的第三个变体中,将涂料组合物的熔体粉末涂覆到预制成形制品的表面上。

[0263] 在第二主要实施方案的一个变体中,将热塑性基材聚合物的熔体和涂料组合物的熔体挤出以产生成形制品,该成形制品在该基材聚合物的表面上具有该涂料组合物的涂层。

[0264] 在第二主要实施方案的另一个变体中,将热塑性基材聚合物的熔体和涂料组合物

的熔体注射模塑以产生成形制品,该成形制品在该基材聚合物的表面上具有该涂料组合物的涂层。这一令人感兴趣的变体可以按两步骤注射模塑方法进行,其中首先模塑涂料组合物的外层接着模塑热塑性基材聚合物。

[0265] 在该第三主要实施方案的一个变体中,将基材聚合物的熔体和涂料组合物的熔体挤出到预制成形制品的表面上(参见例如实施例 5)。

[0266] 在该第三主要实施方案的另一个变体中,将基材聚合物的熔体和涂料组合物的熔体注射模塑到预制成形制品的表面上。这一令人感兴趣的变体可以按两步骤注射模塑方法进行,其中首先使用固体核模塑涂料组合物的外层,接着使用预制成形制品作为芯模塑热塑性基材聚合物。

[0267] 可以使用任何常规和可商购的挤出设备将涂料组合物挤出 / 与基材聚合物共挤出。适合的共挤出设备可以是购买的,例如,从 Genca Cable Company, Clearwater, Fla., 或从 Wayne Machine and Die Company, Totowa, N. J. 购买,或如果需要,可以为任何特定医疗器械元件的制造设计常规的共挤出设备。

[0268] 或者,组合物可以十字头挤出或共挤出到预制成形制品,例如聚合物制品上。表皮层的挤出是常规方法,其中使热塑性材料(在这里,热塑性基材聚合物或涂料组合物)的熔体经过模具直接计量到固体、连续、成形的表面上。

[0269] 此外,可以如 US5, 061, 424 和 6, 447, 835 中所述进行(共)挤出和注射模塑。

[0270] 还可以注射模塑涂料组合物以致在热塑性基材聚合物或预制成形制品上提供涂层。注射模塑变体可以是一个或两个方法步骤。在对应于第一主要实施方案(参见上面)的第二个变体的一个变体中,在高压下将涂料组合物注射到使用预制成形制品的固体核的模具中,该模具是最终产物形状的颠倒形状。在第二个变体(对应于第二主要实施方案(参见上面)的第二个变体)中,步骤(iii)可以按两个子步骤进行,即首先使用固体核模塑涂料组合物,移除该固体核,随后模塑该热塑性基材聚合物,任选地使用略微更小的固体核模塑。在第三个变体(对应于第三主要实施方案(参见上面)的第二个变体)中,步骤(iii)可以按两个子步骤进行,即首先使用固体核模塑涂料组合物,移除该固体核,随后模塑该热塑性基材聚合物,使用该预制固体制品作为固体核模塑。在第四个变体(对应于第二主要实施方案(参见上面)的第二个变体)中,步骤(iii)可以按两个子步骤进行,即首先使用一个尺寸的空腔模塑热塑性基材聚合物,移除该空腔,随后使用略微更大的空腔将该涂料组合物模塑到该热塑性基材聚合物上。在第五个变体(对应于第三主要实施方案(参见上面)的第二个变体)中,可以按两个子步骤进行,即首先使用同样大小的空腔和作为核的预制成形制品模塑热塑性基材聚合物,移除该空腔,随后使用略微更大的空腔将该涂料组合物模塑到该热塑性基材聚合物上。

[0271] 对于通常遵循常规原理的粉末涂覆,可以将含有亲水性聚合物、光引发剂和热塑性基质聚合物的经造粒化合物碾磨到 5-250 微米的颗粒尺寸。通常,颗粒尺寸分布在 10-100 微米范围内的粉末涂料组合物是优选的。

[0272] 通常通过喷涂或通过使用流化床系统涂覆该粉末涂料组合物。在金属基材(预制成形制品)的情况下,通过静电喷涂涂覆该涂料是优选的。在喷涂的情况下,可以按单程扫描或以数次通过涂覆粉末涂料以提供具有该优选厚度的膜。

[0273] 在通过喷涂或通过使用流化床系统或工业中已知的任何其它粉末涂料涂覆技术

涂覆该粉末之后,将该热塑性粉末加热到大约 80-200℃,取决于基材的类型,以形成大约 5-250 微米厚,通常大约 10-100 微米厚的均匀涂层。

[0274] 在本发明的各种实施方案内,配混物中的热塑性基质聚合物可以与可聚合光引发剂“原位”聚合,或该热塑性基质聚合物可以在聚合之后用光引发剂改性,以致获得聚合物和光引发剂之间的共价键接。亲水性聚合物也可以通过亲水性单体与含光引发剂的单体的共聚包含光活性基团,或该光活性基团可以通过亲水性聚合物和光引发剂之间的化学反应共价键接。

[0275] 涂料组合物的干层厚度通常是 2.5-500 μm,优选 2.5-125 μm。

[0276] 基材聚合物(如果存在)的厚度通常是 5-1000 μm,更通常 10-50 μm 或 100-500 μm。

[0277] 通过该方法获得的医疗器械元件是干燥的并一般是不粘连的,直到通过手触弄湿或用液体湿润,此时它显示光滑、润滑的表面。认为亲水性聚合物(例如 PVP)的链既通过物理截留又通过共价键接基本上而俘获在基质聚合物中。

[0278] 本发明方法尤其可用于制备具有棒或管形状的医疗器械元件。例如,如此制备的导液管当与含水流体接触时立刻变得润滑并因此非常有助于承受导管插入术的病人的舒适。呈导线形式的挤出棒材当湿润时变得润滑并因此容易地滑动。

[0279] 在挤出或注射模塑之后,冷却医疗器械元件可能是必要的,例如通过冷空气或在水浴中冷却。

[0280] 这就是说,步骤(iii)的当前最优的实施方案是包括(共)挤出的那些。

[0281] 步骤(iv)

[0282] 在随后的步骤中,用 UV 或可见光辐射涂料组合物以致使该涂料组合物共价交联。UV 或可见光定义为波长 100-750nm 的光。尤其相关的波长范围是 100-250nm 和 250-400nm (都是 UV 光),和 400-750nm (可见光)。在本发明范围内,术语“光固化(photo-curing)”,“光固化(photo-cure)”等是指利用 UV 或可见光固化。利用 UV 光固化是优选的,但是利用蓝光(可见光波长范围)固化同样可应用。

[0283] UV 或可见光可以利用多色或单色 UV 或可见光源施加,优选具有高强度和具有尽可能充分与光引发剂的吸收光谱配合的发射光谱。在没有反应性单体的情况下,涂层的交联仅通过自 UV(或可见光)辐射的光引发剂获得的自由基的双分子结合进行。因此,如果光强度加倍,自由基的浓度也加倍,但是交联反应的量成为四倍。这是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、镓或显著地影响输出光谱的其它元素,(iii) 氙弧灯,脉冲和非脉冲的,和(iv) 卤素灯(主要发射可见光)。适合的单色光源包括:(v) 气态和固态激光(可能二倍频、三倍频、四倍频或按其它方法操纵频率的),脉冲和非脉冲的,和(vi) 在 UV 和可见光区中的发光二极管,脉冲和非脉冲的。

[0284] 最佳辐射时间和光强度可以容易地由技术人员通过常规试验找到,例如实施例 6 中所述那样。出于实际原因(例如医疗器械的大规模生产),辐射时间优选应该不超过 300 秒,尤其是不应该超过 600 秒。

[0285] 本发明方法的当前最优的实施方案包括:

[0286] I. 医疗器械元件的制备方法,所述方法包括以下步骤:

[0287] (i) 提供热塑性基材聚合物;

[0288] (ii) 提供涂料组合物,它包含选自亲水性聚氨酯聚合物和两亲性嵌段共聚物的热塑性基质聚合物,选自聚氧化乙烯的亲水性聚合物,和两种或更多种不同的光引发剂;

[0289] (iii) 将步骤(ii)的涂料组合物和步骤(i)的热塑性基材聚合物共挤出以致提供其上具有所述涂料组合物层的所述基材聚合物的医疗器械元件;

[0290] (iv) 用 UV 或可见光辐射该涂料组合物以使所述涂料组合物共价交联。

[0291] I I. 医疗器械元件的制备方法,所述方法包括以下步骤:

[0292] (i) 提供热塑性基材聚合物;

[0293] (ii) 提供涂料组合物,它包含选自亲水性聚氨酯聚合物和两亲性嵌段共聚物的热塑性基质聚合物,选自聚氧化乙烯的亲水性聚合物,和一种或多种与聚合物或支架共价连接的光引发剂;

[0294] (iii) 将步骤(ii)的涂料组合物和步骤(i)的热塑性基材聚合物共挤出以致提供其上具有所述涂料组合物层的所述基材聚合物的医疗器械元件;

[0295] (iv) 用 UV 或可见光辐射该涂料组合物以使所述涂料组合物共价交联。

[0296] I I I. 医疗器械元件的制备方法,所述方法包括以下步骤:

[0297] (i) 提供预制成形制品和任选地,热塑性基材聚合物;

[0298] (ii) 提供涂料组合物,它包含选自亲水性聚氨酯聚合物和两亲性嵌段共聚物的热塑性基质聚合物,选自聚氧化乙烯的亲水性聚合物,和两种或更多种不同的光引发剂;

[0299] (iii) 将步骤(ii)的涂料组合物共挤出在该预制成形制品和如果存在的步骤(i)的热塑性基材聚合物上以致提供其上具有所述涂料组合物层的所述预制成形制品和如果存在的所述基材聚合物的医疗器械元件,其中当存在所述基材聚合物时,所述预制成形制品在其上具有所述基材聚合物的层;

[0300] (iv) 用 UV 或可见光辐射该涂料组合物以使所述涂料组合物共价交联。

[0301] IV. 医疗器械元件的制备方法,所述方法包括以下步骤:

[0302] (i) 提供预制成形制品和任选地,热塑性基材聚合物;

[0303] (ii) 提供涂料组合物,它包含选自亲水性聚氨酯聚合物和两亲性嵌段共聚物的热塑性基质聚合物,选自聚氧化乙烯的亲水性聚合物,和一种或多种与聚合物或支架共价连接的光引发剂;

[0304] (iii) 将步骤(ii)的涂料组合物共挤出在该预制成形制品和如果存在的步骤(i)的热塑性基材聚合物上以致提供其上具有所述涂料组合物层的所述预制成形制品和如果存在的所述基材聚合物的医疗器械元件,其中当存在所述基材聚合物时,所述预制成形制品在其上具有所述基材聚合物的层;

[0305] (iv) 用 UV 或可见光辐射该涂料组合物以使所述涂料组合物共价交联。

[0306] V. 医疗器械元件的制备方法,所述方法包括以下步骤:

[0307] (i) 提供热塑性基材聚合物;

[0308] (ii) 提供涂料组合物,它包含选自亲水性聚氨酯聚合物和两亲性嵌段共聚物的热塑性基质聚合物,选自聚氧化乙烯的亲水性聚合物,和一种或多种不同的光引发剂,例如两种或更多种不同的光引发剂,其中此种光引发剂可以与聚合物或支架共价连接;

[0309] (iii) 将步骤(ii)的涂料组合物和步骤(i)的热塑性基材聚合物注射模塑以致提供其上具有所述涂料组合物层的所述基材聚合物的医疗器械元件;

- [0310] (iv) 用 UV 或可见光辐射该涂料组合物以使所述涂料组合物共价交联。
- [0311] VI. 医疗器械元件的制备方法, 所述方法包括以下步骤:
- [0312] (i) 提供预制成形制品和任选地, 热塑性基材聚合物;
- [0313] (ii) 提供涂料组合物, 它包含选自亲水性聚氨酯聚合物和两亲性嵌段共聚物的热塑性基质聚合物, 选自聚氧化乙烯的亲水性聚合物, 和一种或多种不同的光引发剂, 例如两种或更多种不同的光引发剂, 其中此种光引发剂可以与聚合物或支架共价连接;
- [0314] (iii) 将步骤(ii) 的涂料组合物注射模塑在该预制成形制品和如果存在的步骤(i) 的热塑性基材聚合物上以致提供其上具有所述涂料组合物层的所述预制成形制品和如果存在的所述基材聚合物的医疗器械元件, 其中当存在所述基材聚合物时, 所述预制成形制品在其上具有所述基材聚合物的层;
- [0315] (iv) 用 UV 或可见光辐射该涂料组合物以使所述涂料组合物共价交联。
- [0316] 新型医疗器械
- [0317] 应该相信, 由上述方法产生的医疗器械元件代表本身是新颖的产品。
- [0318] 因此, 本发明还涉及包含热塑性基材聚合物的医疗器械元件的新型医疗器械, 该热塑性基材聚合物在其上具有(a) 热塑性基质聚合物和(b) 亲水性聚合物的共价交联涂料组合物的层; 其中将所述涂料组合物与所述热塑性基材聚合物(共) 挤出或注射模塑, 或将所述涂料组合物粉末涂覆在所述热塑性基材聚合物上; 和其中该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和该涂料组合物暴露于 UV 或可见光的结果。
- [0319] 本发明进一步涉及包含预制成形制品的医疗器械元件的新型医疗器械, 该预制成形制品在其上具有(a) 热塑性基质聚合物和(b) 亲水性聚合物的共价交联涂料组合物的层; 其中将所述涂料组合物挤出, 注射模塑或粉末涂覆在所述预制成形制品上; 和其中该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和该涂料组合物暴露于 UV 或可见光的结果。
- [0320] 本发明更进一步涉及包含预制成形制品的医疗器械元件的新型医疗器械, 该预制成形制品在其上具有热塑性基材聚合物的层, 其中所述热塑性基材聚合物在其上具有(a) 热塑性基质聚合物和(b) 亲水性聚合物的共价交联涂料组合物的层; 其中将所述涂料组合物(共) 挤出, 注射模塑或粉末涂覆在所述预制成形制品和所述热塑性基材聚合物上; 和其中该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和该涂料组合物暴露于 UV 或可见光的结果。
- [0321] 在上述令人感兴趣的实施方案中, 所述一种或多种光引发剂与该热塑性基质聚合物的分子和 / 或亲水性聚合物的分子共价连接。
- [0322] 遵循上面进一步论述, 所述涂料组合物不包含(甲基) 丙烯酸类单体的低分子量残余物。
- [0323] 可用作预制成形制品、热塑性基材聚合物和涂料组合物成分的材料如上面对于本发明方法所述。
- [0324] 因此, 在一个实施方案中, 热塑性基材聚合物选自聚氨酯和 PVC。
- [0325] 在另一个实施方案中, 热塑性基质聚合物是聚氨酯聚合物, 尤其是亲水性聚氨酯聚合物。
- [0326] 在另一个实施方案中, 所述亲水性聚合物选自聚(乙烯基内酰胺)[例如 PVP]、PEO、

