



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103635512 B

(45)授权公告日 2016.09.21

(21)申请号 201280032470.5

(22)申请日 2012.06.29

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103635512 A

(43)申请公布日 2014.03.12

(30)优先权数据

61/502,926 2011.06.30 US

61/502,961 2011.06.30 US

61/586,876 2012.01.16 US

61/586,932 2012.01.16 US

61/586,886 2012.01.16 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2013.12.30

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2012/053321 2012.06.29

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/001506 EN 2013.01.03

(73)专利权人 皇家飞利浦有限公司

地址 荷兰艾恩德霍芬

(72)发明人 D·布丁斯基 J·范扎恩坦恩

L·J·A·M·贝克尔斯

C·P·亨德里克斯

W·F·帕斯韦尔 N·P·威拉德

M·克莱 B·K·斯里达兰奈尔

D·史密斯

(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 祁丽 于辉

(51)Int.Cl.

C08G 77/392(2006.01)

C08L 83/08(2006.01)

A61K 8/899(2006.01)

A61Q 5/00(2006.01)

C08L 101/14(2006.01)

A61M 16/06(2006.01)

(56)对比文件

W0 2010095105 A1,2010.08.26,

CN 1484654 A,2004.03.24,

US 5861023 A,1999.01.19,

W0 2011049919 A1,2011.04.28,

审查员 叶坤

权利要求书1页 说明书20页 附图2页

(54)发明名称

由亲水性橡胶材料制得的医用和非医用设备

(57)摘要

本发明涉及含有橡胶状或弹性体聚合物材料的医用、保健和非医用设备,其中当将所述橡胶状或弹性体聚合物材料在室温下浸泡在去离子水中足够的时间达到饱和后,其能够吸收大于5重量%且至多500重量%的水。所述材料可以是泡沫形式、适于粘附于基材上的涂层形式、片状形式或纤维形式,并且可以包括:(a)得自一种或多种疏水性有机单体的重复单元,和(b)得自被一种或多种亲水性侧基改性的一种或多种单体(a)的重复单元。

1. 一种医疗或保健设备,该医疗或保健设备选自适合于人面部的一部分的密封、鼻塞、耳塞、无菌绷带、医用棉、吸收垫、导管、球囊、医用管材、假体植入物、矫形器、牙齿矫正装置、内科和外科湿巾、褥疮防护装置、透皮贴剂、对不带电荷极性药物和带正或负电荷的药物的递送设备、抗疤痕膏药、身体接触带、护发产品以及用于医学诊断或治疗的生物相容性设备,该医疗或保健设备包括橡胶状或弹性体聚合物材料,其中当将所述橡胶状或弹性体聚合物材料在室温下浸泡在去离子水中达到饱和后,所述橡胶状或弹性体聚合物材料吸收大于40重量%且至多500重量%的水;

其中所述橡胶状或弹性体聚合物材料包括:

(a)得自一种或多种疏水性有机单体的重复单元,和

(b)得自被一种或多种亲水性侧基改性的一种或多种单体(a)的重复单元,和配体,

其中,所述形成重复单元(a)的疏水性有机单体选自二烷基硅氧烷和二芳基硅氧烷,并且其中重复单元(a)和重复单元(b)的总数为至少5且小于1,000,和

所述亲水性侧基为与阳离子结合的C₃-C₂₈烷基磺酸根基团。

2. 根据权利要求1所述的医疗设备,其中所述橡胶状或弹性体聚合物材料用于与人体的皮肤或粘膜接触。

3. 一种非医疗设备,所述非医疗设备包括含有橡胶状或弹性体聚合物材料的部件,其中当将所述橡胶状或弹性体聚合物材料在室温下浸泡在去离子水中达到饱和后,所述橡胶状或弹性体聚合物材料吸收大于40重量%且至多500重量%的水;

其中所述橡胶状或弹性体聚合物材料包括:

(a)得自一种或多种疏水性有机单体的重复单元,和

(b)得自被一种或多种亲水性侧基改性的一种或多种单体(a)的重复单元,和配体,

其中,所述形成重复单元(a)的疏水性有机单体选自二烷基硅氧烷和二芳基硅氧烷,并且其中重复单元(a)和重复单元(b)的总数为至少5且小于1,000,和

所述亲水性侧基为与阳离子结合的C₃-C₂₈烷基磺酸根基团。

4. 根据权利要求3所述的非医疗设备,所述非医疗设备选自外部和入耳式耳塞、耳夹、眼镜的鼻片和/或耳片、手柄、鞋的织物和非织物部分、由金属或塑料制成的建筑元件、船部件、印章、服装织物、化妆品组合物、印刷油墨、调色剂组合物、油漆或涂料组合物、表面活性剂组合物、消泡剂、压延油制剂、晶片粘接剂、抗静电剂、平板印刷显影剂、人造海绵、防雾剂、无纺制品、身体接触带和条带、座椅、高反射性的产品、滑动运输系统、滑动密封环和有机硅环的油栏。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的设备,其中所述橡胶状或弹性体聚合物材料为片状形式。

6. 根据权利要求1至4中任一项所述的设备,其中所述橡胶状或弹性体聚合物材料为泡沫形式。

7. 根据权利要求6所述的设备,其中所述泡沫的密度为60-300kg/m³。

8. 根据权利要求1至4中任一项所述的设备,其中所述橡胶状或弹性体聚合物材料为适于粘附在基材上的涂层形式。

9. 根据权利要求1至4中任一项所述的设备,其中所述橡胶状或弹性体聚合物材料为纤维形式。

由亲水性橡胶材料制得的医用和非医用设备

技术领域

[0001] 本发明涉及广泛的医用和非医用设备,该设备包括片状、泡沫、适合粘附于基材上的涂层或纤维形式的亲水性橡胶状和弹性体材料,尤其是具有高吸水能力的亲水性有机硅系橡胶材料。本发明更具体地涉及广泛的具有水或含水液体吸收能力的医用和非医用设备,该设备包括在室温下具有高吸水能力的亲水性有机硅系橡胶材料。

[0002] 本发明更具体地涉及广泛的医用和非医用设备,该设备以块状材料、泡沫、纤维或涂层包括具有水或含水液体吸收能力的生物相容的和非生物相容的聚合物和共聚物,该聚合物和共聚物同时包括疏水和亲水单体单元。

背景技术

[0003] 在很多情况下需要具有湿气控制性能、特别是吸汗性能的产品。这适用于医疗和保健应用以及非医疗应用。为了说明的目的下文中列出了一些这样的情形,也就是说,不是对本发明应用技术领域的限制。

[0004] 除需要进行气体交换(例如在人的皮肤上施加压力,例如呼吸面罩和伤口敷料)的医疗应用外,还有期望吸汗或吸收含水流体性能的其他医疗应用,和期望吸水性能的非医疗应用(包括工业应用)。

[0005] 例如需要适于人面部的非刺激性的紧密密封,例如但不限于鼻塞和耳塞,其比迄今已知的鼻塞和耳塞更适合皮肤和/或可佩戴更长时间。

[0006] 鼻塞用于吸收含水流体,例如但不限于血液,例如阻止鼻出血或预防/治疗假血友病。鼻塞与血液接触膨胀形成适合鼻腔形状的柔软、不摩擦的海绵体。已知由聚乙酸乙烯酯制成的鼻塞也可掺入药物活性成分以作用于出血源。它们具有长时间后粘在鼻子壁上的缺点,从而降低了去除的容易性和增加再次出血的风险。本领域中存在用其它聚合物材料制成的鼻塞的需求,其中鼻子壁上的粘附可以得到及时控制,从而减少再次出血的风险,并增加了患者的舒适度。

[0007] 在外部以及入耳式耳塞(耳夹)例如耳机、音响系统和助听器领域,使用疏水性有机硅,其具有不吸湿的缺点,从而一段有限的时间后导致感觉耳机不舒服。此外由于水分积聚在耳皮肤,耳机容易失去稳定性。在本领域需要对于佩戴者而言具有增加的舒适性和稳定性的耳机。

[0008] 导管的标准材料包括疏水性有机硅、聚氯乙烯(PVC)以及胶乳橡胶。使用疏水性有机硅导管如用于心脏和其他介入操作遇到的一个问题是材料的插入和移动过程中滑动。在本领域中需要改进对导管滑动的控制,特别是当周围组织的水分随时间变化时。同样需要用于医疗操作例如妇产科操作中的有机硅系医用手套或有机硅系避孕套具有良好的滑动性。

[0009] 对于导尿管更具体的问题是矿物结垢,这当产脲酶的菌将尿素水解为氨使尿液呈更碱性时发生。pH值升高导致含钙和含镁晶体的形成与析出。这种矿物沉积可堵塞导管孔以及取出时引起疼痛。本领域中需要减少导尿管矿物结垢的材料。

[0010] 橡胶用于提供对各种手柄稳定的抓力,例如但不限于自行车手柄或一部分木锯手柄或方向盘或操纵杆。如果这些手柄使用较长时间(如数小时)和/或在户外,因汗水或雨水的堆积使得橡胶手柄变得湿滑。本领域中需要通过吸收手柄材料的汗或湿气而改善手柄的抓握稳定性。

[0011] 在服装行业例如制鞋业也需要通过改善吸湿和鞋中织物及非织物区域的细菌的预防,来改善服装穿着如鞋穿着的舒适度。

[0012] 在本领域中需要改善织物或纤维(例如但不限于严重出汗条件下的运动服,包括棉织物)的吸湿性,以防止织物长时间使用后感觉湿或潮,因此改善织物穿着者的舒适感。

[0013] 对于用于皮肤较长时间的身体接触带、和条带如腕带,在行业中需要防止汗水和给人舒适的佩戴体验。这可以是例如围绕身体或者手腕用于佩戴传感器例如生命体征监测器的条带。

[0014] 对于较长时间的身体接触区域如(任选重量轻和/或阻燃)座位如飞机、火车、公共汽车、剧场、会厅的椅子和扶手椅,在行业中需要防止汗水和给人舒适的乘坐体验。

[0015] 对于其中高含量的极性化合物(例如但不限于 TiO_2 粉末)被掺入所述有机硅的有机硅组合物,在行业中需要应用例如但不限于高反射性的聚合物产品。

[0016] 本领域中还需要防冷凝层和密封材料对所有类型的表面(例如但不限于用于建筑工业中的室内和室外的金属板)均具有良好的粘附性和最重要地具有有效阻止活的生物体(例如但不限于细菌、真菌或藻类)生长的能力。

[0017] 在本领域中需要能够有效地阻止船体表面(尤其在水下表面)上水生生物体例如但不限于藤壶和贻贝的生长、且不具有目前的高毒性的锡毒或铜毒的涂层。

[0018] 本领域中需要长期无菌皮肤涂层(例如但不限于粘性绷带),使皮肤保持高度湿润。例如,在本领域中需要无菌粘性绷带或涂层,其中所述无菌粘性绷带或涂层在一天后完全被水饱和,然后将保持对于减少新伤口疤痕的形成或减少老伤口疤痕出现必要的稳定的高湿度,同时抑制细菌生长。

[0019] 在药物递送领域需要用作带正电荷药物(例如但不限于透皮尼古丁贴剂)的离子交换剂的橡胶状材料,其中药物可以缓慢地从橡胶材料释放。在制药领域中需要能够溶解不带电荷的极性药物(例如但不限于普萘洛尔,一种非选择性 β -阻断剂)的橡胶状材料。这并不仅限于正电荷药物递送,也可以使用带正电荷侧基的负电荷药物。

[0020] 在工业中需要快速滑动材料,例如从位置A到位置B传输商品。仓库中的传统传输系统如机器人的速度是有限的。由亲水性聚合物材料制造的在水膜上滑行的滑动系统被期望能够实现高速传输系统。

[0021] 在工业中需要非粘性的滑动密封环。当前的滑动密封环基于疏水性聚合物材料和具有粘性和仅在较高力下滑动的倾向。期望亲水性橡胶状聚合物材料如亲水性有机硅确保密封且薄的水膜将赋予良好的滑动性。

[0022] 在工业中需要增溶剂来混合不同类型的几乎不相容的聚合物、尤其是热塑性聚合物成均匀的聚合物共混物。期望亲水性有机硅作为额外组分改善聚合物的相容性,并控制所得到的聚合物共混物的形态。

[0023] 在工业中需要用于可能特别存在于颜料和水基混合物如油漆、化妆品组合物、表面活性剂组合物和涂料组合物中的疏水性有机硅和疏水颗粒的分散剂。

[0024] 存在用于头发护理的医用级改善粘附性的有机硅产品和组合物的需求。由于材料中的水分以及极性基团的存在,期望吸水性亲水有机硅改善头发的粘附性。

[0025] 在工业中还需要能够显著吸潮的防火或阻燃聚合物产品。

[0026] 在工业中需要惰性的用于移印的印刷机能够吸收水性材料。标准有机硅是疏水性的,因此不是吸收水基化合物例如水基油墨的移印的最佳材料。因此,期望亲水性有机硅能够解决该问题。

[0027] 在工业中需要用于医学诊断的生物相容性表面。期望亲水性有机硅能够接枝氨基酸、肽和/或抗体到其表面,尤其适用于生化和医学分析。

[0028] 在工业中还需要技术设备中有机硅环的油栏(oil barriers)壁垒。期望亲水性有机硅能够作为屏障有效地使油停止。

[0029] 在工业中还需要改进印章(printing stamp)的吸水能力。

[0030] 亲水性有机硅材料的分子设计与合成是一个相对未开发的领域。然而一些亲水性有机硅材料被现有技术公开。例如,专利申请US2002/0160139中公开了一种包括共价键合到表面改性化合物表面的表面改性的聚合物。聚合物和表面改性化合物之间的共价键的形成是通过存在于聚合物中的固有官能团与所述表面改性化合物的官能团的反应实现的。通过使用具有固有官能团的聚合物,避免了的表面活化步骤。因此,该材料具有亲水性表面,而材料大部分仍然是疏水性的。因此,所述材料不允许通过所述材料摄取水分且湿气因此不能有效地除去。

[0031] US2004/0068057公开了具有低单体含量的含羧基的交联聚合物的吸水性树脂颗粒。

[0032] US5,861,023公开了一种可植入导线,该导线包括带有刺激组织的电极的末端部分,所述电极具有外表面和内表面,所述电极的外表面的至少一部分适用于刺激心脏组织。该刺激电极的表面中的至少一个包括磺酸盐热塑性弹性体/橡胶的覆盖层用以使粘附和/或组织向内生长最小化同时传递足够的电流以刺激组织。

[0033] W02010/095105公开了用于微流体系统中的橡胶材料,其包含极性侧基,而每个侧基与所述橡胶材料的聚合物链通过含有至少6个原子的连接物连接。所述的极性侧基可以是离子型侧基如-SO₃⁻。例如,该材料可以用15-20重量%的烯烃C₁₄-C₁₆磺酸钠改性的有机硅橡胶。所述有机硅橡胶可具有1000至10000的Si-O单元的链长,以及所述改性的有机硅橡胶可通过将 ω -烯基磺酸自由基加成到存在于聚硅氧烷链的硅氧烷单元上制备。

[0034] 为了解决这些问题,将 α -烯基磺酸盐表面活性剂引入生物相容的聚合物例如疏水性有机硅、聚丁二烯、含有聚丁二烯的聚合物、聚丁二烯-聚环氧乙烷共聚物、聚(甲基)丙烯酸酯和异丁烯-乙二醇共聚物是特别相关的。

[0035] 然而, α -烯基磺酸盐表面活性剂虽然具有乙烯基官能团,但是不容易与市售聚合物如聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚丁二烯、聚异戊二烯、聚苯乙烯(PS)、聚乙腈(PAN)、聚硅氧烷、聚(甲基)丙烯酸酯、聚丙烯腈、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)和苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN)的单体混合。这种不相容性可能是由于沸点的差异,使得这些非挥发性的表面活性剂几乎不可能在气相聚合中使用。即使在液相聚合反应的条件下,也难以将含有磺酸盐的亲水性表面活性剂与疏水性单体或预聚合物混合。

[0036] 对于有机硅橡胶主要有三种工业交联方法。其中两个,过氧化物法和锡盐引发的

交联方法,不能得到医用级橡胶,并且只能用于非医疗应用。第三种方法,基于铂盐催化的交联,能够得到医用级橡胶。过氧化物或铂盐催化的聚合反应是基于乙烯基。希望含有乙烯基的亲水性分子参与到交联反应中并得到亲水性的有机硅橡胶。

[0037] 对于上述三种交联方法,除乙烯基之外的其他反应性基团可以参与。在过氧化物交联方法中,可以使用具有不饱和碳-碳键如乙烯基、烯丙基、乙炔基、丙烯酸或甲基丙烯酸的化合物。在锡盐催化的交联方法中,仅可以使用具有可水解硅烷基团亲水性分子。在铂盐催化的交联方法中,优选乙烯基、烯丙基和乙炔基。

[0038] 只有在特殊情况下如氯乙烯在水中的悬浮聚合,可以将亲水性的表面活性剂溶解于部分反应混合物(水)中,从而掺入到主要聚合物中。然而聚氯乙烯不被视为皮肤相容的聚合物。

[0039] 另外,如在上文所概述的,期望候选材料可以很容易地转变成泡沫体和/或可以很容易地在各种类型的聚合物和非聚合物材料上均具有良好粘附性的涂层的形式施用。

[0040] 对于上面提到的现有技术,仍然需要以块状、作为泡沫或涂层用作辅助湿度控制和/或在控制生物体和微生物生长的具有亲水性整体性质的材料。

发明内容

[0041] 本发明实施方式的第一和主要目的是提供医疗或保健设备,该医疗或保健设备选自适合于人面部的一部分的密封(tight seal)、鼻塞、耳塞、无菌绷带、医用棉(如以纱布、擦洗、卷或棉签等形式)、吸收垫、导管、球囊、医用管材、假体植入物、矫形器(如支柱)、牙齿矫正装置(如牙齿印模和牙齿模具)、内科和外科湿巾(如用于眼睛护理的外科海绵)、褥疮防护装置、透皮贴剂、对不带电荷极性药物和带正或负电荷的药物的递送设备、抗疤痕膏药、身体接触带、护发产品以及用于医学诊断或治疗的生物相容表面,所述医疗或保健设备包括橡胶状或弹性体聚合物材料,当将所述材料在室温下浸泡在去离子水中足够的时间(例如但不限于5天或更长)达到饱和后,能够吸收大于5重量%的水、优选大于10重量%的水、更优选大于20重量%的水、最优选大于40重量%水且至多500重量%、或至多200重量%、或250重量%、或至多120重量%的水。存在于本发明医疗或保健设备中的橡胶状或弹性体聚合物材料可以是泡沫、块状材料、片状、纤维或应用于基材上的涂层的形式或适合于所述医疗或保健设备的任何其它形式。

[0042] 本发明另一实施方式的第二和独立目的是提供包括橡胶状或弹性体聚合物材料的非医疗设备,当将所述橡胶状或弹性体聚合物材料在室温下浸泡在去离子水中足够的时间(例如但不限于5天或更长)达到饱和后,能够吸收大于5重量%的水、优选大于10重量%的水、更优选大于20重量%的水、最优选大于40重量%水且至多500重量%、或至多200重量%、或250重量%、或至多120重量%的水。存在于本发明非医疗设备中的橡胶状或弹性体聚合物材料可以是泡沫、块状材料、片状、纤维或应用于基材上的涂层的形式或适合于所述非医疗设备的任何其它形式。

[0043] 本发明另一实施方式的第三和独立目的是提供合适的发泡有机硅组合物,其包括:

[0044] 一选自二烷基硅氧烷和二芳基硅氧烷的一种或多种疏水性有机单体,或有机硅前体,

[0045] -具有一种或多种亲水性侧基的单体或聚合物,

[0046] -一种或多种羟基化组分,

[0047] -1-250ppm的铂催化剂,和

[0048] -任选存在的降低泡沫密度的氨基组分。

[0049] 本发明另一实施方式的第四和独立目的是提供橡胶状或弹性体聚合物材料,所述橡胶状或弹性体聚合物材料当在室温下浸泡在去离子水中足够的时间(例如但不限于5天或更长)达到饱和后,能够吸收大于5重量%且至多500重量%的水,且所述橡胶状或弹性体聚合物材料以泡沫的形式或以适合粘附于基材上的涂层的形式,包括:

[0050] -得自一种或多种疏水性有机单体的重复单元,和

[0051] -得自被一种或多种亲水性侧基改性的一种或多种单体(a)的重复单元,如果亲水性分子具有两个或更多个反应性基团,其变成聚合物的主链的一部分,不再是侧基。