聚咪唑啉类、PVOH 和聚丙烯酸酯类。当前最优的亲水性聚合物是 PEO。

实施例

[0327] 简称

[0328]

| 商品名/俗名/ 简称 | 化学名称 |
|-------------------|--|
| 2-BBC1 | 2-苯甲酰苯甲酰氯 |
| BDO | 1,4-丁二醇 |
| BTDA | 3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐 |
| Chivacure 3482 | 2-甲基-1-[4-(烷基硫)苯基]-2-(4-咪唑基)-1-丙酮(烷基链没有揭示) |
| Chivacure | 2-苄基-2-(二甲基氨基)-1-[4-(烷基甲基氨基)苯基]-1-丁酮(烷 |

[0329]

| | |
|-----------------|---|
| 3690 | 基链没有揭示) |
| CMC | 羧甲基纤维素 |
| Darocur 1173 | 2-羟基-2-甲基苯丙酮; 2-羟基-2-丙基苯基甲酮 |
| Darocur TPO | 二苯基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦 |
| DMAC | N,N-二甲基乙酰胺 |
| DMAEMA | 甲基丙烯酸 N,N-二甲氧基乙酯 |
| DMF | N,N-二甲基甲酰胺 |
| DMSO | 二甲基亚砷 |
| 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) |
| EO | 氧化乙烯 |
| 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 | "双官能化 α -羟基酮"(结构没有揭示) |
| 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 | 亲水性聚醚氨酯 |
| Irgacure 127 | 双(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-(羟基乙氧基)苯基酮 |
| Irgacure 369 | 2-苄基-2-(二甲基氨基)-1-[4-(4-吗啉基)苯基]-1-丁酮 |
| Irgacure 379 | 2-(4-甲基苄基)-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 | 苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦 |
| Irgacure 907 | 2-甲基-1-[4-(甲基硫)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 |

[0330]

| | |
|-------------------------|--|
| Omnilane XP-144 LS-B | “中分子量，三官能化，脂族聚醚氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物，具有骨架接枝的光引发剂”（光引发剂没有揭示但是可能是苯偶姻 [§] ） |
| Omnipol BP | 4-苯甲酰基苯氧基乙酸的聚（丁二醇）250 二酯 |
| Omnipol TX | 2-thioxanthonyloxy 乙酸的聚（丁二醇）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（氧化乙烯） |
| PMDA | 均苯四酸二酐；1, 2, 4, 5-苯四羧酸二酐 |
| PO | 1, 2-氧化丙烯 |
| PP | 聚丙烯 |
| PS | 聚苯乙烯 |
| PVC | 聚（氯乙烯） |
| PVOH | 聚（乙烯醇） |
| PVP | 聚（乙烯基吡咯烷酮） |
| PVP-DMAEMA | 共聚（乙烯基吡咯烷酮/甲基丙烯酸 N,N-二甲氨基乙酯） |
| 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 |
| SMA | 聚（苯乙烯-共聚-马来酸酐） |
| THF | 四氢呋喃 |
| VLDPE | 极低密度聚乙烯 |

[0331] [§]：参见 J. A. Leon, I. V. Khudyakov from Bomar Specialties, USA (2005): “UV-Light Sensitive (LSR) Urethane Acrylate Oligomers”, Proceedings from RadTech Europe05, Barcelona, Spain, October 18-20 2005, vol. 2, p. 359-64, Vincentz。

[0332] 材料

[0333] 亲水性聚氨酯 Tecogel2000（分别具有 500% 和 1800% 的吸水率的批号 CD53RA015 和 PM-03-36D）得自 Noveon；除非另有说明，使用批号 CD53RA015。亲水性聚氨酯 Tecogel1500 和疏水性聚氨酯 Estane58212 也得自 Noveon。苯氧基树脂 PKHB(Mn9.5kDa)、PKHH(Mn16kDa) 和 PKCP80（用己内酯改性的苯氧基树脂；Mw39kDa）得自 InChem Corp。

[0334] PEO 的 WSR N-80 (MW200kDa) 和 N-301 (MW4MDa) 得自 Dow。MPEG350 和 PEG400 得自 Clariant。PVP K-25 和 PVP K-90 得自 ISP Corp. (Wayne, NJ)。PEG35000 (“Polyglykol Hoechst 35000 Schuppen”，批次 E06389543；MW35kDa) 得自 Hoechst。

[0335] 光引发剂 Esacure KIP150 得自 Lamberti Spa (Gallarate, Italy)。光引发剂 Irgacure127、Irgacure651 和 Irgacure2959 得自 Ciba Specialty Chemicals (Basel, Switzerland)。97%BTDA 得自 Alfa Aesar。4-苯甲酰基苯甲酸、2-苯甲酰基苯甲酸和

过氧苯甲酸叔丁酯得自 Aldrich。CuCl 得自 Fluka。

[0336] Gantrez AN119BF (聚酞, 反应性) 和 Gantrez ES225 (醇化的聚酞, 非反应性) 得自 ISP。PMDA (均苯四酸二酞; 1, 2, 4, 5- 苯四羧酸二酞) 得自 Aldrich。SMA1000 (酸值 465-495mg KOH/g 样品, MW5500g/mol)、SMA2000 (酸值 335-375mg KOH/g 样品, MW7500g/mol) 和 SMA3000 (酸值 265-305mg KOH/g 样品, MW9500g/mol) 得自 Atofina。Joncryl804 得自 BASF。

[0337] 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 (Denmark)。DMSO 和亚硫酸氯得自 Aldrich。苯得自 Fluka。MIBK 得自 Baker。乙酸得自 Merck。二氯甲烷得自 AppliChem。Jeffamine D-230 得自 Huntsman。

[0338] 除非另有说明, 给出的所有百分率和份是重量 / 重量 %。

[0339] 实施例 1

[0340] 制备

[0341] 在 Brabender 配混器中在 120°C 下将 60 份 Tecogel2000 和 40 份 PolyoxN-80 在一起配混 10 分钟。在最后 5 分钟期间, 将 0-1 份 Esacure KIP150 (参见下表) 添加到该共混物中。在配混之后, 在 120°C 下热熔压制该共混物 20 秒压成厚度为 150-200 μm 的薄片。在 120°C 下将该片材热压层压 90 秒到聚氨酯 Tecogel500 的基材上, 该聚氨酯 Tecogel500 比 Tecogel2000 的亲水性低。在大约 65°C 的温度下用 UVASPOT400/TF- 灯 (450W; 弧大约 1 英寸长; 基材放置得与该灯泡相距大约 26cm; Dr. K. **Hönle** GmbH UV-Technologie, Planegg b. München, Germany) UV 固化该层压件 4 分钟, 其中该共混物是透明的并因此是透 UV 光的。

[0342] 结果和讨论

[0343] 在水中溶胀至少 24 小时之后主观上评价摩擦和对基材的粘附。给予两个层 (涂层和基材) 之间的粘附 1-4 的得分:

[0344] 1. 完全脱层

[0345] 2. 差的粘附, 大量水泡

[0346] 3. 好的粘附, 几乎没有水泡

[0347] 4. 非常好的粘附, 光滑表面

[0348]

| %Esacure KIP150 | UV 固化制剂的得分 | 没有 UV 固化的制剂的得分 |
|-----------------|------------|----------------|
| 0.0 | 2 | 2 |
| 0.1 | 2 | 2 |
| 0.5 | 4 | 2 |
| 1.0 | 3 | 2 |

[0349] 在大于 0.1% 的光引发剂浓度下, 两个层间的粘附在 UV 固化后提高。在 1.0% 光引发剂下观察到少许水泡。两个层间的界面处的这种不充分固化可能由该高浓度和该层顶部, 即该表面处的 UV 光的显著吸收所引起。对于含光引发剂的 UV 固化层, 摩擦也是更低的 (数据没有显示)。水溶性 Polyox N-80 的 UV 交联将它与聚氨酯结合并防止它溶解和被冲

洗掉,即可能更长期维持摩擦。

[0350] 实施例 2

[0351] 制备

[0352] 将 Tecogel2000 与不同浓度的 Polyox N-80 热熔配混。该共混物含有 1%Esacure KIP150。样品的制备和 UV 固化如实施例 1 中所述。将该共混物层压到 Tecogel500 或 Estane58212 的基材上。

[0353] 结果和讨论

[0354] 在水中溶胀至少 24 小时之后主观上评价对基材的粘附。

[0355]

| w/w-比 Polyox N-80: Tecogel 2000 | Tecogel 500 | | Estane 58212 | |
|------------------------------------|-------------|----------|--------------|----------|
| | UV 固化 | 没有 UV 固化 | UV 固化 | 没有 UV 固化 |
| 20: 80 | 4 | 2 | 2 | 1 |
| 40: 60 | 4 | 2 | 2 | 1 |
| 60: 40 | 4 | 1 | 1 | 1 |
| 80: 20 | 4 | 1 | 1 | 1 |

[0356] 对 Tecogel500 的粘附由于 UV 固化而显著地改进并且不受 PolyoxN-80 的浓度影响。对 Estane58212 的粘附没有随 UV 固化而改进,因为 Tecogel2000 和 Estane58212 不相容并且所有样品脱层或具有水泡。

[0357] 实施例 3

[0358] 制备

[0359] 将 59.5%Tecogel2000、40%Polyox N-80 和 0.5%Esacure KIP150 热熔配混。样品的制备和 UV 固化如实施例 1 中所述。

[0360] 将该共混物层压到不同基材上。该基材主要基于 Estane58212,但是添加作为增容剂的不同类型和量的苯氧基树脂,参见下表。

[0361] 结果和讨论

[0362] 在水中溶胀至少 24 小时之后主观上评价对基材的粘附。

[0363]

| 基材 | UV 固化 | 没有 UV 固化 |
|---------------|-------|----------|
| Estane58212 | 1 | 1 |
| 苯氧基树脂, PKHB | 3 | 1 |
| 苯氧基树脂, PKHH | 4 | 1 |
| 苯氧基树脂, PKCP80 | 3 | 1 |

| | | |
|--------------------------|---|---|
| 90%Estane58212+10%PKHB | 3 | 1 |
| 60%Estane58212+40%PKHB | 4 | 1 |
| 90%Estane58212+10%PKHH | 3 | 1 |
| 60%Estane58212+40%PKHH | 4 | 1 |
| 90%Estane58212+10%PKCP80 | 4 | 1 |
| 60%Estane58212+40%PKCP80 | 4 | 1 |

[0364]

[0365] 向聚氨酯 Estane58212 中添加苯氧基树脂增容剂使得将 Tecogel2000 共混物 UV 粘结到基材上成为可能,但是没有 UV 固化,没有获得好的粘附。

[0366] 实施例 4

[0367] 制备

[0368] 将 59.5%Tecogel2000 与 40%Polyox N-80 和 0.5% 作为光引发剂的 KIP150、Irgacure127 或 Irgacure651 热熔配混。样品的制备如实施例 1 所述。用 Fusion600I H-灯 (600W/ 英寸,弧大约 20cm 长,基材放置得与该灯泡相距大约 26cm) 在 100% 强度下进行 UV 固化 4 分钟。

[0369] 将该共混物热压层压到 Tecogel500、Estane58212 和含 10% 苯氧基树脂 PKHH 的 90%Estane58212 的基材上。

[0370] 结果和讨论

[0371] 在水中溶胀至少 24 小时之后主观上评价对基材的粘附。

[0372]

| | Tecogel 500 | | Estane 58212 | | 90% Estane 58212+10%PKHH | |
|--------------|-------------|----------|--------------|----------|--------------------------|----------|
| | UV 固化 | 没有 UV 固化 | UV 固化 | 没有 UV 固化 | UV 固化 | 没有 UV 固化 |
| 光引发剂 150 | | | | | | |
| Esacure KIP | 3 | 2 | 4 | 2 | 4 | 2 |
| Irgacure 127 | 4 | 3 | 3 | 2 | 2 | 1 |
| Irgacure 651 | 3 | 1 | 4 | 1 | 4 | 1 |

[0373] 全部三种光引发剂改进对全部三个基材的粘附,但是 Irgacure127 在引起对含 Estane58212 的基材的粘附方面不如 EsacureKIP150 和 Irgacure651 有效。苯氧基树脂的添加没有改进层间粘结。另外,(a)用 Fusion 灯 UV 固化的具有在 Estane58212 上的 EsacureKIP150 的样品和(b)用得自 Dr. **Hönle**的更弱的灯固化的得自实施例 3 的相应样品之间的对比表明,对涂层在基材上的粘附,在前一样品的情况下使用更高 UV 强度是非常有利的。

[0374] 实施例 5

[0375] 制备

[0376] 将 59.5% 两种具有不同吸水能力的不同批号 Tecogel2000 (CD53RA015 和

PM-03-36D) 中任一种与 40%Polyox N-80 和 0.5%Irgacure651 热熔配混。

[0377] 样品的制备如实施例 1 所述。用 Fusion600IH- 灯在 100% 强度下进行 UV 固化 2 分钟。将该共混物热压层压到 Tecogel500 的基材上。

[0378] 结果和讨论

[0379] 在水中溶胀至少 24 小时之后主观上评价对基材的粘附。

[0380]

| Tecogel 2000 类型的比例 CD53RA015 : PM-03-36D | UV 固化 | 没有 UV 固化 |
|---|-------|----------|
| 100 : 0 | 4 | 2 |
| 40 : 60 | 2 | 1 |
| 20 : 80 | 2 | 1 |

[0381] 将极其亲水性的聚氨酯 PM-03-36D 添加到该共混物中使得更难以使该层与基材 UV 粘结。为了得到好的粘附, 该两个层需要彼此相容, 以致在层压期间, 聚合物链在界面处将有好的混合。这将使得自该两个层的聚合物链更好地交联。

[0382] 实施例 6

[0383]

| 成分 | 配混物 A | 配混物 B | 配混物 C | 配混物 D |
|-------------|-------|-------|-------|-------|
| Tecogel2000 | 59.7% | 39.8% | 19.9% | |
| Tecogel500 | | | | 99.5% |
| PolyOx N-80 | 39.8% | 59.7% | 79.6% | |
| Irgacure651 | 0.5% | 0.5% | 0.5% | 0.5% |

[0384] 用双螺杆挤出机将这些成分在一起配混。通过重力给料器将成分供给挤出机, 挤出成丝条并造粒。挤出机分布是:

[0385]

| | 地带 1 | 地带 2 | 地带 3 | 地带 4 | 地带 5 | 地带 6 | 地带 7 | 地带 8 | 地带 9 | 模具 |
|----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|
| °C | 80 | 90 | 100 | 110 | 120 | 130 | 140 | 150 | 150 | 150 |

[0386] 然后将两个单螺杆挤出机连接到单十字头孪生管模具。挤出机 #1 装有配混物 D, 挤出机 #2 装有配混物 A、B 或 C。将该共混物挤出到 Estane58212 的预制管上(见图 1)。挤出机 #1 然后挤出配混物 D 作为内层并且挤出机 #2 挤出配混物 A、B 或 C 作为外层。通过提高或降低螺杆速度调节任一挤出机的输出来改变内部与外层比例。通过改变输出或牵引速度调节层的厚度。

[0387] 该两个挤出机具有相同的温度分布。

| | 地带 1 | 地带 2 | 地带 3 | 地带 4 | 地带 5 | 头部 | 模具 |
|----|------|------|------|------|------|-----|-----|
| °C | 40 | 105 | 155 | 175 | 175 | 195 | 200 |

[0388]

[0389] 在挤出之后,将涂覆的管切割成 35cm 长的样品并用 Fusion600IH- 灯在 100% 强度下 UV 固化 0、60、120 或 180 秒。将 UV 固化的样品在 0.9% 盐溶液中溶胀至少 24 小时。如实施例 1 中那样主观上评价层与管的粘附。

[0390] 配混物 A、B 和 C 的 UV 处理时间在图 6 中示出。当将全部三种配混物 UV 固化时,它们对管的粘附得到改进。外层中具有最低量聚氨酯的配混物 C 需要最长的 UV 处理以与管适当地粘附。图 2 示出了由于不充分 UV 固化在溶胀之后与管的脱层。图 3 示出了由于合适的 UV 固化与管粘结的溶胀层。

[0391] 实施例 7:由 Polyox 与和与作为光引发剂的 20%Irgacure2959 构成的涂料,该 Irgacure2959 与 Gantrez AN119BF 键接和未键接

[0392] 样品 7A 的制备: Irgacure2959 在 100°C 下与聚合物键接,然后与 Polyox 配混

[0393] 将 7.8g Gantrez AN119BF (50mmol 酸酐)、15.5g MPEG350 (44mmol) 和 1.7g Irgacure2959 (7.6mmol) 混合并在 Brabender 混合器中在 100°C 下配混 90 分钟。不进行处理;这是混合物 1。通过 FT-IR 监测反应随时间的进程,为在 $1854-5\text{cm}^{-1}$ 和 $1772-6\text{cm}^{-1}$ 处的酸酐峰减小,同时在 1726cm^{-1} 处的酯/羧酸峰增加,参见图 7。

[0394] 在大约 90 分钟之后,相当大量的酸酐已经反应,并且剩余酸酐的水平仅缓慢地减小,所以在这个时候停止反应。

[0395] 将 83.745 份 Polyox N-301 和 9.305 份 Polyox N-80 预混合并通过在 120°C 下缓慢添加到 Brabender 混合器中进行熔融。在 Polyox 的添加完成之后,配混该混合物 2 分钟,并添加 6.95 份混合物 1。在大气压下配混所得的混合物 2 分钟,然后在真空中配混 2 分钟。这是混合物 2,它含有 0.47w/w-%Irgacure2959。

[0396] 在 100°C 下热压混合物 2 一分钟以形成厚度 1mm 的圆形切片。在没有间隔块的情况下在 100°C 下将该切片的四分之一进一步热压成尽可能薄的切片。没有习惯性地测量该厚度,但是在 150 和 200 μm 之间。

[0397] 将混合物 2 的薄切片层压在 Estane58212 的片上,该 Estane58212 片预先在 100°C 和 50 巴下用乙醇擦拭了大约 30-45 秒(没有使用间隔块)。

[0398] 将样品划分为两段,都加热到 60-80°C 保持 5-10 分钟直到它们透明。然后立即 UV 固化一个样品 1 分钟,并且另一个在与以 100% 强度运转的 Fusion I600H- 灯相距大约 26cm 的间隔下 UV 固化 5 分钟。

[0399] 样品 7B 制备: Irgacure2959 在 120°C 下与聚合物键接,然后与 Polyox 配混

[0400] 将 7.8g Gantrez AN119BF (50mmol 酸酐)、15.5g MPEG350 (44mmol) 和 1.7g Irgacure2959 (7.6mmol) 混合并在 Brabender 混合器中在 120°C 下配混 90 分钟。其余的程序和对样品 7A 描述的一致。样品含有 0.47%Irgacure2959。

[0401] 样品 7C 制备: MPEG350 与聚合物键接,然后与 Polyox 配混

[0402] 将 7.2g Gantrez AN119BF (46mmol 酸酐) 和 17.8g MPEG350 (51mmol) 混合并在 90°C 下在热橱中加热 24 小时。不进行处理;这是混合物 3。

[0403] 将 84.6 份 Polyox N-301 和 9.4 份 Polyox N-80 预混合并通过在 120°C 下缓慢添加到 Brabender 混合器中进行熔融。在 Polyox 的添加完成之后,配混该混合物 2 分钟,并添加 6.0 份混合物 3。在大气压下配混所得的混合物 2 分钟,然后在真空中配混 2 分钟。这是混合物 4,它不含有光引发剂。

[0404] 如对样品 7A 描述那样,将混合物 4 热压,层压和 UV 固化 1 和 5 分钟。如对样品 7A 描述的那样,主观上评价样品。

[0405] 样品 7D 制备 :在一步骤中 MPEG350 与聚合物链接并与 Polyox 配混

[0406] 在 Brabender 混合器中在 120°C 下在大气压下将 1.5 份 Gantrez AN119BF, 3.0 份 MPEG350, 85.95 份 Polyox N-301 和 9.55 份 Polyox N-80 配混 2 分钟,然后在真空中配混 2 分钟。如对样品 7A 描述那样,将该混合物热压、层压和 UV 固化 1 和 5 分钟。如对样品 7A 描述的那样,主观上评价样品。该样品不含有光引发剂。

[0407] 样品 7E 制备 :Irgacure2959 没有与聚合物链接

[0408] 在 Brabender 混合器中在 120°C 下在大气压下将 3.04 份 Gantrez ES225(Gantrez AN119BF 的非反应性同系物), 3.00 份 MPEG350, 0.48 份 Irgacure2959, 84.13 份 Polyox N-301 和 9.35 份 Polyox N-80 配混 2 分钟,然后在真空中配混 2 分钟。如对样品 7A 描述那样,将该混合物热压、层压和 UV 固化 1 和 5 分钟。如对样品 7A 描述的那样,主观上评价样品。样品含有 0.48%Irgacure2959。

[0409] 样品 7F 制备 :MPEG350 没有与聚合物链接

[0410] 在 Brabender 混合器中在 120°C 下在大气压下将 3.04 份 Gantrez ES225, 3.00 份 MPEG350, 84.56 份 Polyox N-301 和 9.40 份 Polyox N-80 配混 2 分钟,然后在真空中配混 2 分钟。如对样品 7A 描述那样,将该混合物热压、层压和 UV 固化 1 和 5 分钟。如对样品 7A 描述的那样,主观上评价样品。该样品不含有光引发剂。

[0411] 样品 7A-F 的结果和讨论

[0412] 将样品浸于去离子水中至少 24 小时。如实施例 1 所述那样,为 UV 固化涂层对 Estane58212 基材的粘附评分。同时,基于 1-6 的主观评级为凝胶的内聚评分 :

[0413] 1= 没有交联 ;涂层溶解

[0414] 2= 非常弱,在没有破裂的情况下不能处理的松凝胶

[0415] 3= 略微稳定的凝胶

[0416] 4= 相当稳定的凝胶

[0417] 5= 几乎稳定的凝胶

[0418] 6= 完全稳定和内聚的凝胶

[0419] 结果在这里示出 :

[0420]

| 样品 | 是否含光引发剂 | 是否反应性聚合物 | 1 分钟 UV 固化 | | 5 分钟 UV 固化 | |
|--------|---------|----------|------------|-------------|------------|-------------|
| | | | 凝胶内聚(1-6) | 对基材的粘附(1-4) | 凝胶内聚(1-6) | 对基材的粘附(1-4) |
| 7A-100 | 是 | 是 | 1 | 1 | 3 | 1 |
| 7B-120 | 是 | 是 | 2 | 1 | 2.5 | 1 |
| 7C | 否 | 是 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 7D | 否 | 是 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 7E | 是 | 否 | 3.5 | 1 | 5.5 | 1 |
| 7F | 否 | 否 | 1 | 1 | 1 | 1 |

[0421] 在 1 和 5 分钟 UV 固化之后,具有未键接光引发剂的样品(7E)与具有与 Gantrez 聚合物键接的光引发剂的样品(7A-B)相比产生更强的凝胶。在 5 分钟 UV 固化之后,样品 7E 产生特别强的凝胶。另外,7A 和 7B 之间不存在显著差异,表明聚合物键接的光引发剂的形成对制备期间的温度改变是稳固的。没有光引发剂的凝胶(7C-D 和 7F)没有内聚。因此,使这一体系中的涂层交联,光引发剂是必要的。凝胶都不粘到基材聚合物上。

[0422] 在这一和后面的实施例中,对没有 UV 固化的体系进行数种测量。在所有试验的情况下,凝胶是非内聚且无粘合性的,所以没有示出数据。

[0423] 实施例 8:由 Polyox 和 Tecogel2000 与和与作为光引发剂的 Irgacure2959 和 BTDA 构成的涂料

[0424] 样品 8A 制备: Irgacure2959 与 BTDA 键接(双重光引发剂体系)

[0425] 将 7.93g97%BTDA(23.9mmol), 14.71g MPEG350(42.0mmol)和 2.36g Irgacure2959(10.5mmol)混合并在 90°C 下在热橱中加热 24 小时。不进行后处理;这是混合物 5。

[0426] 将 51.4 份 Polyox N-301, 5.7 份 Polyox N-80 和 38.1 份 Tecogel2000 预混合并通过在 120°C 下缓慢添加到 Brabender 混合器中进行熔融。在添加完成之后,配混该混合物 10 分钟,并添加 4.8 份混合物 5。在大气压下配混所得的混合物 2 分钟,然后在真空中配混 2 分钟。这是混合物 6。

[0427] 如对样品 7A 描述那样,将该混合物 6 热压,层压和 UV 固化 1 和 5 分钟。如对样品 7A 描述的那样,主观上评价样品。该样品含有 1.48%BTDA 和 0.45%Irgacure2959。

[0428] 样品 8B 制备:光活性 Irgacure2959 与光惰性 PMDA 键接

[0429] 将 5.98g97%PMDA(26.6mmol), 16.39g MPEG350(46.8mmol)和 2.63g Irgacure2959(11.7mmol)混合并在 90°C 下在热橱中加热 24 小时。不进行后处理;这是混合物 7。

[0430] 将 51.4 份 Polyox N-301, 5.7 份 Polyox N-80 和 38.1 份 Tecogel2000 预混合并通过在 120°C 下缓慢添加到 Brabender 混合器中进行熔融。在添加完成之后,配混该混合物 10 分钟,并添加 4.8 份混合物 7。在大气压下配混所得的混合物 2 分钟,然后在真空中配混 2 分钟。这是混合物 8。

[0431] 如对样品 7A 描述那样,将该混合物 8 热压,层压和 UV 固化 1 和 5 分钟。如对样品 7A 描述的那样,主观上评价样品。样品含有 0.50%Irgacure2959。

[0432] 样品 8C 制备:光活性 BTDA 与光惰性 MPEG350 键接

[0433] 将 7.54g97%BTDA (22.7mmol) 和 17.47g MPEG350 (49.9mmol) 混合并在加热橱 (heat cupboard) 中在 90°C 下加热 24 小时。不进行后处理 ;这是混合物 9。

[0434] 将 52.2 份 Polyox N-301, 5.8 份 Polyox N-80 和 38.7 份 Tecogel2000 预混合并通过在 120°C 下缓慢添加到 Brabender 混合器中进行熔融。在添加完成之后,配混该混合物 10 分钟,并添加 3.3 份混合物 9。在大气压下配混所得的混合物 2 分钟,然后在真空中配混 2 分钟。这是混合物 10。

[0435] 如对样品 7A 描述那样,将该混合物 10 热压,层压和 UV 固化 1 和 5 分钟。如对样品 7A 描述的那样,主观上评价样品。该样品含有 0.97%BTDA。

[0436] 样品 8D 制备:光惰性 MPEG350 与光惰性 PMDA 键接

[0437] 将 5.65g97%PMDA (25.1mmol) 和 19.35g MPEG350 (55.3mmol) 混合并在加热橱中在 90°C 下加热 24 小时。不进行后处理 ;这是混合物 11。

[0438] 将 51.4 份 Polyox N-301, 5.7 份 Polyox N-80 和 38.1 份 Tecogel2000 预混合并通过在 120°C 下缓慢添加到 Brabender 混合器中进行熔融。在添加完成之后,配混该混合物 10 分钟,并添加 4.8 份混合物 11。在大气压下配混所得的混合物 2 分钟,然后在真空中配混 2 分钟。这是混合物 12。

[0439] 如对样品 7A 描述那样,将该混合物 12 热压,层压和 UV 固化 1 和 5 分钟。如对样品 7A 描述的那样,主观上评价样品。该样品不含有光引发剂。

[0440] 样品 8A-D 的结果和讨论

[0441] 将样品浸于去离子水中至少 24 小时。如实施例 7 所述那样,为 UV 固化涂层对 Estane58212 基材的粘附和内聚评分。

[0442] 结果在这里示出 :

[0443]

| 样品 | 是否含有 Irgacure 2959 | 是否含有 BTDA | 1 分钟 UV 固化 | | 5 分钟 UV 固化 | |
|----|--------------------|-----------|------------|--------------|------------|--------------|
| | | | 凝胶内聚 (1-6) | 对基材的粘附 (1-4) | 凝胶内聚 (1-6) | 对基材的粘附 (1-4) |
| 8A | 是 | 是 | 6 | 3 | 6 | 3 |
| 8B | 是 | 否 | 6 | 1 | 6 | 1 |
| 8C | 否 | 是 | 6 | 3 | 5 | 3 |
| 8D | 否 | 否 | 1 | 1 | 6 | 1 |

[0444] 当光引发剂 Irgacure2959 或 BTDA 中任一或两者存在于配方中时(样品 8A-C),在 1 或 5 分钟 UV 固化之后得到优异的凝胶。另外,当 BTDA 存在时(样品 8A 和 8C),凝胶与基材强烈地粘附,而 PMDA 键接的 Irgacure2959 单独(样品 8B)不与基材粘结。相反,没有光引发剂的样品 8D 中观察到的凝胶在 1 分钟 UV 固化之后既不内聚也不粘合。然而,在 5 分钟 UV 固化之后,样品 8D 产生优异的涂层,即使它不粘到基材上。比较实施例 7 和 8,于是发现,含有 Tecogel 2000 的凝胶在没有添加光引发剂的情况下能够缓慢地 UV 固化,但是如果添加光引发剂,则可增加 UV 固化速度和控制凝胶对基材的粘附。

[0445] 实施例 9 :由 Polyox 与和与 Tecogel2000 与和与未键接的 Irgacure2959 构成的涂料

[0446] 样品 9A 制备:在由 Polyox 构成的凝胶中未键接的 Irgacure2959

[0447] 在 Brabender 混合器中在 120℃ 下在大气压下将 0.48 份 Irgacure 2959, 89.57 份 Polyox N-301 和 9.95 份 Polyox N-80 配混 2 分钟, 然后在真空中配混 2 分钟。如对样品 7A 描述那样, 将该混合物热压、层压和 UV 固化 1 和 5 分钟。如对样品 7A 描述的那样, 主观上评价样品。样品含有 0.48%Irgacure2959。

[0448] 样品 9B 制备:由 Polyox 构成的凝胶

[0449] 在 Brabender 混合器中在 120℃ 下在大气压下将 90 份 Polyox N-301 和 10 份 Polyox N-80 配混 2 分钟, 然后在真空中配混 2 分钟。如对样品 7A 描述那样, 将该混合物热压、层压和 UV 固化 1 和 5 分钟。如对样品 7A 描述的那样, 主观上评价样品。该样品不含有光引发剂。