[0052] 在本发明第四个目的一个具体的实施方式中,当将所述橡胶状或弹性体聚合物材料在室温下浸泡在去离子水中足够的时间(例如但不限于5天或更长)达到饱和后,其能够吸收大于10重量%的水、更优选大于20重量%的水、最优选大于40重量%水且至多200重量%、或250重量%、或至多120重量%的水。在本发明第四个目的一个具体的实施方式中,重复单元(b)占重复单元(a)和重复单元(b)总量的1%至30%。所述的涂层材料或泡沫材料尤其用作上述提及的医疗和非医疗设备(本发明的第一和第二目的)的部件或组分,任选地与包含其它非聚合物或聚合物材料的部件或组分组合。

[0053] 在本发明一个具体的实施方式中,用作上述提及的医疗和非医疗设备(本发明的第一和第二目的)的部件或组分的亲水性有机硅系橡胶材料可包括:

[0054] -二烷基硅氧烷(优选二甲基硅氧烷)和/或芳基硅氧烷(优选甲基苯基硅氧烷或二苯基硅氧烷)重复单元,和

[0055] -至少一个改性的二烷基硅氧烷或改性的芳基硅氧烷重复单元,其中所述重复单元的一个烷基或芳基基团被亲水性侧基替代,

[0056] -并且重复单元(a)和重复单元(b)的总数至少为5且小于1,000。在本发明一个具体的实施方式中,重复单元(b)占重复单元(a)和重复单元(b)总量的1%至30%。所述重复单元(a)形成下文中称为“有机硅前体”的一部分。所述重复单元(a)可以是单一类型(例如优选二甲基硅氧烷),或任何比例的混合类型(例如二甲基硅氧烷和二苯基硅氧烷)。在后一种情况下,它们可以随机地排列在聚合物链中,或它们可以排列成嵌段共聚物的形式,例如聚二苯基硅氧烷-聚二甲基硅氧烷-聚二甲基硅氧烷三嵌段共聚物。

[0057] 在本发明一个更广泛的实施方式中,当橡胶状或弹性体聚合物材料在室温下浸泡在去离子水中足够的时间(例如5天或更长)达到饱和后,所述橡胶状或弹性体聚合物材料能够吸收大于5重量%的水且至多500重量%的水,和可以用作上述提及的医疗和非医疗设备(本发明的第一和第二目的)的部件或组分,所述橡胶状或弹性体聚合物材料可以包括:

[0058] -得自一种或多种疏水性有机单体的重复单元,和

[0059] -得自被一种或多种亲水性侧基改性的一种或多种单体(a)的重复单元。如果亲水性分子具有两个或更多个反应性基团,取决于所使用的交联化学方法,将得到其中亲水性分子变成聚合物基质的主链的一部分而不再是侧基的聚合物。

[0060] 所述聚合物材料可以是任何橡胶状或弹性体聚合物材料,例如那些其中所述的疏

水性有机单体(a)选自丁二烯、异戊二烯、二烷基硅氧烷、二芳基硅氧烷、氟化硅氧烷、丙烯酸烷基酯(其中烷基具有1至8个碳原子)、丙烯腈、氯丁二烯、氟乙烯、乙烯和乙酸乙烯酯的混合物、乙烯和一种或多种丙烯酸烷基酯(其中烷基具有1至8个碳原子)的混合物以及乙烯与丙烯和二烯的混合物的材料。

[0061] 在本发明一个具体的实施方式中,当所述橡胶状或弹性体聚合物材料在室温下浸泡在去离子水中足够的时间(例如但不限于5天或更长)达到饱和后,所述橡胶状或弹性体聚合物材料能够吸收大于10重量%的水、更优选大于20重量%的水、最优选大于40重量%水且至多200重量%、或250重量%、或至多120重量%的水。

[0062] 在本发明一个实施方式中,所述的橡胶状聚合物材料可以是那些其中所述的疏水性有机单体(a)是二烷基或二芳基硅氧烷,并且重复单元(a)和重复单元(b)的总数为至少5且小于1,000的材料。

[0063] 在本发明一个实施方式中,所述聚合物材料可以是那些其中所述的亲水性侧基为离子侧基,例如但不限于与阳离子结合的C₃-C₂₈的烷基磺酸盐基团。所述阳离子可为选自铵和碱金属(锂,钠,钾)离子的一价阳离子,或选自碱土金属阳离子(钙,镁)的二价阳离子。这些离子侧基和相关的离子的详细描述如下。

[0064] 在本发明一个实施方式中,所述橡胶状或弹性体聚合物材料可以是那些所述重复单元(b)占重复单元(a)和重复单元(b)的总数的1%至30%,例如2%至25%,或3%至20%,或5%至15%的材料。存在于所述橡胶状或弹性体聚合物材料中的重复单元(b)的比例可以由本领域技术人员根据参数例如但不限于重复单元(b)的种类、所期望的吸水水平和动力学和包含所述橡胶状或弹性体聚合物材料的医疗设备、保健设备或非医疗设备的类型进行适当选择。

[0065] 在本发明一个实施方式中,所述橡胶状或弹性体聚合物材料可进一步包括可检测量的配位化合物或配体。所述配位化合物或配体可以是环状化合物,例如但不限于冠醚、穴状配体或杯芳烃。存在于所述橡胶状或弹性体聚合物材料中的配位化合物或配体的量取决于参数例如但不限于重复单元(b)的种类和比例、配位化合物或配体的类型和聚合条件

[0066] 本发明的一个实施方式中,适合于制备例如上述的橡胶状或弹性体聚合物材料的聚合性组合物可以包括:

[0067] 一种或多种疏水性有机单体或预聚物;

[0068] 一种或多种(特别是在液相聚合反应的条件下)能够改性所述疏水性有机单体或预聚物(a)的亲水性单体,例如是与阳离子结合的C₃-C₂₈烯基磺酸盐,和

[0069] 配位化合物或溶剂,其量足以在聚合条件下增加所述的亲水性单体(b)在所述疏水性有机单体或预聚物(a)中的溶解度或混溶性。

[0070] 所述的疏水性有机单体或预聚物(a)就得到的聚合物的医药应用如药物递送而言可以是生物相容性的。此特征特别与本发明的医疗设备有关,例如但不限于透皮贴剂(例如尼古丁贴剂,其中药物从橡胶状材料中慢慢地释放)或不带电荷的极性的药物(如普萘洛尔)和带正电或带负电荷的药物的递送设备。

[0071] 在本发明一个具体的实施方式中,所述重复单元(b)的亲水性侧基可以是与阳离子结合的具有3至28个(优选为10至18,更优选为12至16)碳原子的烷基磺酸基团盐。所述阳离子可为选自铵和碱金属阳离子(例如但不限于锂,钠,钾的阳离子)的一价阳离子。所述阳

离子也可以选自碱土金属阳离子(钙,镁的阳离子)的二价阳离子。

[0072] 其它亲水性侧基也可包括来自离子性基团例如硫酸根($-\text{OSO}_3^-$)、磷酸根($-\text{OPO}_3^{2-}$)、膦酸根($-\text{PO}_3^{2-}$)、羧酸根($-\text{CO}_2^-$)、铵($\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4^+$)、膦鎓($\text{PR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4^+$)或这些基团的组合如甜菜碱($\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{N}^+-\text{CR}_4\text{R}_5-\text{CO}_2^-$)或磺基甜菜碱($\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{N}^+-\text{CR}_4\text{R}_5-\text{SO}_3^-$)中的至少一部分。也可以包含非离子型亲水性基团例如醇基团如羟基($-\text{OH}$)、乙二醇($-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)或糖衍生物、醚如乙二醇醚($-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OR}$)、胺($-\text{NR}_1\text{R}_2$)、酰胺($-\text{CONR}_1\text{R}_2$)、膦氧化物($-\text{POR}_1\text{R}_2$)、醛($-\text{CHO}$)或酯($-\text{COOR}$)。优选的反离子包括前述提及的铵、碱金属、碱土金属离子、 H^+ 或它们的混合物和对于正电亲水性侧链的优选的反离子是卤化物(F^- , Cl^- , Br^- , I^-)、氢氧化物(OH^-)、乙酸根(CH_3COO^-)、亚硫酸根(SO_3^{2-})、硫酸根(SO_4^{2-})、亚硝酸根(NO_2^-)、硝酸根(NO_3^-)、磷酸根(PO_4^{3-})、高氯酸根(ClO_4^-)或四氟硼酸根(BF_4^-)或它们的混合物。

[0073] 在本发明另具体一个实施方式中,所述重复单元(b)的亲水性侧基可以源自亲水性聚合物,所述亲水性聚合物选自聚乙烯吡咯烷酮(数均分子量通常为20,000至400,000)、聚(甲基丙烯酸羟乙酯)、聚乙二醇(数均分子量通常为200至10,000)、聚乙烯醇(数均分子量通常为10,000至150,000)、聚丙烯酰胺、聚(甲基)丙烯酸碱金属盐(例如但不限于聚丙烯酸钠、聚丙烯酸钾、聚甲基丙烯酸钠、聚甲基丙烯酸钾)以及它们的混合物。

[0074] 在本发明一个具体的实施方式中,所述聚合物材料可以是(部分)亲水性有机硅系橡胶材料,其中重复单元(a)与重复单元(b)的摩尔比为至少4.5、优选至少7、更优选至少9、最优选至少13。在本发明的一个实施方式中,所述聚合物材料可以是(部分)亲水性有机硅系橡胶材料,其中重复单元(a)与重复单元(b)的摩尔比为至多90、优选至多40、最优选至多25。

[0075] 在本发明一个具体的实施方式中,所述(部分)亲水性有机硅系橡胶材料可以是亲水性有机硅橡胶材料与亲水性分子的混合物。

[0076] 在本发明的一个实施方式中,所述聚合物材料可以是进一步包括残留痕量或可检测量的在其制备过程中使用的配位化合物或配体的(部分)亲水性有机硅系橡胶材料。例如,当所述的亲水性侧基是与阳离子结合的具有3至28(优选10至18、更优选为12至16)个碳原子的烷基磺酸盐基团时,所述化合物可以是环状配体,例如但不限于冠醚、穴状配体或杯芳烃。虽然有从本发明的亲水性有机硅系橡胶的材料除去配体如冠醚或穴状配体有效的方法,例如在真空下加热,但是完全除去所述配体是不必要的,但可检测到的痕量的配体对于医药用途而言是可以接受的。用于检测和定量配位化合物如冠醚或穴状配体在聚合物材料如本发明的(部分)亲水性有机硅系橡胶材料的存在的方法是本领域技术人员熟知的。

[0077] 在本发明的另一个实施方式中,提供用于制备本文所述的有机硅系橡胶材料的工艺。在本发明的一种实施方式中,用于制备亲水有机硅系橡胶材料的第一种工艺包括下列步骤:

[0078] (a)提供有机硅前体和一种或多种亲水性单体(优选乙烯基封端的亲水性单体或参与交联反应的其他反应性基团)或聚合物;和

[0079] (b)在所述的亲水性单体或聚合物存在下聚合所述的有机硅前体,直到获得亲水性有机硅系橡胶材料,当将所述亲水性有机硅系橡胶材料在室温下浸泡在去离子水中足够的时间例如5天或更长达到饱和后,其能够吸收大于5重量%(优选大于10重量%、更优选大于15重量%、最优选大于20重量%)的水且至多500重量%(例如至多250重量%、或至多120

重量%)的水。

[0080] 在本发明一个实施方式中,用于制备亲水性有机硅系橡胶材料的第二种工艺包括下列步骤:

[0081] (a)提供有机硅前体和一种或多种亲水性离子单体(优选乙烯基封端的亲水性离子单体或参与交联反应的其他反应性基团)或聚合物;和

[0082] (b)在所述的亲水性离子单体或聚合物存在下和进一步在配位化合物或溶剂存在下,聚合所述的有机硅前体。

[0083] 在本发明的一个实施方式中,用于制备亲水性有机硅系橡胶材料的第三种工艺包括下列步骤:

[0084] (a)提供具有Si-O重复单元的有机硅前体,其中所述有机硅前体中Si-O重复单元的数量为至少5且小于1000,

[0085] (b)提供一种或多种亲水性单体(优选乙烯基封端的亲水性单体)或聚合物;和

[0086] (c)在所述的亲水性单体或聚合物存在下聚合所述有机硅前体。

[0087] 在这些工艺的一种实施方式中,所述有机硅前体可与所述的亲水性单体(优选乙烯基封端的亲水性单体)或聚合物发生反应。尤其所述反应可以通过将乙烯基加成于硅-氢键上。在所述工艺的一种实施方式中,所述有机硅前体具有反应性Si-H基团,其中在所述反应性Si-H基之间具有间隔基团,其优选包含用氧原子间隔的至少5且小于1,000个硅原子。在过氧化物催化的交联方法的情况下,所述反应仅仅为带有乙烯基的有机硅和带有乙烯基的亲水性分子的聚合。

[0088] 在这些工艺的一种实施方式中,所述亲水性单体可以是与阳离子结合的具有3至28个(优选为10至18,例如12至16)碳原子的 α -烯炔或烯基磺酸盐。所述阳离子可为选自铵和碱金属阳离子(例如但不限于锂,钠,钾的阳离子)的一价阳离子。所述阳离子也可选自碱土金属阳离子(例如钙,镁的阳离子)的二价阳离子。其它亲水性侧基也可包括来自离子性基团例如硫酸根($-\text{OSO}_3^-$)、磷酸根($-\text{OPO}_3^{2-}$)、膦酸根($-\text{PO}_3^{2-}$)、羧酸根($-\text{CO}_2^-$)、铵($\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4^+$)、膦鎓($\text{PR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4^+$)或这些基团的组合如甜菜碱($\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{N}^+-\text{CR}_4\text{R}_5-\text{CO}_2^-$)或磺基甜菜碱($\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{N}^+-\text{CR}_4\text{R}_5-\text{SO}_3^-$)中的至少一部分。也可以包含非离子型亲水性基团例如醇基团如羟基($-\text{OH}$)、乙二醇($-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)或糖衍生物、醚如乙二醇醚($-(\text{OCH}_2\text{CH}_2-)_n\text{OR}$)、胺($-\text{NR}_1\text{R}_2$)、酰胺($-\text{CONR}_1\text{R}_2$)、膦氧化物($-\text{POR}_1\text{R}_2$)、醛($-\text{CHO}$)或酯($-\text{COOR}$)。优选的反离子包括前述提及的铵、碱金属、碱土金属离子、 H^+ 或它们的混合物和对于正电荷亲水性侧链,优选的反离子是卤化物(F^- , Cl^- , Br^- , I^-)、氢氧化物(OH^-)、乙酸根(CH_3COO^-)、亚硫酸根(SO_3^{2-})、硫酸根(SO_4^{2-})、亚硝酸根(NO_2^-)、硝酸根(NO_3^-)、磷酸根(PO_4^{3-})、高氯酸根(ClO_4^-)或四氟硼酸盐(BF_4^-)或它们的混合物。

[0089] 在这些工艺的一种实施方式中,所述亲水性聚合物可以选自聚乙烯吡咯烷酮(数均分子量通常为20,000至400,000)、聚(甲基丙烯酸羟乙酯)、聚乙二醇(数均分子量通常为200至10,000)、聚乙烯醇(数均分子量通常为10,000至150,000)、聚丙烯酰胺、聚(甲基)丙烯酸碱金属盐(例如但不限于聚丙烯酸钠、聚丙烯酸钾、聚甲基丙烯酸钠、聚甲基丙烯酸钾)以及它们的混合物。

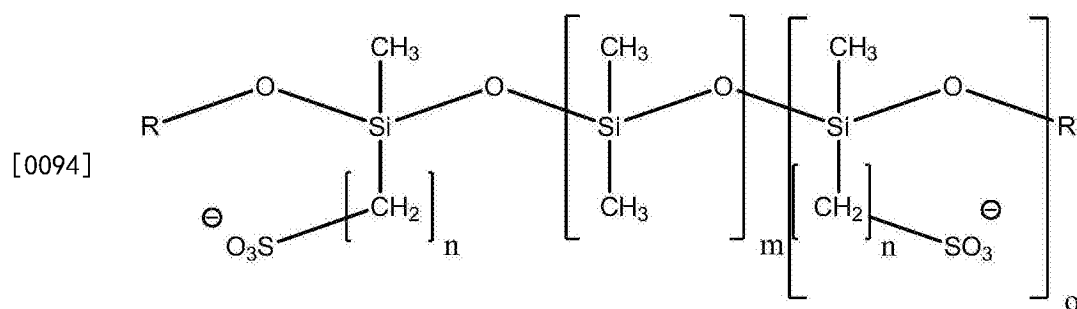
[0090] 在这些工艺的一种实施方式中,所述有机硅前体在配位化合物或溶剂存在下与所述亲水性单体或聚合物反应。所述配位化合物可以是环状配位化合物,例如但不限于冠醚、

穴状配体或杯芳烃,例如能够溶解与具有3至28(优选10至18,更优选12至16)个碳原子的 α -烯烃或烯基磺酸盐结合的阳离子的冠醚。合适的冠醚取决于阳离子的原子大小。在一种实施方式中,所述阳离子为锂离子和所述冠醚为12-冠-4冠醚。在一种实施方式中,阳离子为钠离子和冠醚是15-冠-5冠醚。在一种实施方式中,所述阳离子是钾离子和冠醚是18-冠-6冠醚。

[0091] 代替配位化合物,可使用溶剂来协助将烯基磺酸盐溶解到有机硅前体中。在一种实施方式中,所述溶剂具有非常低的沸点。在另一种实施方式中,所述溶剂可以是酮类(例如但不限于丙酮)、另一种极性溶剂(例如但不限于氯仿)、低沸点的醇(例如但不限于乙醇)或所述低沸点的醇与水混合物。

[0092] 在本发明另一个实施方式中,所述溶剂可以具有较高的沸点,例如100–300°C,以提供在整个生产过程中更稳定的混合物。此较高沸点溶剂可以是醇(例如但不限于异丙醇、己醇或癸醇),醚(例如但不限于乙二醇醚、丙二醇醚、或乙二醇或丙二醇的二-和三聚体),酮(例如但不限于甲乙酮、甲丙酮或环己酮),氯化溶剂例如但不限于三氯乙烯、四氯乙烯或(二)氯苯或任何其他极性溶剂。

[0093] 在这些工艺各自的一种实施方式中,所得到的亲水性有机硅系橡胶材料包括至少一种由下述结构式表示的材料:



[0095] $R = \text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 或 H

[0096] 其中n为3至28(优选10至18、更优选为12至16),且其中重复单元的总数目(m+o+1)为至少5且小于1,000,以及n和o均为彼此独立的整数,优选为至少6。

[0097] 在本发明的一种实施方式中,所述亲水性有机硅系橡胶材料包括至少一种由上述结构式表示的材料,其中m/o摩尔比为至少4.5、优选至少7、更优选至少9、最优选至少13。在本发明的一种实施方式中,所述亲水性有机硅系橡胶材料包括至少一种由上述结构式表示的材料,其中m/o摩尔比为至多90、优选至多40、最优选至多25。

[0098] 在本发明的一种具体实施方式中,亲水性有机硅材料包含有机硅前体材料、 α -烯烃磺酸钠和促进 α -烯烃磺酸钠与有机硅前体材料混合的冠醚混合介体。所述的有机硅前体材料可以是市售的有机硅弹性体材料,例如但不限于Wacker Silicones(德国)的Elastosil LR3004/40。所述 α -烯烃磺酸钠也是市售的产品,或者可以根据本领域熟知的方法来制备。所述冠醚可以是15-冠-5-醚。

[0099] 在本发明的一个实施方式中,所述亲水性有机硅材料包括40–98.5重量%的有机硅前体材料、1–30重量%的 α -烯烃磺酸钠和至多30重量%的混合介体,当在室温下浸泡在去离子水中5天时,所述材料能够吸收1–85重量%的水。

[0100] 在本发明的另一个实施方式中,用于制备亲水性有机硅材料的方法包括以下步

骤:

[0101] -将 α -烯烴磺酸钠与有机硅前体材料组分和与冠醚或溶剂混合介体混合,

[0102] -添加有机硅前体B组分,

[0103] -再次混合,得到亲水性有机硅混合物。

[0104] 制备亲水性有机硅材料的方法包括标准的生产技术例如以下步骤,流延或模制所述的亲水性有机硅混合物,固化所述亲水性有机硅混合物,并获得所述亲水性有机硅材料的步骤。所述方法可以进一步包括以下步骤:将 α -烯烴磺酸钠与有机硅前体材料和与所述混合介体混合。也可以只混合亲水性有机硅与 α -烯烴磺酸钠而不使用混合介体。所述方法的一种实施方式包括以下步骤:提供市售 α -烯烴磺酸钠,提供市售的有机硅弹性体作为有机硅前体材料,并提供15-冠-5醚作为混合介体。制备亲水性有机硅材料的方法进一步包括在一定温度例如室温下进行混合的步骤。