[0450] 样品 9C 制备:在由 Polyox 和 Tecogel2000 构成的凝胶中未键接的 Irgacure2959

[0451] 在 Brabender 混合器中在 120℃ 下在大气压下将 0.48 份 Irgacure2959, 53.74 份 Polyox N-301, 5.97 份 Polyox N-80 和 39.81 份 Tecogel2000 配混 10 分钟, 然后在真空中配混 2 分钟。如对样品 7A 描述那样, 将该混合物热压、层压和 UV 固化 1 和 5 分钟。如对样品 7A 描述的那样, 主观上评价样品。样品含有 0.48%Irgacure2959。

[0452] 样品 9D 制备:由 Polyox 和 Tecogel2000 构成的凝胶

[0453] 在 Brabender 混合器中在 120℃ 下在大气压下将 54 份 Polyox N-301, 6 份 Polyox N-80 和 40 份 Tecogel2000 配混 10 分钟, 然后在真空中配混 2 分钟。如对样品 7A 描述那样, 将该混合物热压、层压和 UV 固化 1 和 5 分钟。如对样品 7A 描述的那样, 主观上评价样品。该样品不含有光引发剂。

[0454] 样品 9A-D 的结果和讨论

[0455] 结果在这里示出:

[0456]

| 样品 | 是否含有 Irgacure 2959 | 是否含有 Tecogel | 1 分钟 UV 固化 | | 5 分钟 UV 固化 | |
|----|--------------------|--------------|------------|-------------|------------|-------------|
| | | | 凝胶内聚 (1-6) | 对基材的粘附(1-4) | 凝胶内聚(1-6) | 对基材的粘附(1-4) |
| 9A | 是 | 否 | 3 | 1 | 4.5 | 1 |
| 9B | 否 | 否 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 9C | 是 | 是 | 6 | 3 | 6 | 3 |
| 9D | 否 | 是 | 2.5 | 3 | 2.5 | 3 |

[0457] 在没有 Tecogel2000 的样品(9A-B)中, Irgacure2959 的存在(9A)在 UV 固化之后产生内聚性凝胶, 而不含光引发剂的制剂 9B 在 1 或 5 分钟 UV 固化之后不会形成任何种类的内聚性凝胶。因此, Irgacure2959 赋予凝胶的内聚, 然而, 该凝胶不粘到基材上。在具有 Tecogel2000 的样品(9C-D)中, 所有凝胶与基材强烈地粘附, 但是在具有 Irgacure2959 的样品 9C 中的凝胶较之不含光引发剂的制剂 9D 的凝胶优异。

[0458] 在实施例 8B 中, 在 MPEG350 存在下与 PMDA 键接的 Irgacure2959 产生优异的凝胶, 然而, 该凝胶如样品 9C 那样不会与 Estane58212 基材粘附, 但是这两种制剂中的光引发

剂的量几乎相同。因此, Irgacure2959 与 PMDA 的键接和 / 或 MPEG350 的存在可能降低了 Irgacure2959 从聚氨酯基材提取氢的能力, 导致更差的粘附。

[0459] 样品 8D 和 9D 在该方面也类似, 因为两种配方含有 Tecogel2000 但是不含有光引发剂。然而, 在样品 8D 中, 在 5 分钟 UV 固化之后形成了具有优异的内聚但是对基材没有粘附的凝胶, 而样品 9D 在 1 和 5 分钟之后产生非常弱但是粘合性的凝胶。因此, 看上去样品 8D 中存在的 MPEG350-PMDA 酯能够使凝胶低效率地交联但是不使该凝胶与基材粘结, 而样品 9D 中的亲水性 Tecogel2000 聚氨酯仅几乎不使凝胶变得内聚性而是确实设法与该疏水性聚氨酯基材粘结(可能地经由氨基甲酸酯-氨基甲酸酯氢键形成)。

[0460] 实施例 10 : 由 SMA 键接的 Irgacure2959 和 Polyox 与和与 Tecogel2000 构成的涂料

[0461] SMA1000 的 Irgacure2959 酯的合成(化合物 1)

[0462] 将 1.124g SMA1000(基于 480mg KOH/g 样品的平均酸值, 4.81mmol 酸酐)和 1.373g Irgacure2959(6.12mmol)溶于 12g 丙酮。当添加 0.503g 1-甲基咪唑(6.13mmol)作为组合的催化剂和碱时, 该溶液变黄。在 70°C 下将该混合物放入气密耐压小瓶中。接着通过 FT-IR 测得在 1770 和 1860 cm^{-1} 间的酸酐基团的消失并且表明该反应在 63 小时之后基本完成(数据没有示出)。在冷却后, 该溶液变得不透明, 并且观察到少量沉淀。用 HCl 将该溶液酸化到 pH 值 1-2, 并用乙酸乙酯萃取 Irgacure2959 的 SMA1000 酸酯。在乙酸乙酯相的干燥和溶剂的蒸发之后, 残留粘性浅黄色油。将该化合物溶于甲醇, 转移至秤定培氏培养皿(tared Petridish), 投入通风加热橱并在 70°C 下干燥 80 分钟成粘性黄色化合物; 这是化合物 1。没有进行进一步后处理。产量是 2.00g。该聚合物中 Irgacure2959 的最大理论量是 49w/w-%。然而, 假定游离和键接的 Irgacure2959 的消光系数是相同的, 则通过 UV-Vis 光谱测定该制剂中存在的 Irgacure2959 的最大量是 22w/w-%。这是上限估算, 因为在 Irgacure2959 的最大吸光率的波长下(在甲醇和 1,3-二氧戊环中, 274-5nm)对可能的背景吸收没有进行校正。

[0463] 样品 10A 制备: 在由 Polyox 构成的凝胶中与 SMA1000 键接的 Irgacure2959

[0464] 在 Brabender 混合器中在 120°C 下在大气压下将 0.91 份化合物 1, 89.18 份 Polyox N-301 和 9.91 份 Polyox N-80 配混 2 分钟, 然后在真空中配混 2 分钟。该混合物含有最大 0.20% Irgacure2959。如对样品 7A 描述那样, 将该混合物热压、层压和 UV 固化 1 和 5 分钟。

[0465] SMA2000 的 Irgacure2959 酯的合成(化合物 2)

[0466] 将 1.428g SMA2000(基于 355mg KOH/g 样品的平均酸值, 4.52mmol 酸酐)和 1.151g Irgacure2959 (5.13mmol)溶于 12g 丙酮。当添加 0.421g 1-甲基咪唑(5.13mmol)时, 溶液变黄。在 70°C 下将该混合物放入气密耐压小瓶中。接着通过 FT-IR 测得在 1770 和 1860 cm^{-1} 间的酸酐基团的消失, 这表明该反应在 63 小时之后完成 60-65%(数据没有示出)。因此, 反应比 SMA1000 的情况慢。用 HCl 将该溶液酸化到 pH 值 1-2, 并滤出 Irgacure2959 的 SMA2000 酸酯, 溶于丙酮, 转移至秤定培氏培养皿, 投入通风加热橱并在 70°C 下干燥 170 分钟成淡黄色, 大体上硬质的结晶物质, 具有少许软区; 这是化合物 2。没有进行进一步后处理。产量是 1.88g。该聚合物中 Irgacure2959 的最大理论量是 41.5w/w-%。然而, 通过 UV-Vis 光谱测定该制剂中存在的 Irgacure2959 的最大量是 11w/w-%。

[0467] 样品 10B 制备: 在由 Polyox 构成的凝胶中与 SMA2000 键接的 Irgacure2959

[0468] 在 Brabender 混合器中在 120℃ 下在大气压下将 1.12 份化合物 2, 88.99 份 Polyox N-301 和 9.89 份 Polyox N-80 配混 2 分钟, 然后在真空中配混 2 分钟。该混合物含有 0.12% Irgacure2959。如对样品 7A 描述那样, 将该混合物热压、层压和 UV 固化 1 和 5 分钟。如对样品 7A 描述的那样, 主观上评价样品。

[0469] SMA3000 的 Irgacure2959 酯的合成(化合物 3)

[0470] 将 1.647g SMA3000(基于 285mg KOH/g 样品的平均酸值, 4.18mmol 酸酐)和 0.991g Irgacure2959 (4.42mmol)溶于 12g 丙酮。当添加 0.363g 1-甲基咪唑(4.42mmol)时, 溶液变黄。在 70℃ 下将该混合物放入气密耐压小瓶中。接着通过 FT-IR 测得在 1770 和 1860 cm^{-1} 间的酸酐基团的消失, 这表明该反应在 63 小时之后完成 60-65%(数据没有示出)。因此, 反应比 SMA1000 的情况慢, 但是大约与 SMA2000 的情况那样快。用 HCl 将该溶液酸化到 pH 值 1-2, 并用甲基异丁基酮萃取该 Irgacure2959 的 SMA3000 酸酯。在甲基异丁基酮相的干燥和溶剂的蒸发之后, 残留黄色物质。将该化合物溶于丙酮, 转移至秤定陪氏培养皿, 投入通风加热橱并在 70℃ 下干燥一整夜成淡黄色, 透明的脆性玻璃; 这是化合物 3。没有进行进一步后处理。产量是 2.22g。该聚合物中 Irgacure2959 的最大理论量是 36w/w-%。然而, 通过 UV-Vis 光谱测定该制剂中存在的 Irgacure2959 的最大量是 25w/w-%。

[0471] 样品 10C 制备: 在由 Polyox 构成的凝胶中与 SMA3000 键接的 Irgacure2959

[0472] 在 Brabender 混合器中在 120℃ 下在大气压下将 1.33 份化合物 3, 88.80 份 Polyox N-301 和 9.87 份 Polyox N-80 配混 2 分钟, 然后在真空中配混 2 分钟。该混合物含有最大 0.33% Irgacure2959。如对样品 7A 描述那样, 将该混合物热压、层压和 UV 固化 1 和 5 分钟。如对样品 7A 描述的那样, 主观上评价样品。

[0473] 样品 10D 制备: 在由 Polyox 和 Tecogel2000 构成的凝胶中与 SMA1000 键接的 Irgacure2959

[0474] 在 Brabender 混合器中在 120℃ 下在大气压下将 0.91 份化合物 1, 53.51 份 Polyox N-301, 5.94 份 Polyox N-80 和 39.64 份 Tecogel2000 配混 10 分钟, 然后在真空中配混 2 分钟。如对样品 7A 描述那样, 将该混合物热压、层压和 UV 固化 1 和 5 分钟。如对样品 7A 描述的那样, 主观上评价样品。该样品含有最大 0.20% Irgacure2959。

[0475] 样品 10E 制备: 在由 Polyox 和 Tecogel2000 构成的凝胶中与 SMA2000 键接的 Irgacure2959

[0476] 在 Brabender 混合器中在 120℃ 下在大气压下将 1.12 份化合物 2, 53.40 份 Polyox N-301, 5.93 份 Polyox N-80 和 39.55 份 Tecogel2000 配混 10 分钟, 然后在真空中配混 2 分钟。如对样品 7A 描述那样, 将该混合物热压、层压和 UV 固化 1 和 5 分钟。如对样品 7A 描述的那样, 主观上评价样品。该样品含有最大 0.12% Irgacure2959。

[0477] 样品 10F 制备: 在由 Polyox 和 Tecogel2000 构成的凝胶中与 SMA3000 键接的 Irgacure2959

[0478] 在 Brabender 混合器中在 120℃ 下在大气压下将 1.33 份化合物 3, 53.28 份 Polyox N-301, 5.92 份 Polyox N-80 和 39.47 份 Tecogel2000 配混 10 分钟, 然后在真空中配混 2 分钟。如对样品 7A 描述那样, 将该混合物热压、层压和 UV 固化 1 和 5 分钟。如对样品 7A 描述的那样, 主观上评价样品。该样品含有最大 0.33% Irgacure2959。

[0479] 样品 10A-F 的结果和讨论

[0480] 结果在这里示出：

| 样品 | SMA 类型 | 是否含有 Tecogel | 1 分钟 UV 固化 | | 5 分钟 UV 固化 | |
|------------|--------|--------------|------------|-------------|------------|-------------|
| | | | 凝胶内聚(1-6) | 对基材的粘附(1-4) | 凝胶内聚(1-6) | 对基材的粘附(1-4) |
| 10A | 1000 | 否 | 2 | 1 | 4.5 | 1 |
| [0481] 10B | 2000 | 否 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 10C | 3000 | 否 | 4.5 | 1 | 6 | 3 |
| 10D | 1000 | 是 | 4.5 | 3 | 6 | 2 |
| 10E | 2000 | 是 | 2 | 3 | 2 | 3 |
| 10F | 3000 | 是 | 6 | 3 | 4.5 | 3 |

[0482] 在具有纯 Polyox 涂层的样品(10A-C)内以及在具有其中添加了 Tecogel2000 的涂层的样品(10D-F)内,凝胶的内聚遵循相同模式:SMA3000(0.33%Irgacure2959)>SMA1000(0.20%Irgacure2959)>SMA2000(0.12%Irgacure2959)。这一顺序遵循样品中 Irgacure2959 的浓度,而 SMA 聚合物的顺序看上去是随机的。因此,Irgacure2959 的浓度必须是至少 0.3%,以实现凝胶的良好 UV 交联,而 SMA 类型的效果看来更小。

[0483] 当将样品 10C 固化 5 分钟时,得到极好的凝胶,它此外与基材强烈地粘附,即使不存在 Tecogel2000 也如此。这种效果可能归因于样品 10C 中仍较低的 Irgacure2959 浓度,这允许更好的完全固化,或该效果可能归因于 SMA 链接的 Irgacure2959 与基材和 Polyox 两者的特别好的相容性。

[0484] 样品 10F 产生优异的含 Tecogel 的凝胶,它在仅仅 1 分钟 UV 固化之后与基材强烈粘附,但是样品 8A、8C 和 9C 也如此,所以这不是 SMA 链接的 Irgacure2959 的独特特征。

[0485] 实施例 11:由 Polyox 和与脂族疏水性聚氨酯链接的 Irgacure2959 构成的涂料

[0486] 化合物 4 和 5 由 Bomar Specialties Co (Winsted, CT) 常规合成并由 IGMResins (Waalwijk, the Netherlands) 在欧洲销售。化合物 4 是中分子量的脂族、三官能化聚醚氨酯,它在所有三个端部被 Irgacure2959 官能化。化合物 4 中 Irgacure2959 的含量是 33.0w/w-%,如 Bomar 指出。化合物 5 是中分子量的脂族、线性聚醚氨酯,它在两端被 Irgacure2959 官能化。化合物 5 中 Irgacure2959 的含量是 15.5w/w-%,如 Bomar 指出。化合物都不含有任何丙烯酸酯基团,如 FT-IR 测定(数据没有示出)。

[0487] 样品 11A 制备:在由 Polyox 构成的凝胶中 1% 化合物 4

[0488] 在 Brabender 混合器中在 120℃ 下在大气压下将 1 份化合物 4,85.5 份 Polyox N-301 和 9.9 份 Polyox N-80 配混 2 分钟,然后在真空中配混 2 分钟。该混合物含有 0.33%Irgacure2959。如对样品 7A 描述那样,将该混合物热压、层压和 UV 固化 1 和 5 分钟。如对样品 7A 描述的那样,主观上评价样品。