[0105] 在更广义的方面,本发明提供制备橡胶状或弹性体聚合物材料的方法,无论是块状、涂层、片状或纤维的形式,作为上述提及的医疗和非医疗设备(本发明的第一和第二目的)的部件或组分,包括以下步骤:

[0106] -提供一种或多种疏水性有机单体,

[0107] -提供一种或多种亲水性单体或聚合物,和

[0108] -在所述亲水性单体或聚合物存在下聚合所述疏水性有机单体,直到得到橡胶状或弹性体聚合物材料,其中来自所述一种或多种疏水性有机单体的重复单元被来自所述一种或多种亲水单体或聚合物的亲水性基团改性,当在室温下浸泡在去离子水中足够的时间(例如但不限于5天或更长)达到饱和后,所述橡胶状或弹性体聚合物材料吸收大于5重量%的水且至多500重量%的水。

[0109] 在该广义方法的另一个实施方式中,聚合反应在所述亲水性单体或聚合物的配位化合物或溶剂存在下发生。在本发明一个实施方式中,所述配位化合物为如上文所述的冠醚、穴状配体或杯芳烴。在本发明的一个实施方式中,所述溶剂具有非常低的沸点。在本发明另一实施方式中,所述溶剂可以是酮类(例如但不限于丙酮)、另一种极性溶剂(例如但不限于氯仿)、低沸点的醇(例如但不限于乙醇)或所述低沸点的醇与水的混合物。在本发明另一个实施方式中,所述溶剂可以具有更高的沸点,例如100-300°C,以提供在整个生产过程中更稳定的混合物。此较高沸点溶剂可以是醇(例如但不限于异丙醇、己醇或癸醇),醚(例如但不限于乙二醇醚、丙二醇醚、或乙二醇或丙二醇的二-和三聚体),酮(例如但不限于甲乙酮、甲丙酮或环己酮),氯化溶剂例如但不限于三氯乙烯、四氯乙烯或(二)氯苯或任何其他极性溶剂。

[0110] 当用于制备本发明医疗、保健或非医疗设备的橡胶状或弹性体聚合物材料为有机硅基泡沫形式时,需要合适的发泡组合物。该发泡组合物可以为上述本发明第三个目的所描述的那些。下面提供了所述发泡组合物的示例性细节。

[0111] 为了适当地将可发泡组合物发泡,羟基源是必要的,可以以一种或多种羟基化组分的形式。羟基的来源可以选自水、有机醇、硅烷醇及其混合物。合适的硅烷醇包括每分子中具有平均1至2.5个硅键合的羟基基团的任何羟基化的有机基硅氧烷。所述的硅烷醇可以是单体、均聚物、共聚物或它们的混合物。合适的硅烷醇的实例包括但不限于羟基封端的聚二甲基硅氧烷、羟基封端的二甲基硅氧烷/苯基甲基硅氧烷共聚物、羟基封端的聚甲基-3,

3,3-三氟丙基硅氧烷和二苯基甲基硅烷醇。

[0112] 适用于本文的有机醇可以是一元醇或多元醇,优选具有1至12个碳原子。合适的有机醇包括但不限于乙醇、丙醇、丁醇、月桂醇、辛醇、乙二醇和苄醇。所述的羟基源可以与疏水性硅氧烷或有机硅前体的氢发生反应以产生氢气。水将与疏水性硅氧烷或有机硅前体的氢反应生成羟基官能团,该羟基官能团可进一步反应产生额外的气体和交联位点。因此,当水为羟基源时,有益的是将产生额外的气体,但可能会发生固化后的放气。由于硅烷醇在组合物中具有良好的溶解性,其立刻产生气体,但可能会导致过早的凝胶化的问题。有机醇不那么容易与氢官能团起反应,因而通常与硅烷醇或水的组合使用。

[0113] 根据所用的羟基源,应当0.02-5个来自羟基源的羟基基团对应疏水性硅氧烷或有机硅前体中每个有机硅键合的氢原子。可选地,一种或多种羟基化组分应当构成不超过2重量%的可发泡组合物。

[0114] 合适的铂催化剂优选可溶于发泡组合物的其他组分。它们可以选自具有式 $(PtCl_2 \cdot \text{烯烃})_2$ 和 $H(PtCl_3 \cdot \text{烯烃})$ 的化合物,如美国专利3,159,601所述。在这些结构式中所显示的烯烃优选为具有2至8个碳原子的烯烃、具有5至7个碳原子的环烯、或苯乙烯。具体合适的烯烃包括但不限于乙烯、丙烯、丁烯、辛烯、环戊烯、环己烯及环庚烯。

[0115] 其它合适的铂催化剂是在美国专利3,159,662中描述的氯化铂环丙烷复合物 $(PtCl_2C_3H_6)_2$,或者如美国专利3,220,972中描述的由氯铂酸与至多2摩尔/g铂的选自醇、醚、醛及其混合物配体形成的复合物。

[0116] 另一种合适的铂催化剂(参见美国专利3,775,452)可通过在碳酸氢钠存在下含有4摩尔结合水的氯铂酸与四甲基四乙烯基环硅氧烷在乙醇溶液中反应形成。

[0117] 铂催化剂可沉积在载体例如硅胶或粉状木炭上。

[0118] 任选存在的合适并有效地降低有机硅泡沫密度的氨基化合物具有化学式 NR_3 ,其中每个R独立地选自氢、羟基、 C_{1-18} 烷基、 C_{3-10} 环烷基、芳基(例如苯基)和甲硅烷基,条件是至多一个R可以是羟基和条件是所有的三个R不都是氢。合适的氨基化合物包括但不限于羟胺(例如二乙基羟胺),伯、仲和叔胺,和甲硅烷基胺例如四甲基哌啶、哌啶、N-甲基吗啉、N,N-二甲基乙二胺、N-甲基哌啶、N-己基胺、三丁胺、二丁胺、环己胺、二正己胺、三乙胺、苄胺、二丙胺、N-乙基苯胺、四甲基胍、六甲基二硅氮烷和N-甲基吗啉。优选所述的氨基化合物在上述发泡组合物中是可溶的。

[0119] 适用于本发明的发泡组合物的疏水性的有机单体包括但不限于每个分子具有不小于5个烷基氢硅氧烷单元的聚硅氧烷、每个分子具有不少于2个与硅键合的羟基的聚硅氧烷、氟代聚有机硅氧烷。适用于本发明的发泡组合物的具有亲水性侧基的单体或聚合物如上关于块状和涂层亲水性有机硅材料所述。

[0120] 优选地,本发明的发泡组合物以两个或多个部分提供,用以在形成所述组合物前即刻混合,所述部分的每个具有在25℃彼此类似的粘度。

[0121] 发泡组合物的组分产生氢气和通过在所需的时间跨度内的扩链和交联进行固化的反应,依赖于存在这些组分(优选烷基氢聚硅氧烷)合适的比例。优选所述聚硅氧烷应具有0.5重量%至2.5重量%的与硅键合的氢原子。

[0122] 这些组分优选是具有适当的官能度和链长的液体以实现组合物所需的目标粘度,该组合物固化过程中所需的析氢量以及扩链和交联的程度。具有硅键合羟基的合适的聚硅

氧烷优选是硅烷醇封端的聚二有机硅氧烷。

[0123] 在发泡组合物中可任选地包括合适量的较高官能性的材料作为交联剂。合适的交联剂包括每分子具有三个或更多个官能团(如羟基)的材料。优选的交联剂包括烷氧基硅烷和/或其缩合产物,它们能够与三个或更多个羟基聚硅氧烷的分子结合释放出相应的醇,例如甲基三甲氧基硅烷、正丙基正硅酸酯或聚硅酸乙酯。

[0124] 本发明的发泡组合物也可包括基于所述疏水性硅氧烷重量的最多10%的 $\text{GSiO}_{3/2}$ 单元,其中G是由选自以下的直链有机聚合物的羟基上去除氢原子而得到的残基,所述直链有机聚合物选自烯属不饱和醇的均聚物、这些醇与烯属不饱和烃的共聚物、聚醚和聚氧化亚烷基二醇,其中所述的有机聚合物平均每分子含有至少一个端羟基,如在欧洲专利179.598中所描述。

[0125] 在本发明的发泡组合物各种实施方式的上述定义中,可以得到泡沫密度为60–300 kg/m^3 的泡沫形式的橡胶状或弹性体有机硅材料。例如,150–300 kg/m^3 的高密度泡沫,或60–150 kg/m^3 的低密度泡沫。

[0126] 在本发明的另一个实施方式中,所述亲水性有机硅材料被用作体系中的一种组分,与疏水材料例如但不限于疏水性有机硅系材料或疏水天然橡胶材料组合。至少一部分亲水性材料可与潮湿的表面接触,而所述疏水性材料提供体系的机械和动力学稳定性。所述亲水性材料允许吸收湿气和将湿气从潮湿表面扩散。所述的潮湿表面可以是人的皮肤。在本发明的一个实施方式中,所述疏水性材料构成基层和亲水性材料构成基层上方的表层。在本发明另一实施方式中,所述亲水性材料混入疏水性材料,以形成复合混合物。在另一实施方式中,在所述复合混合物的外侧形成疏水性材料层,该层被穿孔形成孔,并且该孔连接潮湿表面与亲水性材料。在本发明的另一个实施方式中,所述疏水性材料包括设置在疏水性材料与潮湿表面的界面上的多个孔,所述的孔用亲水性材料填充,并且所述亲水性材料与潮湿表面接触。

[0127] 本发明所述的医疗和保健设备选自适合于人面部的一部分的密封、鼻塞、耳塞、无菌绷带、医用棉、吸收垫、导管、球囊、医用管材、假体植入物、矫形器、牙齿矫正装置、内科和外科湿巾、褥疮防护装置、透皮贴剂、对不带电荷极性药物和带正或负电荷的药物的递送装置、抗疤痕膏药、身体接触带、护发产品以及用于医学诊断或治疗的生物相容装置。所有这些实施方式各自详述如下。

[0128] 本发明的医疗和保健设备可以是适用于人面部的一部分的密封,例如鼻塞、耳塞,其包括例如由前文所述的橡胶状或弹性体有机硅泡沫制备而成。其亲水性能使得其比现有技术中已知的标准材料更适合皮肤,并且它们可以使用数小时,没有任何刺激。泡沫塞的直径可以是例如约10毫米。所述塞可以在手指之间挤压并插入在鼻或耳腔,之后其将膨胀并完美的契合。在本发明的另一个实施方式中,舒适的耳塞可以通过将亲水性的橡胶状或弹性体聚合物材料例如亲水性有机硅作为涂层施于标准的没有亲水性部分或组分的耳塞,且与皮肤或粘膜接触,能够改善吸湿性。

[0129] 在另一个实施方式中,本发明的医疗或保健设备可以是导管,例如但不限于导管介入操作。在本发明中亲水性有机硅用于例如心脏和其他介入操作的导管。其比现有技术中已知的标准有机硅导管具有更好的滑动性。此外,亲水性聚硅氧烷可以作为块体材料或涂层应用于导尿管,从而从粘膜中吸收体液和减少导尿管的矿物结垢。

[0130] 在另一个实施方式中,本发明所述的医疗或保健设备可以是假体植入物,例如但不限于乳房、鼻、四肢或耳。

[0131] 在另一个实施方式中,本发明所述的医疗或保健设备可以是长期的无菌皮涂层。例如由本发明的亲水性有机硅橡胶制成的粘性绷带保持皮肤高湿度水平。一天后其水保持能力完全饱和且稳定在高湿度水平。对于尽量减少新伤口疤痕形成或尽量减少旧伤口疤痕显露,这种高湿度水平是必要的。这种高湿度的情况很容易生长细菌,然而当所述侧基为与阳离子结合的烷基磺酸盐基团时,由于橡胶中的亲水性侧基致使细菌停止生长。所述绷带可以制成不同的形状以覆盖不同形式的伤口或老的疤痕。它可以具有边缘,使用粘合剂使膏药保持在原来的位置并且密封。其厚度可小于1毫米,以保持其非常柔软并且佩戴舒适。

[0132] 在另一个实施方式中,本发明的医疗或保健设备可以是可溶于亲水性的橡胶状或弹性体聚合物材料的不带电荷的极性药物如普萘洛尔(非选择性 β -阻断剂)的递送设备。其也可以是带正电荷药物的药物递送设备,其中本发明的亲水性橡胶(如有机硅)材料被用来作为离子交换剂来交换其阳离子(如钠离子)。一个实例为尼古丁透皮贴片,其中所述药物从橡胶材料慢慢地释放。这并不限于带正电荷药物的药物递送,带正电荷侧基的负电荷药物可以实现。

[0133] 在另一个实施方式中,本发明的医疗或保健设备可以是适用于手腕或人身体另一部分的带用以佩戴传感器例如生命体征监测器。

[0134] 在另一个实施方式中,本发明的医疗或保健设备可以是用于头发护理的具有改进的粘附性的医用级有机硅系产品。

[0135] 本发明的非医疗设备选自外部和入耳式耳塞、耳夹、眼镜的鼻片和/或耳片、手柄、鞋的织物和非织物部分、由金属或塑料制成的建筑元件、船的部件(优选水下部件)、印章、服装织物、化妆品组合物、印刷油墨、调色剂组合物、油漆或涂料组合物、表面活性剂组合物、消泡剂、压延油制剂(例如用于金属拉丝或冲压)、晶片粘接剂(如用于半导体)、抗静电剂(例如用于纤维加工)、平板印刷显影剂、人造海绵(如无纺布)、防雾剂(用于玻璃表面如镜子、眼镜、汽车窗)、无纺制品(例如用于尿布)、身体接触带和条带、座椅、高反射性的产品、滑动运输系统、滑动密封环、有机硅环的油栏。这些实施例各自详述如下。

[0136] 在一个实施方式中,本发明的非医疗设备例如可以用于耳机、音频系统或助听器的外部耳塞或入耳式耳塞(耳夹),其中亲水性有机硅材料与疏水性有机硅系材料组合使用。所述亲水性有机硅应用于耳机上与耳朵接触的部件。所述疏水性材料例如可以用于耳朵外部的区域。亲水性有机硅吸收耳部的湿气(如在剧烈运动中和出汗),因此创造一个更加舒适的耳塞,且与疏水性有机硅一样,牢固将耳塞固定于耳中。例如耳机与皮肤接触的材料由亲水性和疏水性有机硅的层制成,其中所述亲水性有机硅与耳朵接触且疏水性有机硅在下层确保稳定。

[0137] 在另一个实施方式中,本发明的非医疗设备可以是需要改进的长期稳定手柄的设备。在本发明中,亲水性有机硅橡胶通过吸汗和保持橡胶手柄无水和打滑被用于稳定手柄。其可以是自行车把手手柄或木锯手柄的一部分、方向盘或控制杆,其可以被本发明的亲水性有机硅橡胶完全替换。

[0138] 在另一个实施方式中,本发明的非医疗设备可以是鞋的织物或非织物区域。亲水性有机硅吸湿和防止由于出汗导致的鞋中潮湿感觉。当所述侧基是与阳离子结合的烷基磺

酸盐基团时,由于橡胶(如有机硅)材料中的亲水性侧基,所述亲水性有机硅还可以防止鞋中细菌生长。

[0139] 在另一个实施方式中,本发明的非医疗设备可以是织物服装,如由棉制成的运动服。用亲水性橡胶(例如有机硅)材料涂覆织物能够使得吸收水分和在出汗条件下长时间后防止棉潮或湿的感觉。

[0140] 在另一个实施方式中,本发明的非医疗设备可以是金属塑料板(例如用于室内或室外建筑元件),在其上应用薄的(例如厚度不超过1毫米)亲水性有机硅橡胶防冷凝层。其优点是金属良好的粘合性、水较低的接触角和最重要的当所述侧基是与阳离子结合的烷基磺酸盐基团时,由于橡胶(如有机硅)材料中的亲水性侧基,可以阻止微生物例如但不限于细菌、真菌或藻类的生长。

[0141] 在另一个实施方式中,本发明的非医疗设备可以是船的水下部分,其中当所述侧基是与阳离子结合的烷基磺酸盐基团时,由于橡胶(如有机硅)材料中的亲水性侧基,施用薄的(如厚度不超过1毫米)亲水性橡胶涂层来阻止水生生物体例如但不限于藤壶和贻贝的生长。目前的锡毒相比,其具有可生物降解性和低毒性的优点。

[0142] 在另一个实施方式中,本发明的非医疗装置可以是人体接触区域如(任选重量轻和/或阻燃)座位如飞机、火车、公共汽车、剧场、会厅的椅子和扶手椅,希望防止汗水和给人一个舒适的乘坐体验。

[0143] 在另一个实施方式中,本发明的非医疗设备可以印刷油墨组合物,如需要通过移印的印刷机。

[0144] 在另一个实施方式中,本发明的非医疗设备可以是工业或技术设备中使用的有机硅环的油栏。

[0145] 附图简要说明

[0146] 本发明将通过实施例参照附图进行描述,其中图1和图2显示了不同的亲水性有机硅橡胶材料的吸水性能的时间函数(其中术语“皂基”定义为磺酸钠基团的缩写),与不含烷基磺酸盐基团的疏水性有机硅橡胶材料进行比较。

[0147] 所举的例子仅是以一种形式对本发明示例性实施方式的举例说明,此处的例例不应被解释为任何形式的对本发明范围的限制。

[0148] 定义

[0149] 疏水性材料的特征在于比亲水性材料的水接触角大的水接触角。接触角越大,材料疏水性越强,接触角越小,材料亲水性越强。

[0150] 本发明中使用的疏水性材料的例子是有机硅橡胶,天然橡胶(胶乳),基于丁二烯、异戊二烯、卤代丁二烯的橡胶,全氟橡胶(氟橡胶)和丙烯酸酯橡胶以及它们的混合物。

[0151] 亲水性材料在本文中被定义为允许吸收和/或扩散水的聚合物。

[0152] 亲水性橡胶材料的实例包括但不限于交联结构和/或交联密度类似于疏水性有机硅橡胶材料的交联结构和/或交联密度的亲水性有机硅橡胶。亲水性有机硅保持有机硅主链结构,但其中一些疏水性甲基或苯基基团被亲水性侧基所取代。

[0153] 详细描述

[0154] 本发明将通过具体实施方式并参照一些附图来进行描述,但本发明并不于此,而是仅由权利要求限定。所描述的附图仅仅是示意性的并非限制性的。在附图中,为了说明目

的,一些元素的尺寸可能被放大而没有按比例绘制。当提及单数名词例如当单数名词使用不定冠词或定冠词“a”、“an”或“the”时,其包括该名词的复数形式,除非另外特别说明。

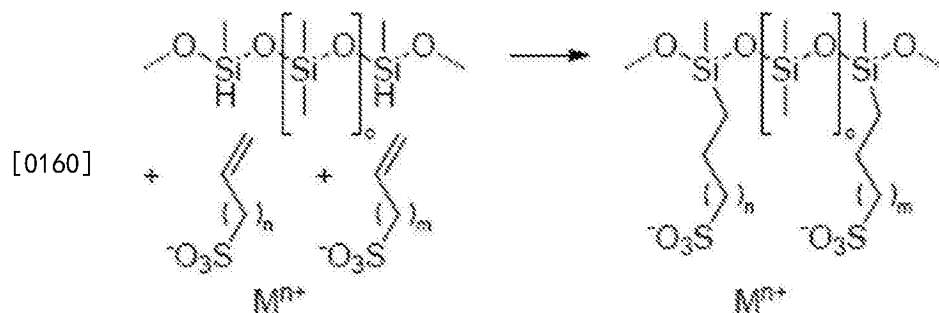
[0155] 在权利要求中使用的术语“包括(或包含)”不应该被解释为仅限于其后列出的意思,其并不排除其它元素或步骤。因此,表述“包括A和B的装置”不应该限于仅由部件A和B组成的装置,这意味着在本发明中,仅仅该设备的相关部件是A和B。

[0156] 此外,说明书和权利要求中的术语第一、第二、第三等,被用于区分相似的元素,而并非用于描述顺序或时间顺序。应当理解的是,所使用的术语在适当情况下是可互换的,以及本文中所描述的本发明的实施方式能够以本文描述或说明之外的其他顺序操作。