[0489] 样品 11B 制备:在由 Polyox 构成的凝胶中 5% 化合物 4

[0490] 在 Brabender 混合器中在 120℃ 下在大气压下将 5 份化合物 4,85.5 份 Polyox N-301 和 9.5 份 Polyox N-80 配混 2 分钟,然后在真空中配混 2 分钟。该混合物含有 1.65%Irgacure2959。如对样品 7A 描述那样,将该混合物热压、层压和 UV 固化 1 和 5 分钟。如对样品 7A 描述的那样,主观上评价样品。

[0491] 样品 11C 制备 :在由 Polyox 构成的凝胶中 10% 化合物 4

[0492] 在 Brabender 混合器中在 120℃ 下在大气压下将 10 份化合物 4, 81 份 Polyox N-301 和 9 份 Polyox N-80 配混 2 分钟, 然后在真空中配混 2 分钟。该混合物含有 3.30% Irgacure2959。如对样品 7A 描述那样, 将该混合物热压、层压和 UV 固化 1 和 5 分钟。如对样品 7A 描述的那样, 主观上评价样品。

[0493] 样品 11D 制备 :在由 Polyox 构成的凝胶中 1% 化合物 5

[0494] 在 Brabender 混合器中在 120℃ 下在大气压下将 1 份化合物 5, 85.1 份 Polyox N-301 和 9.9 份 Polyox N-80 配混 2 分钟, 然后在真空中配混 2 分钟。该混合物含有 0.16% Irgacure2959。如对样品 7A 描述那样, 将该混合物热压、层压和 UV 固化 1 和 5 分钟。如对样品 7A 描述的那样, 主观上评价样品。

[0495] 样品 11E 制备 :在由 Polyox 构成的凝胶中 5% 化合物 5

[0496] 在 Brabender 混合器中在 120℃ 下在大气压下将 5 份化合物 5, 85.5 份 Polyox N-301 和 9.5 份 Polyox N-80 配混 2 分钟, 然后在真空中配混 2 分钟。该混合物含有 0.78% Irgacure2959。如对样品 7A 描述那样, 将该混合物热压、层压和 UV 固化 1 和 5 分钟。如对样品 7A 描述的那样, 主观上评价样品。

[0497] 样品 11F 制备 :在由 Polyox 构成的凝胶中 10% 化合物 5

[0498] 在 Brabender 混合器中在 120℃ 下在大气压下将 10 份化合物 5, 81 份 Polyox N-301 和 9 份 Polyox N-80 配混 2 分钟, 然后在真空中配混 2 分钟。该混合物含有 1.55% Irgacure2959。如对样品 7A 描述那样, 将该混合物热压、层压和 UV 固化 1 和 5 分钟。如对样品 7A 描述的那样, 主观上评价样品。

[0499] 样品 11A-F 的结果和讨论

[0500] 结果在这里示出 :

[0501]

| 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(1-6) | 对基材的粘附(1-4) | 凝胶内聚(1-6) | 对基材的粘附(1-4) |
| 11A | 0.33 | 4 | 4 | 1 | 5 | 3 |
| 11B | 1.65 | 4 | 5 | 1 | 5 | 3 |
| 11C | 3.30 | 4 | 5 | 1 | 5 | 3 |
| 11D | 0.16 | 5 | 2 | 1 | 2 | 1 |
| 11E | 0.78 | 5 | 5 | 1 | 5 | 1 |
| 11F | 1.55 | 5 | 5 | 1 | 5 | 1 |

[0502] 在 5 分钟 UV 固化之后, 样品 11A-C 产生对基材充分粘附的强凝胶。在 5 分钟 UV 固化之后, 样品 11E-F 也产生强凝胶, 但是这些凝胶不与基材粘附。这些实验清楚地说明光活性聚合物的几何结构与凝胶中光 - 引发基团的绝对浓度相比对与基材的粘附更重要。即, 三官能化光活性聚氨酯化合物 4 对基材聚合物强烈地粘附, 而双官能化合物 5 不会这样。还看出, 凝胶中的 0.16% Irgacure2959 不足以引起凝胶的有效交联, 甚至在 5 分钟 UV 固化之后(样品 11D) 仍如此, 对样品 10B 也发现这一结果。

[0503] 实施例 12 :由 Polyox 与和与 Tecogel2000 与作为光引发剂的 BTDA-Jeffamine 缩合聚合物构成的涂料

[0504] BTDA-Jeffamine D-230 缩合聚合物(化合物 6)的合成

[0505] 通过磁力搅拌将 1.77g97%BTDA (5.33mmol)溶于 12g DMSO 并加热到 60°C。添加 1.23g Jeffamine D-230 (5.35mmol),可察觉放热。在混合之后几分钟内记录的 FT-IR 指出该二酐和二胺间的反应是瞬时的;见图 8。

[0506] 用 HCl 将该溶液酸化到 pH 值 1-2,并用二氯甲烷萃取该 BTDA-Jeffamine D-230 缩合聚合物。干燥二氯甲烷相并蒸发二氯甲烷;这是化合物 6。该化合物含有最大 11.4%BTDA,但是它不能通过 UV-Vis 光谱验证,原因在于在 BTDA 的最大吸收处(在乙醇中,257nm)的大背景吸收。

[0507] 样品 12A 制备:在由 Polyox 构成的凝胶中作为光引发剂的 BTDA/Jeffamine D-230 缩合聚合物

[0508] 在 Brabender 混合器中在 120°C 下在大气压下将 1.73 份化合物 6,88.44 份 Polyox N-301 和 9.83 份 Polyox N-80 配混 2 分钟,然后在真空中配混 2 分钟。如对样品 7A 描述那样,将该混合物热压、层压和 UV 固化 1 和 5 分钟。如对样品 7A 描述的那样,主观上评价样品。该样品含有最大 0.20%BTDA。

[0509] 样品 12B 制备:在由 Polyox 和 Tecogel2000 构成的凝胶中作为光引发剂的 BTDA/Jeffamine D-230 缩合聚合物

[0510] 在 Brabender 混合器中在 120°C 下在大气压下将 1.73 份化合物 6,53.06 份 Polyox N-301,5.90 份 Polyox N-80 和 39.31 份 Tecogel2000 配混 10 分钟,然后在真空中配混 2 分钟。如对样品 7A 描述那样,将该混合物热压、层压和 UV 固化 1 和 5 分钟。如对样品 7A 描述的那样,主观上评价样品。该样品含有最大 0.20%BTDA。

[0511] 样品 12A-B 的结果和讨论

[0512] 结果在这里示出:

[0513] 在 1 分钟 UV 固化之后,较强凝胶由样品 12A-B 形成,尽管使用低浓度光引发剂,但是在 5 分钟 UV 固化时凝胶强度更好。含 Tecogel2000 的凝胶 12B 比样品 12A 的纯 Polyox 凝胶略微更强。另外,样品 12B 的凝胶与基材强烈地粘附,而样品 12A 的凝胶不会那样。在这一方面,样品 12B 与许多其它具有光引发剂的含 Tecogel2000 的样品相似,它们也与基材充分粘附。

[0514] 实施例 13 :由 Polyox 与和与 Tecogel2000 和与作为光引发剂

| 样品 | 是否含有 Tecogel | 1 分钟 UV 固化 | | 5 分钟 UV 固化 | | 的与 |
|-----|--------------|------------|-------------|------------|-------------|----|
| | | 凝胶内聚(1-6) | 对基材的粘附(1-4) | 凝胶内聚(1-6) | 对基材的粘附(1-4) | |
| 12A | 否 | 3 | 1 | 4 | 1 | |
| 12B | 是 | 4 | 3 | 5 | 3 | |

Boltorn 或 Joncryl 多元醇键接的二苯甲酮构成的涂料

[0516] 4-苯甲酰苯甲酰氯的合成

[0517] 使在 100mL 圆底烧瓶中的 5.00g4-苯甲酰苯甲酸(22.1mmol),10.0mL 亚硫酸氯

(16.31g, 137mmol) 和一滴 DMF 在保持在 100℃ 的油浴中回流 75 分钟。经由橡胶管和玻璃吸移管将在反应期间形成的气态 SO₂ 和 HCl 的料流引导到剧烈搅拌的 1M NaOH 溶液的表面上, 其中大部分气体被吸收和转化成亚硫酸盐和氯化物。小心进行以不让该玻璃吸移管的尖端接触该氢氧化钠溶液的表面, 原因在于存在氢氧化钠反吸到该体系中的风险。

[0518] 在 75 分钟回流之后, 移除油浴, 并将该反应混合物冷却到室温。移除冷凝器并重新整理装备, 所以将一支橡胶管从圆底烧瓶引导至隔膜泵的进口, 并且该隔膜泵的出口经由橡胶管和玻璃吸移管导向搅拌的 1M NaOH 溶液。玻璃吸移管应该与第一部分实验相比与 NaOH 溶液相隔更大距离, 因为经过该泵的空气流远大于第一部分实验的气态 SO₂ 和 HCl 的自发流。然后, 应用抽吸并除去未反应的 SOCl₂, 首先在室温下抽吸 10 分钟, 稍后在仍然热的油浴中在反应混合物的温和加热下再抽吸 10 分钟。塞住含淡黄色固体 4- 苯甲酰苯甲酰氯的烧瓶, 直到将它用于合成的下一步。通过将 500mL 去离子水经由泵直接抽吸并进入通风柜中的塑料料桶的盖子中两个小孔之一而将该泵冲洗到不含残留 SOCl₂。

[0519] 4- 苯甲酰苯甲酸的 Boltorn H-20 酯(化合物 7) 的合成

[0520] 在具有直接相接的蒸馏头的 250mL 圆底烧瓶中, 将 2.43g Boltorn H-20 (基于 510mg KOH/g 样品的平均 OH, 22.1mmol OH) 溶于 50mL 吡啶 (48.9g ;0.618mol)。通过利用具有磁性搅拌器的加热罩进行蒸馏干燥该混合物, 因为水与吡啶形成低沸点的共沸物(共沸物沸点 93.6℃ ;共沸物含 75.5mol-% 水)。一旦除去水就将蒸馏温度提高到纯吡啶的沸点, 即 115.3℃ ;从这一点开始, 经由小漏斗在量筒中收集另外 4-5mL 吡啶 / 水。

[0521] 将 100mL 滴液漏斗(已经在加热橱中在 130℃ 下干燥)放置在含 4- 苯甲酰苯甲酰氯(参见上面)的 100mL 圆底烧瓶上将热干的 Boltorn H-20 溶液转移至该滴液漏斗中, 并外接氮气鼓泡器以排除水分。在使得仅少量气态 HCl 在该液体上方形成的速率下添加 10-15mL Boltorn 溶液 ;这应该在该烧瓶中重新开动磁力搅拌。在使得烧瓶外部的温度不超过大约 40℃ 的速率下添加其余的溶液, 这通过裸手判断(不应用外部冷却或加热)。该反应混合物变成棕色。如果有必要的话, 在冰浴中冷却该溶液。将近 Boltorn 添加结束, 该反应混合物变稠, 因为表观淡棕色氯化吡啶~~的~~沉淀。在大约一小时之后, 放热停止, 并且反应混合物已经恢复到室温, 作为反应完成的标志。

[0522] 添加过量的浓 HCl 以将所有吡啶质子化, 使它变得水溶性, 从水相中将该 Boltorn 酯萃取到中 3×50mL CH₂Cl₂ 中。用 MgSO₄ 干燥有机萃取物一整夜并蒸发 CH₂Cl₂。4- 苯甲酰苯甲酸的 Boltorn H-20 酯是淡褐色硬质固体。这是化合物 7。

[0523] 样品 13A 制备在由 Polyox 构成的凝胶中 ;4- 苯甲酰苯甲酸的 Boltorn H-20 酯作为光引发剂

[0524] 在 Brabender 混合器中在 120℃ 下在大气压下将 1.45 份化合物 7, 88.695 份 Polyox N-301 和 9.855 份 Polyox N-80 配混 2 分钟, 然后在真空中配混 2 分钟。如对样品 7A 描述那样, 将该混合物热压、层压和 UV 固化 1 和 5 分钟。如对样品 7A 描述的那样, 主观上评价样品。

[0525] 4- 苯甲酰苯甲酸的 Boltorn H-30 酯(化合物 8) 的合成

[0526] 如 4- 苯甲酰苯甲酸的 Boltorn H-20 酯(化合物 7)的合成所述, 将 2.48g Boltorn H-30 (基于 500mg KOH/g 样品的平均 OH, 22.1mmol OH) 溶于 50mL 吡啶 (48.9g ;0.618mol), 干燥并使之与由 5.00g 4- 苯甲酰苯甲酸制备的 4- 苯甲酰苯甲酰氯反应。4- 苯甲酰苯甲酸

的 Boltorn H-30 酯是淡褐色蜡。这是化合物 8。

[0527] 样品 13B 制备:在由 Polyox 构成的凝胶中 4- 苯甲酰苯甲酸的 Boltorn H-30 酯作为光引发剂

[0528] 在 Brabender 混合器中在 120℃ 下在大气压下将 1.46 份化合物 8, 88.69 份 Polyox N-301 和 9.85 份 Polyox N-80 配混 2 分钟, 然后在真空中配混 2 分钟。如对样品 7A 描述那样, 将该混合物热压、层压和 UV 固化 1 和 5 分钟。如对样品 7A 描述的那样, 主观上评价样品。

[0529] 2- 苯甲酰苯甲酰氯的合成, 批料 #1 (缩写“2-BBC1-1”)

[0530] 如同 4- 苯甲酰苯甲酰氯的合成(参见上面), 进行 2-BBC1-1 的合成。然而, 2-BBC1-1 是黄色油而不是像 4- 苯甲酰苯甲酰氯那样的固体。

[0531] 2- 苯甲酰苯甲酸的 Boltorn H-20 酯(化合物 9)的合成

[0532] 将 2.43g Boltorn H-20(基于 510mg KOH/g 样品的平均 OH, 22.1mmol OH)溶于 50mL 吡啶(48.9g ;0.618mol), 干燥并使之与由 5.00g 上述 2- 苯甲酰苯甲酸制备的 2-BBC1-1 反应。2- 苯甲酰苯甲酸的 Boltorn H-20 酯是淡褐色硬质固体。这是化合物 9。

[0533] 样品 13C 制备在由 Polyox 构成的凝胶中 ;2- 苯甲酰苯甲酸的 Boltorn H-20 酯作为光引发剂

[0534] 在 Brabender 混合器中在 120℃ 下在大气压下将 1.45 份化合物 9, 88.695 份 Polyox N-301 和 9.855 份 Polyox N-80 配混 2 分钟, 然后在真空中配混 2 分钟。如对样品 7A 描述那样, 将该混合物热压、层压和 UV 固化 1 和 5 分钟。如对样品 7A 描述的那样, 主观上评价样品。

[0535] 2- 苯甲酰苯甲酸的 Boltorn H-30 酯(化合物 10)的合成

[0536] 将 2.48g Boltorn H-30(基于 500mg KOH/g 样品的平均 OH, 22.1mmol OH)溶于 50mL 吡啶(48.9g ;0.618mol), 干燥并使之与由 5.00g 上述 2- 苯甲酰苯甲酸制备的 2-BBC1-1 反应。2- 苯甲酰苯甲酸的 Boltorn H-30 酯是淡褐色硬质固体。这是化合物 10。