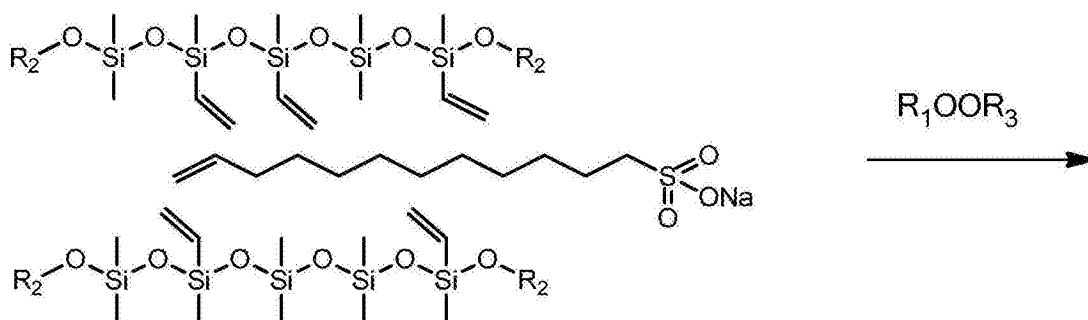
[0157] 此外,术语顶部、底部、上方、下方等在本说明书和权利要求中用于描述的目的,而并非用于描述相对位置。应当理解的是,所使用的术语在适当情况下是可互换的,以及本文中所描述的本发明的实施方式能够以本文描述或说明之外的其他方向操作。

[0158] 根据本发明的一种实施方式,提供用于制备适合于控制湿度的、块状或涂层形式的亲水性有机硅材料的组合物。

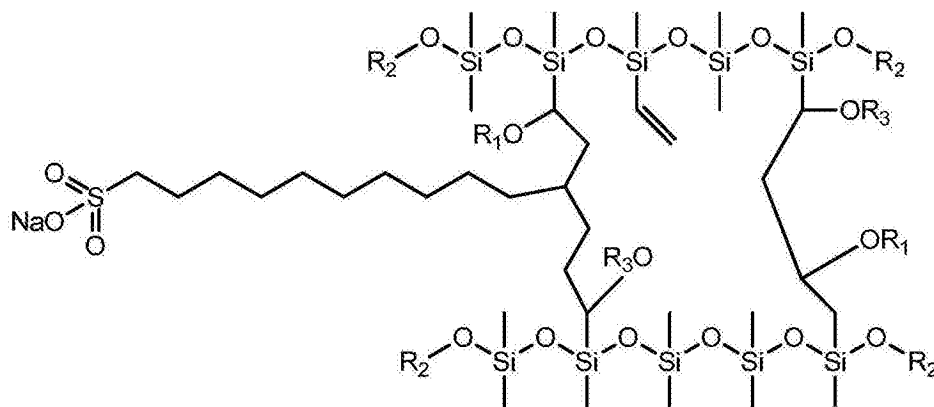
[0159] 通过两种不同的交联方法的适于本发明的亲水性聚硅氧烷的合成可以示意性地描述如下:



[0161] 铂盐催化的交联,和



[0162]



[0163] 过氧化物交联

[0164] 带有活性Si-H基团或Si-乙烯基团的有机硅前体与亲水性单体如 α -烯烃磺酸盐反应,其中:

[0165] -n和m的值为3至28的范围、优选10至18、更优选12至16,和

[0166] -其中o的值为5至1000的范围。

[0167] 烯烃组分可以是强亲水性的,因为它可以包括极性的、带负电荷的头部基团(-O₃S)和用于电荷平衡的阳离子(Mn⁺)。亲水性烯烃组分与疏水性有机硅前体的混合可因亲水性差异而受到影响。它可能是特别不同于在有机硅前体的疏水性基质中悬浮由阴离子头部基团和阳离子反离子组成的离子对。

[0168] 加入冠醚充当溶解性介体或混合介体是非常有效的,并且可以允许对所需的亲水性有机硅材料的简单、快速和高度可重复的合成。最适合的冠醚的选择可能依赖于所使用的反阳离子。例如,在疏水介质中溶解钠离子最有效的溶解性介体是15-冠-5醚,而在疏水介质中溶解钾离子最有效的溶解性介体是18-冠-6冠醚。在金属离子在疏水介质中被冠醚、其衍生物和相关分子的稳定化是本领域熟知的,并且在例如下面的出版物中进行了描述,其内容通过引用的方式并入本文:

[0169] H.J.Schneider et al.,Chemical Society Reviews(2008)37,263-277;

[0170] Barannikov,Russian Journal of Coordination Chemistry(2002)28,153-162;
和

[0171] J.W.Steed,Coordination Chemistry Reviews(2001)215,171-221;和其中的参考文献。

[0172] 在根据本发明的一个示例性实施方式中,可通过加入冠醚混合介体来促进市售有

机硅前体材料与 α -烯烃磺酸钠的混合。 α -烯烃磺酸钠,例如C₁₂₋₁₄烯烃磺酸钠、C₁₄₋₁₆烯烃磺酸钠、C₁₄₋₁₈烯烃磺酸钠或C₁₆₋₁₈烯基磺酸钠,是通过 α -烯烃的磺化制备的长链磺酸盐的混合物。数字表示 α -烯烃碳链的平均长度。其他适合与所选择的反离子形成包含配合物的配位化合物可作为冠醚的替代物。这种化合物的例子是B.S.Creaven等,Coordination Chemistry Reviews(2009)253,第893-962页描述的杯[4]芳烃,其内容在此通过引用的方式并入本文。

[0173] 本发明的存在在于具有高吸水能力的医疗、保健或非医疗设备中的吸水橡胶状或弹性体聚合物材料可以以适合于粘附到基底上的涂层的形式。所述基底可以是一块其他聚合物材料或一块金属例如铝或钢或如在建筑工业中使用的其它金属合金。基底可具有任何形状,如平面的、弯曲的、球形的或其他,这取决于设备的类型,只要具有良好的粘合力。

[0174] 本发明的存在在于医疗、保健或非医疗设备中的具有高吸水能力的吸水橡胶状或弹性体聚合物材料,例如织物,可以是纤维或含纤维形式的材料。例如用作聚酯枕头填料的有机硅纤维、特别是具有1.5至25旦尼尔线质量密度的中空有机硅纤维的制造是本领域技术人员众所周知的。

[0175] 下列实施例只是为了说明具体的实施方式,并且不应当被理解为限制本发明的范围。

[0176] 实施例1

[0177] 市售有机硅弹性体Elastosil LR3004/40(Wacker Silicones,德国)作为有机硅前体材料。所述有机硅前体材料是双组份体系,两组份A和B以1:1重量比混合。所述A组分由带有反应性乙烯基的有机硅预聚物和铂催化剂组成。所述B组分由带有反应性乙烯基的有机硅预聚物和带有Si-H基团的预聚物组成。

[0178] C₁₂₋₁₄烯基磺酸钠为Chemistry Store.com(Cayce,南卡罗来纳州,美国)市售的,其先与有机硅前体材料的A组分混合。该混合过程一般是需要能量的,因为两个组分为粘性的,不能很好的混合。因此可能需要加热至120℃。

[0179] 为了促进市售C₁₂₋₁₄烯基磺酸钠和有机硅前体A组分的混合,使用冠醚(15-冠5)作为混合介体(相对于组分A和B总量,10%w/w)。当加入冠醚之后,发现混合很简单并在室温下很容易地完成。

[0180] 更具体地,市售的 α -烯烃磺酸钠(2克)与15-冠-5(2克)和有机硅前体A组分(10克)混合。混合在室温下进行(SpeedMixer™ DAC150FVZ-K,Hauschild,德国,2次2分钟,3300rpm)。然后加入有机硅前体B组分(11.4克),将得到的组合物再次混合(相同混合器,2次2分钟,3300rpm)。所得到的有机硅组合物因此由84重量%的市售有机硅前体材料、8重量%的市售 α -烯烃磺酸钠和8重量%的15-冠-5混合介体组成。

[0181] 通过将上述混合物流延于玻璃基板表面并在减压下(<10毫巴)固化(30分钟,130℃),制备材料样品。固化后,将有机硅材料(样品A)的吸水性与下述其它两种材料的吸水性进行对比:

[0182] -使用20重量%的 α -烯烃磺酸钠而不使用冠醚制得的材料样品(样品B);

[0183] -根据制造商的说明由市售有机硅弹性体Elastosil3004/40制备的材料样品(样品C)。

[0184] 当将所有三个样品浸入去离子水中持续5天后,Elastosil3004/40(样品C)吸收了

0.3重量%的水,包含 α -烯烴磺酸钠和冠醚混合介体的新的有机硅材料(样品A)吸收了43重量%的水,而仅包含 α -烯烴磺酸钠但不含有15-冠-5混合介体的样品B吸收了40重量%的水。

[0185] 沿着本文所述路线的Elastosil 3004/40中不同量的 C_{12-14} 烯烴磺酸钠、等量的15-冠-5的吸水率(重量%)的时间函数示于图1中。

[0186] 在以下实施例2-5中,加入到有机硅前体A+B中的市售 C_{12-14} 烯烴磺酸钠的量以百分比的方式给出,其根据 C_{12-14} 烯烴磺酸钠重量/有机硅A+B重量*100计算得出。在实施例2-5中给出的有机硅前体A+B的百分数的值是100%- C_{12-14} 烯烴磺酸钠的量%。

[0187] 实施例2

[0188] 市售有机硅弹性体Elastosil LR3004/40(Wacker Silicones,德国)作为有机硅前体材料。所述有机硅前体材料是双组份体系,两组份A和B以1:1重量比混合。所述A组分由带有反应性乙烯基的有机硅预聚物和铂催化剂组成。所述B组分由带有反应性乙烯基的有机硅预聚物和带有Si-H基团的预聚物组成。

[0189] 首先将Chemistry Store.com(Cayce,南卡罗来纳州,美国)市售的、粒径大于400微米的 α -烯烴磺酸钠 $RCH=CH(CH_2)_nSO_3Na$ ($n=12-14$)与有机硅前体材料的A组分混合。该混合过程一般是需要能量的,因为两个组分为粘性的,不能很好的混合。因此可能需要加热至120°C。

[0190] 为了促进市售的 α -烯烴磺酸钠和有机硅前体材料A组分的混合,使用冠醚(15-冠-5)丙酮混合物作为混合介体。当加入冠醚和丙酮之后,发现混合很简单并在室温下很容易地完成。