[0537] 样品 13D 制备在由 Polyox 构成的凝胶中 ;2- 苯甲酰苯甲酸的 Boltorn H-30 酯作为光引发剂

[0538] 在 Brabender 混合器中在 120℃ 下在大气压下将 1.46 份化合物 10, 88.69 份 Polyox N-301 和 9.85 份 Polyox N-80 配混 2 分钟, 然后在真空中配混 2 分钟。如对样品 7A 描述那样, 将该混合物热压、层压和 UV 固化 1 和 5 分钟。如对样品 7A 描述的那样, 主观上评价样品。

[0539] 2- 苯甲酰苯甲酸的 Joncryl804 酯(化合物 11)的合成

[0540] 将 10.15g Joncryl804 (基于 44mg KOH/g 样品的平均 OH, 7.96mmol OH)溶于 75mL 吡啶(73.35g ;0.927mol), 干燥并使之与 2-BBC1-1 反应, 该 2-BBC1-1 是由 1.80g 如上面所述制备的 2- 苯甲酰苯甲酸(7.96mmol)制备的, 但是仅用 3.6mL 亚硫酰氯而不是 10.0mL。2- 苯甲酰苯甲酸的 Joncryl804 酯的合成如同 4- 苯甲酰苯甲酸的 Boltorn H-20 酯(化合物 7)的合成。2- 苯甲酰苯甲酸的 Joncryl804 酯是几乎透明的蜡。这是化合物 11。

[0541] 样品 13E 制备:在由 Polyox 构成的凝胶中 2- 苯甲酰苯甲酸的 Joncryl804 酯作为光引发剂

[0542] 在 Brabender 混合器中在 120℃ 下在大气压下将 6.45 份化合物 11, 84.19 份

Polyox N-301 和 9.36 份 Polyox N-80 配混 2 分钟,然后在真空中配混 2 分钟。如对样品 7A 描述那样,将该混合物热压、层压和 UV 固化 1 和 5 分钟。如对样品 7A 描述的那样,主观上评价样品。

[0543] 样品 13F 制备:由 Polyox 构成的凝胶中没有与 Boltorn H-20 键接的 2- 苯甲酰苯甲酸

[0544] 在 Brabender 混合器中在 120℃下在大气压下将 0.24 份 2- 苯甲酰苯甲酸,1.21 份 Boltorn H-20,88.695 份 Polyox N-301 和 9.855 份 Polyox N-80 配混 2 分钟,然后在真空中配混 2 分钟。如对样品 7A 描述那样,将该混合物热压、层压和 UV 固化 1 和 5 分钟。如对样品 7A 描述的那样,主观上评价样品。

[0545] 样品 13G 制备:在由 Polyox 构成的凝胶中没有与 Joncryl804 键接的 2- 苯甲酰苯甲酸

[0546] 在 Brabender 混合器中在 120℃下在大气压下将 1.00 份 2- 苯甲酰苯甲酸,5.45 份 Joncryl804,84.19 份 Polyox N-301 和 9.36 份 Polyox N-80 配混 2 分钟,然后在真空中配混 2 分钟。如对样品 7A 描述那样,将该混合物热压、层压和 UV 固化 1 和 5 分钟。如对样品 7A 描述的那样,主观上评价样品。

[0547] 样品 13H 制备:在由 Polyox 和 Tecogel2000 构成的凝胶中 4- 苯甲酰苯甲酸的 Boltorn H-20 酯作为光引发剂

[0548] 在 Brabender 混合器中在 120℃下在大气压下将 1.45 份化合物 7,53.22 份 Polyox N-301,5.91 份 Polyox N-80 和 39.42 份 Tecogel2000 配混 10 分钟,然后在真空中配混 2 分钟。如对样品 7A 描述那样,将该混合物热压、层压和 UV 固化 1 和 5 分钟。如对样品 7A 描述的那样,主观上评价样品。

[0549] 样品 13I 制备:4- 苯甲酰苯甲酸的 Boltorn H-30 酯作为光引发剂在由 Polyox 和 Tecogel2000 构成的凝胶中

[0550] 在 Brabender 混合器中在 120℃下在大气压下将 1.46 份化合物 8,53.21 份 Polyox N-301,5.91 份 Polyox N-80 和 39.42 份 Tecogel2000 配混 10 分钟,然后在真空中配混 2 分钟。如对样品 7A 描述那样,将该混合物热压、层压和 UV 固化 1 和 5 分钟。如对样品 7A 描述的那样,主观上评价样品。

[0551] 样品 13J 制备:2- 苯甲酰苯甲酸的 Boltorn H-20 酯作为光引发剂在由 Polyox 和 Tecogel2000 构成的凝胶中

[0552] 在 Brabender 混合器中在 120℃下在大气压下将 1.45 份化合物 9,53.22 份 Polyox N-301,5.91 份 Polyox N-80 和 39.42 份 Tecogel2000 配混 10 分钟,然后在真空中配混 2 分钟。如对样品 7A 描述那样,将该混合物热压、层压和 UV 固化 1 和 5 分钟。如对样品 7A 描述的那样,主观上评价样品。

[0553] 样品 13K 制备:2- 苯甲酰苯甲酸的 Boltorn H-30 酯作为光引发剂在由 Polyox 和 Tecogel2000 构成的凝胶中

[0554] 在 Brabender 混合器中在 120℃下在大气压下将 1.46 份化合物 10,53.21 份 Polyox N-301,5.91 份 Polyox N-80 和 39.42 份 Tecogel2000 配混 10 分钟,然后在真空中配混 2 分钟。如对样品 7A 描述那样,将该混合物热压、层压和 UV 固化 1 和 5 分钟。如对样品 7A 描述的那样,主观上评价样品。

[0555] 样品 13L 制备:2- 苯甲酰苯甲酸的 Joncryl804 酯作为光引发剂在由 Polyox 和 Tecogel2000 构成的凝胶中

[0556] 在 Brabender 混合器中在 120℃下在大气压下将 6.45 份化合物 11,50.52 份 Polyox N-301,5.61 份 Polyox N-80 和 37.42 份 Tecogel2000 配混 10 分钟,然后在真空中配混 2 分钟。如对样品 7A 描述那样,将该混合物热压、层压和 UV 固化 1 和 5 分钟。如对样品 7A 描述的那样,主观上评价样品。

[0557] 样品 13M 制备:没有与 Boltorn H-30 键接的 4- 苯甲酰苯甲酸在由 Polyox 和 Tecogel2000 构成的凝胶中

[0558] 在 Brabender 混合器中在 120℃下在大气压下将 0.24 份 4- 苯甲酰苯甲酸,1.21 份 Boltorn H-30,53.22 份 Polyox N-301,5.91 份 Polyox N-80 和 39.42 份 Tecogel2000 配混 10 分钟,然后在真空中配混 2 分钟。如对样品 7A 描述那样,将该混合物热压、层压和 UV 固化 1 和 5 分钟。如对样品 7A 描述的那样,主观上评价样品。

[0559] 样品 13N 制备:没有与 Joncryl804 键接的 2- 苯甲酰苯甲酸在由 Polyox 和 Tecogel2000 构成的凝胶中

[0560] 在 Brabender 混合器中在 120℃下在大气压下将 1.00 份 2- 苯甲酰苯甲酸,5.45 份 Joncryl804,50.52 份 Polyox N-301,5.61 份 Polyox N-80 和 37.42 份 Tecogel2000 配混 10 分钟,然后在真空中配混 2 分钟。如对样品 7A 描述那样,将该混合物热压、层压和 UV 固化 1 和 5 分钟。如对样品 7A 描述的那样,主观上评价样品。

[0561] 样品 13A-N 的结果和讨论

[0562] 结果在这里示出:

[0563]

| 样品 | 光引发剂 | 是否 PI 键接 | 聚合物 | 是否 Tecogel | 1 分钟 UV 固化 | | 5 分钟 UV 固化 | |
|-----|-------|----------|------|------------|------------|----------|------------|----------|
| | | | | | 内聚 (1-6) | 粘附 (1-4) | 内聚 (1-6) | 粘附 (1-4) |
| 13A | 4-BBA | 是 | H-20 | 否 | 5.5 | 1 | 5.5 | 3 |
| 13B | 4-BBA | 是 | H-30 | 否 | 4 | 1 | 4.5 | 4 |
| 13C | 2-BBA | 是 | H-20 | 否 | 6 | 1 | 6 | 1 |
| 13D | 2-BBA | 是 | H-30 | 否 | 6 | 1 | 6 | 1 |
| 13E | 2-BBA | 是 | J804 | 否 | 6 | 1 | 6 | 1 |
| 13F | 2-BBA | 否 | H-20 | 否 | 1 | 1 | 6 | 1 |
| 13G | 2-BBA | 否 | J804 | 否 | 6 | 1 | 6 | 2 |
| 13H | 4-BBA | 是 | H-20 | 是 | 5.5 | 3 | 5 | 4 |

[0564]

| | | | | | | | | |
|-----|-------|---|------|---|-----|---|-----|---|
| 13I | 4-BBA | 是 | H-30 | 是 | 4 | 3 | 6 | 3 |
| 13J | 2-BBA | 是 | H-20 | 是 | 6 | 1 | 6 | 1 |
| 13K | 2-BBA | 是 | H-30 | 是 | 6 | 3 | 6 | 3 |
| 13L | 2-BBA | 是 | J804 | 是 | 6 | 3 | 6 | 3 |
| 13M | 4-BBA | 否 | H-30 | 是 | 5.5 | 3 | 5.5 | 3 |
| 13N | 2-BBA | 否 | J804 | 是 | 6 | 1 | 6 | 4 |

[0565] 4-BBA:4-苯甲酰苯甲酸。2-BBA:2-苯甲酰苯甲酸。PI:光引发剂。H-20:Boltorn H-20。H-30:Boltorn H-30。J804:Joncryl804。

[0566] 比较样品 13A-E,它们都具有键接的光引发剂,可以看出,在没有 Tecogel2000 的 Polyox-涂层的 5 分钟 UV 固化之后,仅 4-BBA (13A-B)可保证涂层对基材的良好粘附,而 2-BBA 不能(13C-D)。另一方面,2-BBA 与 4-BBA 相比形成更强的 Polyox 凝胶。与在纯 Polyox 中的所有其它光引发剂组合相反,具有未键接的 2-BBA 和 H-20 的样品 13F 在 1 分钟 UV 固化之后形成强凝胶;显然地,H-20 与和它键接的光引发剂发挥最佳。Joncryl804 与键接和未键接的 2-BBA 形成非常强的凝胶,但是不能粘到基材上。

[0567] 在具有 Tecogel2000 的凝胶中,再次存在清楚的倾向,即键接或未键接的 2-BBA 与键接或未键接的 4-BBA (比较样品 13H-N)相比形成更强的凝胶。然而,与纯 Polyox 凝胶相反,在 Tecogel2000 存在下,所有键接的光引发剂在仅 1 分钟 UV 固化之后产生对聚氨酯基材强的粘附;除了具有 H-20 的 2-BBA(样品 13J)除外,它完全不产生粘合涂层,就像 Tecogel 不存在时那样(样品 13C)。显然地,衍生自 Boltorn H-20 的光引发剂的总体性能略微低于衍生自 Boltorn H-30 的那些。具有 Joncryl804 的未键接 2-BBA (样品 13N)在 5 分钟 UV 固化之后仅设法与基材紧密粘结,而相应的键接光引发剂(样品 13L)在仅 1 分钟 UV 固化之后使凝胶与基材强烈粘结。

[0568] 实施例 14:由 Polyox 和 / 或具有共价键接的光引发剂的热塑性基质聚合物构成的模型涂料

[0569] 苯甲酰氧化 Polyox WSR N-80 在苯中的合成

[0570] 将 2.00g Polyox WSR N-80,2.2mg CuCl 和 200mL 苯放入具有冷凝器、滴液漏斗和塞子的三颈 500mL 圆底烧瓶中并用 N₂ 吹扫,让该烧瓶在 N₂ 覆盖层下。在剧烈磁力搅拌期间从滴液漏斗逐滴添加在 24mL 苯中的 885 μL 过氧苯甲酸叔丁酯。在添加期间,溶液变成蓝(bluish)色。

[0571] 在 72 小时之后,该蓝色几乎消失。在搅拌期间添加 2.4mL 2MNa₂CO₃, 附接蒸馏头,并共沸除去水。当大约 5mL 苯-水混合物蒸馏时,观察到一些起泡,但是不显著。蒸馏总共 55mL 液体而确定所有水已经除去。将该溶液冷却,滤出盐,将滤液转移到 500mL 烧杯中,并添加 100mL 戊烷。黄色橡胶状产物在烧杯的壁和底上沉淀出并用玻璃刮刀擦去,然后干燥。产量:2.17g。在 1724cm⁻¹ 处的强 IR 峰证实该化合物中存在酯基。

[0572] 苯甲酰氧化 Polyox WSR N-80 在甲基异丁基酮 / 乙酸中的参考合成

[0573] 将 10.0g Polyox WSR N-80 (227mmol 醚键),2.0mg CuCl (MW=99.00g/mol; 20 μmol),475mL MIBK (沸点 117-8 °C) 和 25mL 乙酸(沸点 117-8 °C) 放入 1L 具有冷凝器、滴液漏斗和塞子的三颈烧瓶中。添加乙酸以提高铜盐的溶解性(参见 J. K. Kochi, A.

Bemis(1968):“Catalytic reactions of peroxides, direct initiation by cuprous species”, *Tetrahedron*, 24, 5099-5113)。

[0574] 用 N_2 冲洗该烧瓶然后在 N_2 覆盖层下加热到回流。在 10-15 分钟内逐滴添加 4mL 过氧苯甲酸叔丁酯(密度 1.034g/mL; MW=194.23g/mol; 21mmol)。该过氧化酯的添加因为铜(I)氧化成铜(II)而伴随有从浅黄色到浅绿色的颜色变化。通过红外光谱监测在 1756cm^{-1} 处过氧化酯峰的消失跟随反应的进程。在 19 小时之后, 该过氧化酯峰几乎消失, 并且浅绿色颜色变回到黄色, 作为所有铜已经被还原成 Cu(I) 并且不再存在过氧化酯将它氧化成铜(II)的另一个标志(参见 D. J. Rawlinson, G. Sosnovsky (1972):“One-Step Substitutive Acyloxylation at Carbon. Part I. Reactions Involving Peroxides”, *Synthesis, International Journal of Methods in Synthetic Organic Chemistry*, 1, 1-28)。

[0575] 将该反应混合物倒入 1L 烧杯并且缓慢地在空气中冷却到远远小于 Polyox 的熔点 ($62-65^\circ\text{C}$), 然后在冰水中冷却, 利用 Polyox 与溶于冷 MIBK 相比显著更溶于沸腾 MIBK 的事实。在 Büchner 漏斗上过滤重质、白色、结晶的沉淀, 用 50mL 冷 19:1 MIBK: 乙酸(v/v) 洗涤一次以除去铜盐, 用二乙醚洗涤两次, 然后干燥。产量: 6.17g。IR 光谱显示在 1737cm^{-1} 处的小羰基峰, 所以该反应基本上不会获得所期望的产物。因此, 反应条件必须小心地选择和优化。

[0576] 2- 苯甲酰苯甲酰氯的合成, 批料 2 (缩写“2-BBCl-2”)

[0577] 将 74.8g 4- 苯甲酰苯甲酸(331mmol) 和 150mL 亚硫酸氯(245g, 2.06mol) 放入 500mL 圆底烧瓶中, 该圆底烧瓶配备冷凝器和在该冷凝器顶部的配管以引导气态 HCl 和 SO_2 到剧烈搅拌的 NaOH 溶液的表面, 其中该气体的大部分被吸收和转化成亚硫酸盐和氯化物。该 NaOH 溶液含有多于 8.5mol NaOH, 即多于根据以下方程式中和 2.06mol SOCl_2 所需要的化学计量: $\text{SOCl}_2 + 4\text{HO}^- \rightarrow \text{SO}_3^{2-} + 2\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

[0578] 将 10 滴 DMF 添加到该反应混合物中, 并加热 60 分钟以保持该混合物回流。移除加热并且将该反应混合物冷却到室温。移除冷凝器并重新整理装备, 所以将一支橡胶管从圆底烧瓶引导至隔膜泵的进口, 并且该隔膜泵的出口经由橡胶管导向搅拌的 NaOH 溶液。该配管应该与第一部分实验期间相比与 NaOH 溶液相隔更大距离, 因为经过该泵的空气流远大于第一部分实验的气态 SO_2 和 HCl 的自发流。然后, 施加抽吸并通过在真空中加热到 80°C 保持数天移除未反应的 SOCl_2 。该产物(2-BBCl-2; MW=244.68g/mol) 是黄色液体, 可能同时含有光化学活性 2- 苯甲酰苯甲酰氯和光化学惰性假酰氯(pseudo-acid chloride) (参见 M. S. Newman, C. Courduvelis (1966):“Reactions Proceeding by the [3.2.1] Bicyclic Path”, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (4), 781-4) :

[0579] 产量: 83.58g (342mmol, 103%, 多余的可能是未除去的 SOCl_2)。通过将数升去离子水经由泵的直接抽吸并进入通风柜中的塑料料桶的盖子中两个小孔之一而将该隔膜泵冲洗到不含残留 SOCl_2 。然后用乙醇冲洗该泵并干燥。

[0580] 被 2-BBCl-2 末端官能化的 Polyox WSR N-80 的合成

[0581] 将 1.51g Polyox WSR N-80 ($7.55\ \mu\text{mol}$) 添加到 165mL 苯中, 加热到接近沸点以引起溶解, 并再次冷却到室温。在磁力搅拌期间立即添加 375 μL 2-BBCl-2 ($>375\text{mg}$; MW=244.68g/mol; $>1.5\text{mmol}$, 即大量化学当量过量)。在一小时之后, 添加 3mL 2M Na_2CO_3 (6mmol) 以萃取残留 2- 苯甲酰苯甲酰氯、2- 苯甲酰苯甲酸及其它酸性杂质。Polyox 的大

部分沉淀出,尽管存在优越的溶剂苯,并且该苯相变成乳状,所以在大约 69°C 下共沸蒸馏出水以使盐沉淀并推动改性的 Polyox 回到溶液中。在这一阶段期间,起泡发生,该起泡在 Polyox 在苯中的浓度超过 1w/v-% 的情况下是过量和不可控制的,但是在 1% 以下是可控的。当除去所有水(在 25-30mL 馏出物之后)时,蒸馏头顶部温度增加到 78-9°C。将所得的透明苯溶液冷却,滤出盐,并将该溶液蒸发至接近干燥。产量:1.7g。

[0582] 5g/L 在苯中的化合物的 UV-Vis 光谱在 322nm 处在全局最大值下显示 0.6 的吸光率。这对应于在大约 252nm 处在全局二苯甲酮最大值下 51 的理论吸光率,因为在 255 和 322nm 处的消光系数间的比例对于在乙醇中的二苯甲酮是 86 (数据没有显示)。然而,令人遗憾地,在苯中可能观察不到 252nm 峰,它在 300nm 以下具有非常强的吸收。因此,苯对 UV-Vis 测量不是理想的溶剂,但是因为其优越的 Polyox、PEG35000 和 Tecogel2000 的溶剂化而至少选择。作为替代,在 322nm 处的局部最大值(这也被二苯甲酮显示)用来计算二苯甲酮基团的近似浓度。

[0583] Polyox2-BBC1-2 酯的吸光率对应于该聚合物的大约 19wt% 的二苯甲酮含量。这是非常不切实际的并且表明存在一些二苯甲酮衍生物的污染,但是因为缺少时间,所以决定就像它至少具有光引发剂的浓度一样处理该化合物。

[0584] 令人感兴趣地,2-苯甲酰苯甲酸不能用作参考,因为它在 322nm 处仅具有非常小的吸光率,它另外在提高的浓度下不遵从 Lambert-Beer 定律;这可能表明包括酸羟基的浓度依赖性二聚物在非常非极性的苯中形成,因为这种影响在合成的 Polyox2-苯甲酰基苯甲酸酯中不存在。

[0585] 被 2-BBC1-2 末端官能化的 PEG35000 的合成

[0586] 在 500mL 圆底烧瓶中将 35.0g Polyglykol Hoechst35000Schuppen (批料 E06389543)和 200mL 苯混合并加热,直到全部溶解。将该相当粘稠的溶液冷却到室温,并在剧烈搅拌期间以小份添加 5mL 2-BBC1-2。在一小时之后,将该混合物转移至烧杯中,用少量苯冲洗该烧瓶。通过添加 100mL 戊烷使该改性的 PEG35000 沉淀。滤出该化合物,用戊烷洗涤若干次并干燥。产量:35.3g。

[0587] 2.55g/L 在苯中的化合物的 UV-Vis 光谱在 322nm 处具有 0.035 的吸光率,这对应于在 252 纳米处 $A=3$ 和该聚合物的 2.2wt% 二苯甲酮的浓度。这是不切实际的但是因为缺少时间,所以决定就像它至少具有光引发剂的该浓度一样处理该化合物,也如上面对被 2-BBC1-2 末端官能化的 WSR N-80 所述那样。

[0588] 被 2-BBC1-2 末端官能化的 Tecogel2000 的合成

[0589] 在剧烈搅拌期间将 10.0g Tecogel2000 添加到 400mL 热苯中。该溶液含有一些交联的不溶性材料(有时是这样),使用具有 212 μ m 孔尺寸的金属筛滤出该不溶性材料。在室温下在搅拌期间立即添加 250 μ L 2-BBC1-2。在一小时之后,将该溶液转移至烧杯中,并在剧烈磁力搅拌和手工搅拌期间添加 200mL 己烷,因为大量沉淀如此硬以致它阻止仅通过磁力搅拌合适地混合苯和己烷。该化合物在 Büchner 漏斗上形成硬柱体并且被滤出。在 80°C 下干燥该化合物一天,在此期间,它形成多孔球,可能因为来自蒸发溶剂的内压力。产量:10.3g。该材料是极其坚韧的并且必须使用强刀和屠宰(butcher)的金属手套进行分割!在苯中的 UV-Vis 光谱非常类似于对照样品,该对照样品没有经受 2-BBC1-2,并且在 322nm 处不显示任何衔接的二苯甲酮基团的标志。

[0590] 溶剂流延和配混的样品的制备

[0591] 基于上述 UV-Vis 数据,制备下组样品(标记为 17-26)以致在 252nm 处的最大吸光率不应该超过 0.6,这将意味着良好的完全固化:

[0592] 百分率组成(w/w-%)

[0593]

| 溶液号 * | 热塑性基质聚合物 | | 亲水性聚合物 | | | | 光引发剂 | |
|----------|----------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------|------------------------|--------|----|
| | TG 2000 CD 53 RA 015 | TG-P (w. 光引 发剂) | Polyox WSR N-80 | PO-P (w. 光引 发剂) | PEG 35000 | PEG-P (w. 光引发 剂) | 二苯甲酮 | 类型 |
| 17 | 1 | 1 | 2.983 | 0.017 | 0 | 0 | 0 | A |
| 18 | 0 | 2 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 | B |
| 19 | 2 | 0 | 2.966 | 0.034 | 0 | 0 | 0 | C |
| 20 | 2 | 0 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0.0065 | D |
| 21 | 2 | 0 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 | E |
| 22 | 1 | 1 | 0 | 0 | 2.855 | 0.1455 | 0 | A |
| 23 | 0 | 2 | 0 | 0 | 3 | 0 | 0 | B |
| 24 | 2 | 0 | 0 | 0 | 2.709 | 0.291 | 0 | C |
| 25 | 2 | 0 | 0 | 0 | 3 | 0 | 0.0065 | D |
| 26 | 2 | 0 | 0 | 0 | 3 | 0 | 0 | E |

[0594] A. 双正:光引发剂的一半量在基质聚合物上,一半在亲水性聚合物上

[0595] B. 正 #1: 与热塑性基质聚合物键接的光引发剂

[0596] C. 正 #2: 与亲水性聚合物键接的光引发剂

[0597] D. 正 #3: 添加未键接的光引发剂

[0598] E. 负: 不添加光引发剂

[0599] * 在每一情况下,添加 0.01w/w-% 三乙醇胺和使用 23.75w/w-% 水和 71.24w/w-% 2-丙醇作为溶剂体系,从而成分累计到 100w/w-%。

[0600] 在一些情况下,三乙醇胺可以充当二苯甲酮的辅助电子供体并因此提高固化速度。为了确认在此是否必须添加胺,在分别有和没有 0.01% 三乙醇胺存在下配混样品 25,并分别在 10 或 40m/min 进行 UV 固化。在 10m/min,涂层是稳定的,不管胺存在与否,但是在 40m/min (具有少得多的光),没有胺的涂层完全不稳定,而具有胺的涂层是稳定的。因此,将三乙醇胺添加到所有样品中。

[0601] 实际上在 3:1 的 2-丙醇:水溶剂(w:w)中将 Tecogel2000 和 TG-P (用光引发剂改性的 Tecogel2000) 回流以形成原料溶液,因为不这样,则它们的溶解非常缓慢。所有溶液含有 5% 干物质。将 4g 每种溶液铺展在聚氨酯基材 Estane58212 的整个圆形片材(区域 20cm²)上,该基材胶合到稍微锥形的铝容器的底部。然后在 60°C 下加热该容器一整夜以蒸发溶剂并留下大约 100 μm 厚的干燥均匀涂层。将该涂层加热到大约 65°C (其中它们变得透明时)并在 Fusion LH6500W/英寸 Hg 灯下以 40m/min 的速度 UV 固化。在 60°C 热自来水中使它们溶胀至少 5 分钟。然后,在流水下通过连续手指摩擦基于以下等级主观上评价涂

层的稳定性。获得以下结果：

[0602]

| 溶液 | UV 固化制剂的得分 |
|----|------------|
| 17 | 1 |
| 18 | 1 |
| 19 | 2 |
| 20 | 2 |
| 21 | 2 |
| 22 | 2 |
| 23 | 2 |
| 24 | 2 |
| 25 | 2 |
| 26 | 2 |

[0603] 从在这一实施例中获得的结果不能得出清楚的结论,但是对于热塑性基质聚合物和亲水性聚合物之一或两者相联系的光引发剂的变体,观察到朝向优先选择的趋势。预期,成分的相对比例和光引发剂的装载量的进一步优化将支持这一假设。

[0604] 预计合成(projected synthesis)1: Polyox WSR N-80 的 2- 苯甲酰苯甲酰氧基化

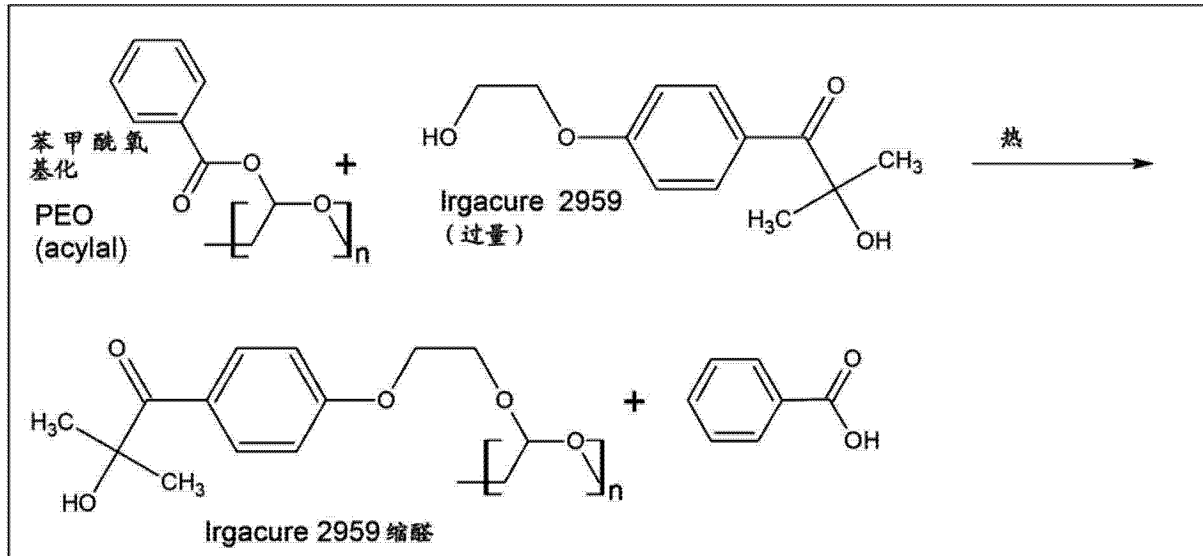
[0605] 2- 苯甲酰基过氧苯甲酸叔丁酯可以如 L. Thijs, S. N. Gupta, D. C. Neckers (1979): “Photochemistry of Perester Initiators”, J. Org. Chem., 44(23), 4123-8 所述那样合成或如下合成:将 2- 苯甲酰苯甲酰氯缓慢地添加到在吡啶溶剂中的叔丁基过氧化氢中;添加二乙醚(或甲苯或乙酸乙酯);酸化以萃取吡啶;用碳酸盐或碳酸氢盐水溶液洗涤醚相以除去残留 SOCl_2 、 SO_2 、 HCl 、2- 苯甲酰苯甲酰氯和 2- 苯甲酰苯甲酸;干燥有机相;并除去溶剂。

[0606] 然后可以使所得的 2- 苯甲酰基过氧苯甲酸叔丁酯与 Polyox WSRN-80 在苯中反应并且用和对苯甲酰氧基化 Polyox WSR N-80 在苯中的合成描述的相同方法进行纯化。据发明人所知,没有文献描述了这种反应应用于聚醚如 Polyox。

[0607] 预计合成 2:

[0608] 文献中已经描述,当将一些小苯甲酰氧基化醚(例如四氢呋喃,参见 G. Sosnovsky, S. -O. Lawesson (1964): “The Peroxyester Reaction”, Angew. Chem. Int. Edit., 3 (4), 269-76; 或二丁醚,参见 S. -O. Lawesson, C. Berglund (1961): “Studies on peroxy compounds. XVIII. The preparation of aldehydes and ketones from ethers”, **Arkiv för Kemi**, 17 (45), 465-73) 与过量醇(例如 Irgacure2959)煮沸时,苯甲酸被排除而产生不饱和醚,然后可以添加该醇而产生缩醛:

[0609]



[0610] 在该方案中的反应可以在具有高沸点的惰性溶剂,例如酮类(例如 MIBK 或环己酮)、酰胺类(例如 DMF、DMAC 或 NMP)、DMSO 等中的范围进行。

[0611] 参考实施例 1

[0612]

| 成分 | 配混物 A | 配混物 B | 配混物 C | 配混物 D |
|-------------|-------|-------|-------|-------|
| Tecogel2000 | 75% | 50% | 75% | 50% |
| PVP K25 | 12.5% | 25% | | |
| PVP K90 | | | 12.5% | 25% |
| PEG400 | 12.5% | 25% | 12.5% | 25% |

[0613] 在 Brabender 配混器中将成分热熔配混。PVP K25 和 PVP K90 得自 ISP Corp。为了使该 PVP 可加工并在 120°C 下变得热塑性,在配混之前用 PEG400 将它增塑。不添加光引发剂。将该共混物热压层压到 Tecogel1500 的平坦基材上。在水中溶胀至少 24 小时之后基于实施例 1 中定义的等级评价粘附和摩擦。

| | 在 24 小时之后的粘附 | 在 24 小时之后的摩擦 |
|--------------|--------------|---------------|
| [0614] 配混物 A | 3 | 高摩擦 - 粗糙表面 |
| 配混物 B | 1 | 高摩擦 - 非常粗糙的表面 |
| 配混物 C | 3 | 高摩擦 - 粗糙表面 |
| 配混物 D | 2 | 高摩擦 - 粗糙表面 |

[0615] 在 75% Tecogel2000 中采用 25% 1:1PVP:PEG400,能得到对 Tecogel1500 的良好粘附。如果将 1:1PVP:PEG400 的含量提高到 50%,观察到脱层和严重起水泡。与在 5 分钟之后的摩

擦相比,所有四种共混物的摩擦在 24 小时之后提高。

[0616] 参考实施例 2

[0617]

| 成分 | 配混物 E |
|-------------|-------|
| Tecogel2000 | 50.0% |
| PVP K25 | 33.3% |
| PEG400 | 16.7% |

[0618] 在双螺杆挤出机将该些成分在一起配混。通过蠕动泵将 PEG400 添加到挤出机中,并通过两个重力给料器添加 Tecogel2000 和 PVPK25。将该共混物挤出成丝条并造粒。

[0619] 然后将两个单螺杆挤出机连接到单十字头孪生管模具。向挤出机 #1 中加入亲水性聚氨酯、Tecophilic (Noveon),向挤出机 #2 中加入配混物 E。在这一实施例中,将材料挤出到 Estane58212 的预制管上。挤出机 #1 挤出 Tecophilic 作为内层,挤出机 #2 挤出外层。通过提高或降低螺杆速度调节任一挤出机的输出来改变内部与外层比例。通过改变输出或牵引速度调节层的厚度。

[0620] 在挤出之后,将涂覆的管在水中溶胀至少 24 小时。观察到(见图 4 (a)和(b)),当溶胀时配混物 E 崩解,这归因于高的吸水率和非常低的凝胶强度。Tecophilic 的内层具有与 Estane58212 管不充分粘附的倾向。在大部分管上观察到脱层。

[0621] 参考实施例 3

[0622]

| 成分(对于组成,见图 5) |
|---------------|
| Tecogel 2000 |
| Tecogel 500 |
| Polyox N80 |

[0623] 在 Brabender 配混器中按各种比例将成分在一起配混。将该共混物热压层压到 Estane58212 的平坦基材上。在水中溶胀至少 24 小时之后评价粘附。在 5 分钟的干透时间之后评价摩擦。

[0624] 图 5 中符号的位置表示共混物的组成。■ - 符号表示当在水中溶胀时崩解的共混物:吸水率高但是凝胶强度过低。● - 符号表示完全的脱层,并且层与基材的分离发生。▼ - 符号示出与基材的良好粘附,层之间没有或非常少水泡。

[0625] 如图 5 所示,较不亲水性的 Tecogel500 的高水平产生对基材的良好粘附,区域 I,但是在这一区域中摩擦过高。从区域 II 在具有共混物的层压件上观察到低摩擦。然而,当使这些共混物在水中溶胀 24 小时时,它们崩解或脱层。

[0626] 因此,当将这些共混物层压在没有光引发剂的 Estane58212 上时,不可能得到低摩擦和良好粘附的组合。

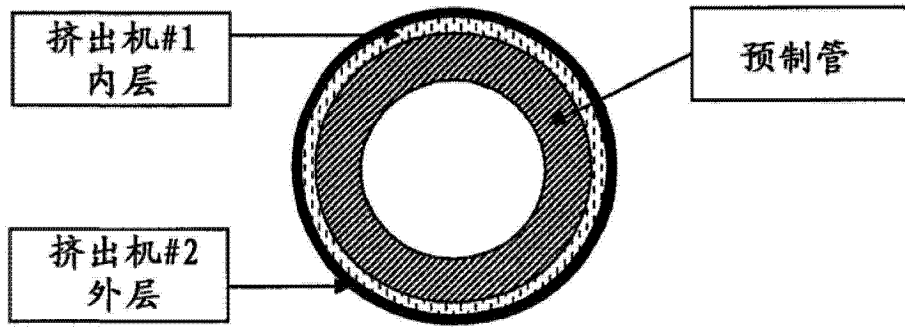


图 1

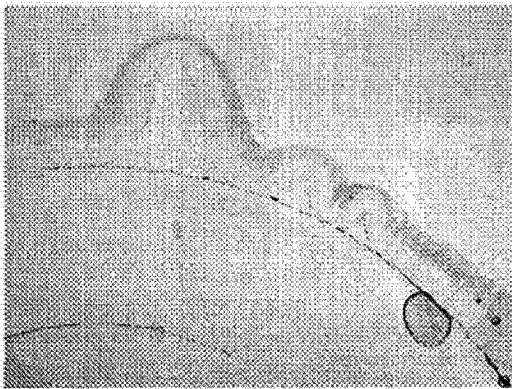
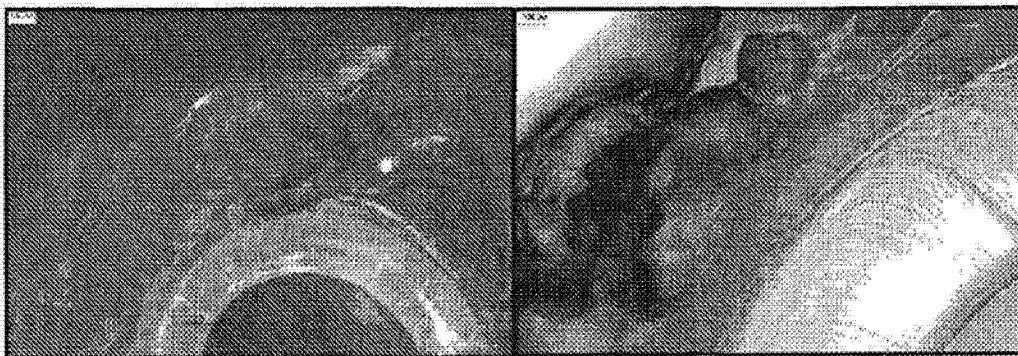


图 2



图 3



(a)

(b)

图 4

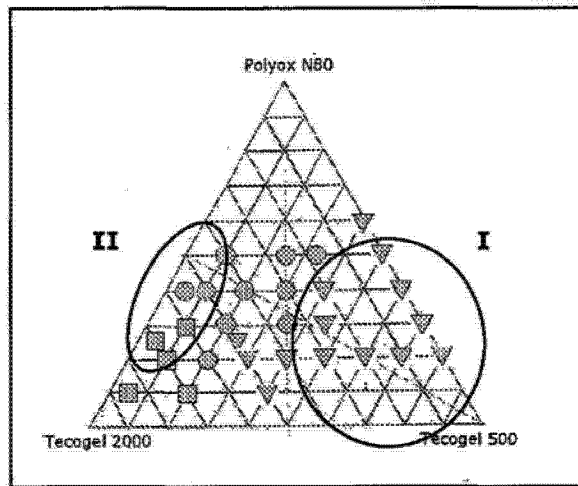


图 5

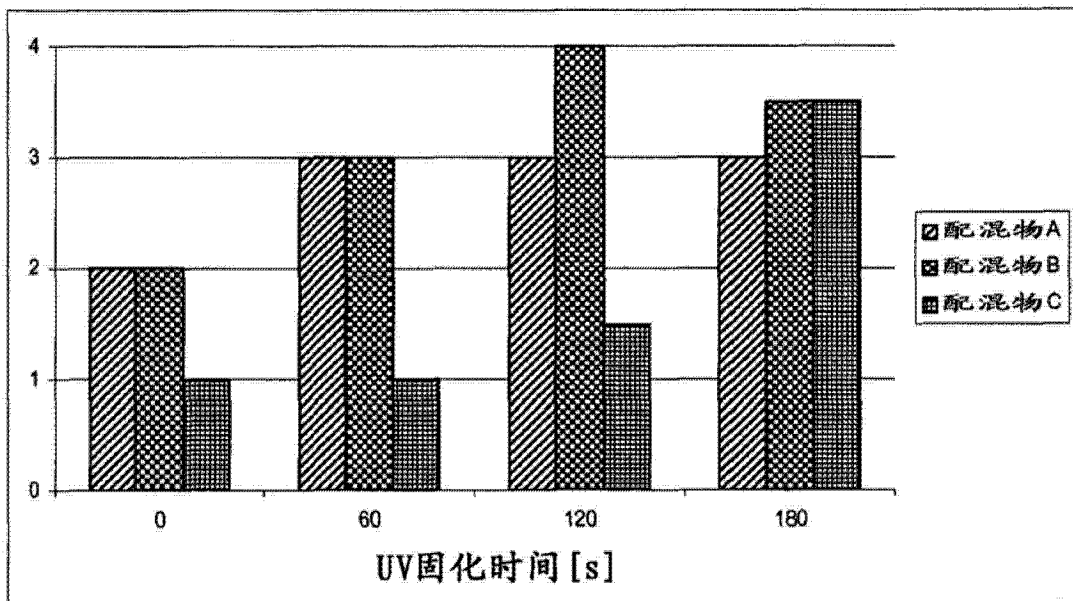


图 6

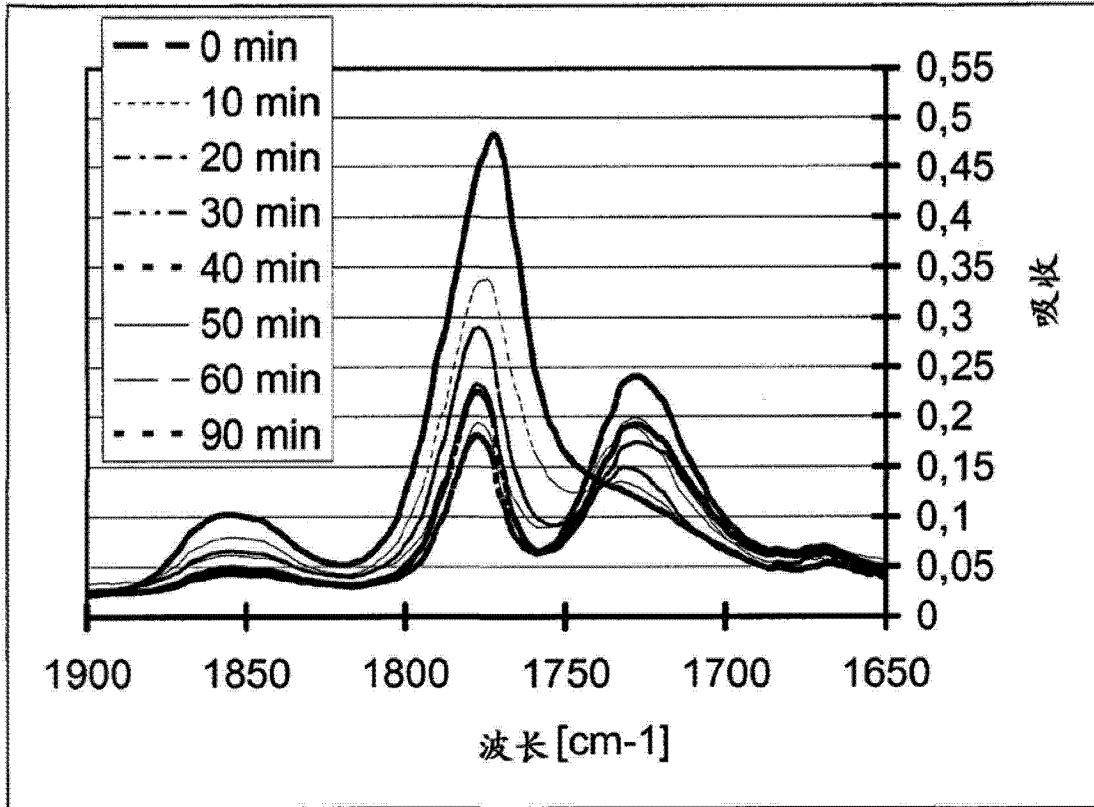


图 7

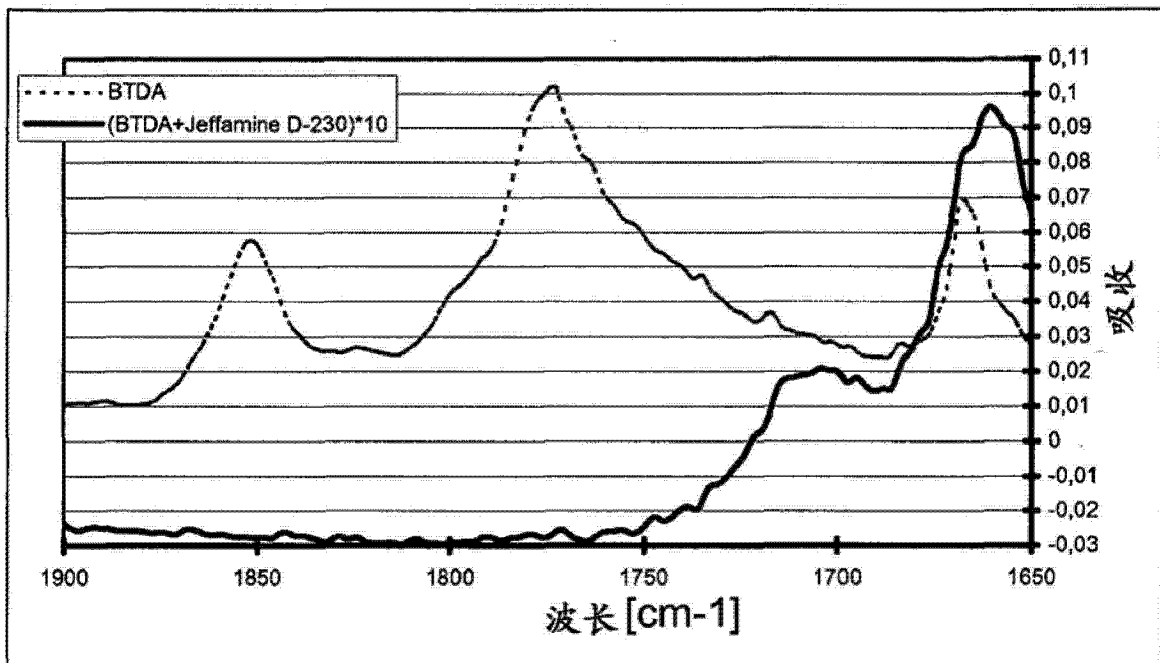


图 8