[0191] 更具体地,首先将市售的 α -烯烴磺酸钠(12克)与15-冠-5(7克)和丙酮(7克)混合。之后加入有机硅前体A组分(19克)。混合在室温下进行(SpeedMixer™ DAC150FVZ-K, Hauschild,德国,2次2分钟,3300rpm)。在0.05毫巴真空和90°C下除去冠醚和丙酮。然后加入有机硅前体B组分(26.1克),将得到的组合物再次混合(相同混合器,2次2分钟,3300rpm)。所得到的有机硅组合物因此由73.4重量%的市售有机硅前体材料和26.6重量%的市售 α -烯烴磺酸钠组成。

[0192] 通过将上述混合物流延于玻璃基板表面,在氮气气氛下固化(30分钟,130°C),制备材料样品。

[0193] 实施例3

[0194] 在进一步的实施例中,市售有机硅弹性体Elastosil LR3004/40(Wacker Silicones,德国)作为有机硅前体材料。所述有机硅前体材料是双组份体系,两组份A和B以1:1重量比混合。所述A组分由带有反应性乙烯基的有机硅预聚物和铂催化剂组成。所述B组分由带有反应性乙烯基的有机硅预聚物和带有Si-H基团的预聚物组成。

[0195] 使用Stepan公司(Northfield, Illinois,美国)的市售 α -烯烴磺酸钠 $RCH=CH(CH_2)_nSO_3Na$ ($n=12-14$)。该很细的粉末(粒径小于400微米)与有机硅前体材料A组分通过快速搅拌混合。更具体地,将市售 α -烯烴磺酸钠(12克)与有机硅前体A组分(19克)混合。然后加入有机硅前体B组分(26.1克),将得到的组合物混合。所得的有机硅组合物因此由73.4重量%的市售有机硅前体材料和26.6重量%的市售 α -烯烴磺酸钠组成。

[0196] 在130°C下通过压制成型制备材料样品。

[0197] 实施例4

[0198] 在进一步的实施例中,市售有机硅弹性体Elastosil LR3004/40(Wacker Silicones,德国)作为有机硅前体材料。所述有机硅前体材料是双组份体系,两组份A和B以1:1重量比混合。所述A组分由带有反应性乙烯基的有机硅预聚物和铂催化剂组成。所述B组分由带有反应性乙烯基的有机硅预聚物和带有Si-H基团的预聚物组成。

[0199] 使用Stepan公司(Northfield, Illinois, 美国)的市售 α -烯烴磺酸钠 $\text{RCH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_3\text{Na}$ ($n=12-14$)。12克该很细的粉末(粒径小于400微米)与7克乙醇混合,然后加入19克有机硅前体材料A组分,通过快速搅拌机混合。混合后,在真空60℃下除去乙醇。然后加入有机硅前体B组分(26.1克),将得到的组合物混合。所得的有机硅组合物因此由73.4重量%的市售有机硅前体材料和26.6重量%的市售 α -烯烴磺酸钠组成。

[0200] 在130℃下通过压制成型制备材料样品。

[0201] 实施例5

[0202] 在进一步的实施例中,市售有机硅弹性体Elastosil LR3004/40(Wacker Silicones,德国)作为有机硅前体材料。所述有机硅前体材料是双组份体系,两组份A和B以1:1重量比混合。所述A组分由带有反应性乙烯基的有机硅预聚物和铂催化剂组成。所述B组分由带有反应性乙烯基的有机硅预聚物和带有Si-H基团的预聚物组成。

[0203] 使用Stepan公司(Northfield, Illinois, 美国)的市售 α -烯烴磺酸钠 $\text{RCH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_3\text{Na}$ ($n=12-14$)。12克该很细的粉末(粒径小于400微米)与7克乙醇-水混合物(体积比50/50%)混合,然后加入19克有机硅前体材料A组分,通过快速搅拌机混合。混合后,在真空90℃下除去乙醇。然后加入有机硅前体B组分(26.1克),将得到的组合物混合。所得的有机硅组合物因此由73.4重量%的市售有机硅前体材料和26.6重量%的市售 α -烯烴磺酸钠组成。

[0204] 在130℃下通过压制成型制备材料样品。

[0205] 沿着实施例2-5描述的路线的Elastosil 3004/40与 C_{12-14} 烯烴磺酸钠不同混合方法的吸水率(重量%)的时间函数示于图2中。

[0206] 实施例6

[0207] 在2.5升的夹套玻璃反应器中,将55g甲基丙烯酸丁酯(BMA)(纯度大于99%)、2200克导电率 $18.2\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 的水和0.6克Stepan公司(Northfield, Illinois, 美国)市售的 α -烯烴磺酸钠 $\text{RCH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_3\text{Na}$ ($n=12-14$)的混合物混合,在氮气下脱气并以500rpm的速度搅拌(使用双桨式搅拌器)。为了通过控制水中BMA液滴的胶束大小降低聚合物的链长,1-2重量%的表面活性剂(例如 α -烯烴磺酸钠)被加入到单体混合物中。然后将反应器置于氮气气氛下,并将混合物加热至80℃。在80℃加入引发剂溶液(例如1.6克98%的过硫酸铵在50克导电率 $18.2\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 的水中)后,搅拌速度减至350rpm。聚合反应至少进行3小时。

[0208] 实施例7

[0209] 在该实施例中,市售有机硅弹性体Elastosil LR3003/5(Wacker Silicones市售,德国)作为有机硅前体材料。所述有机硅前体材料是双组份体系,两组份A和B以1:1重量比混合。所述A组分由带有反应性乙烯基的有机硅预聚物和铂催化剂组成。所述B组分由带有反应性乙烯基的有机硅预聚物和带有Si-H基团的预聚物组成。使用Stepan公司(Northfield, Illinois, 美国)的市售 α -烯烴磺酸钠 $\text{RCH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_3\text{Na}$ ($n=12-14$)。12克该很细的粉末(粒径小于400微米)与7克乙醇-水混合物(体积比50/50%)混合,然后加入19克

有机硅前体材料的A组分,通过快速搅拌机混合。混合后,在真空60℃下除去乙醇和水,直到存在少量的水(± 0.5 克)。然后加入有机硅前体B组分(24.7克),将得到的组合物混合。加入到有机硅前体A+B中的市售 α -烯炔磺酸钠的量因此达到有机硅前体(A+B)重量的27.5重量%((α -烯炔磺酸钠重量/有机硅前体(A+B)重量)*100)。体系中组分A和B的混合比例为1至1.3。通过在711psi、130℃下持续10至15分钟压制成型制备材料样品。

[0210] 虽然本发明已经描述了各种具体的实施方案,但应理解的是,在本发明描述概念的精神和范围内可以进行许多改变。因此,本发明并不限于所描述的实施例,而是以下权利要求的语言所定义全部范围。

亲水性和疏水性有机硅的吸水率时间函数

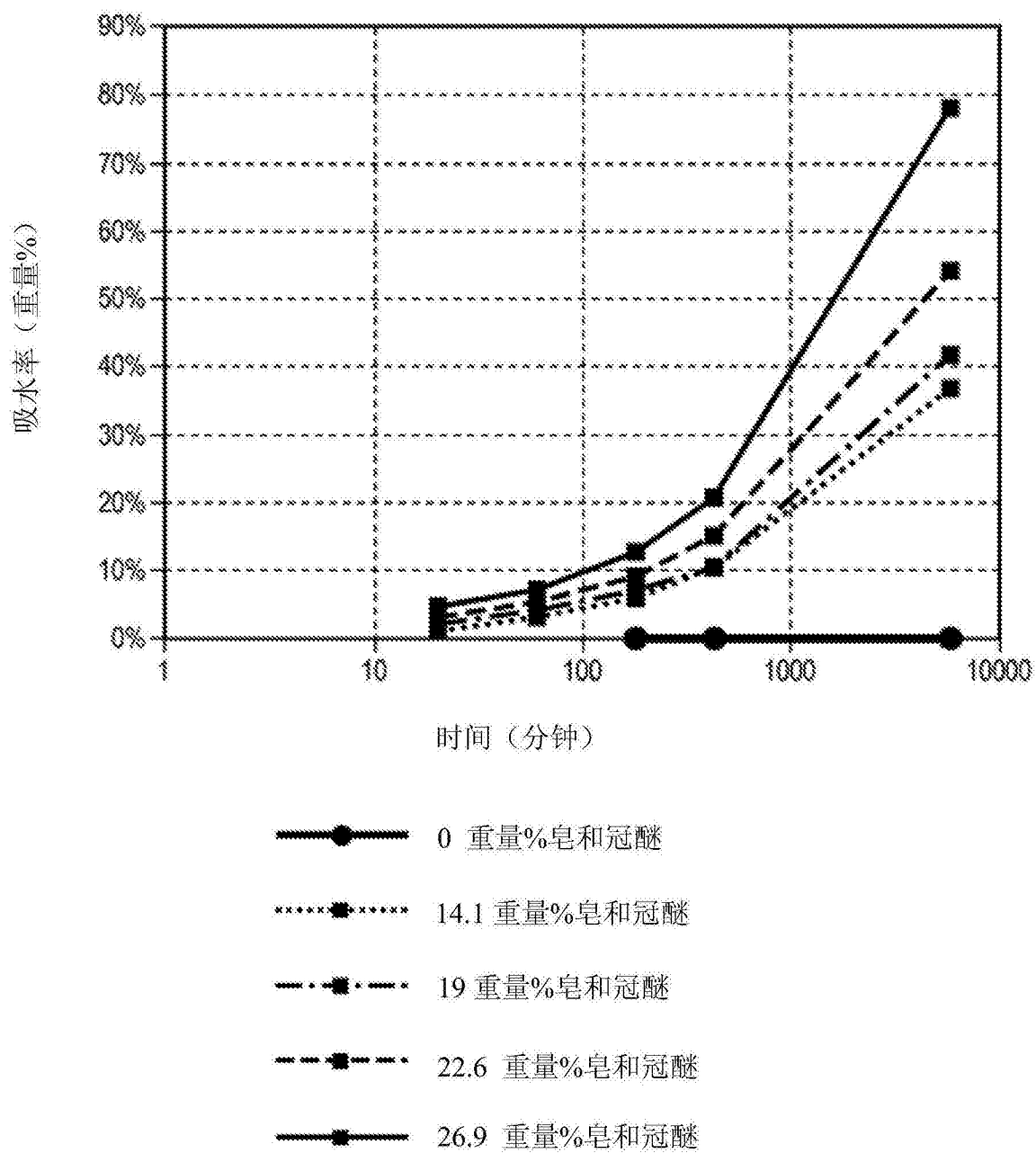


图1

26.6 重量%皂中不同混合方法随时间的吸水率

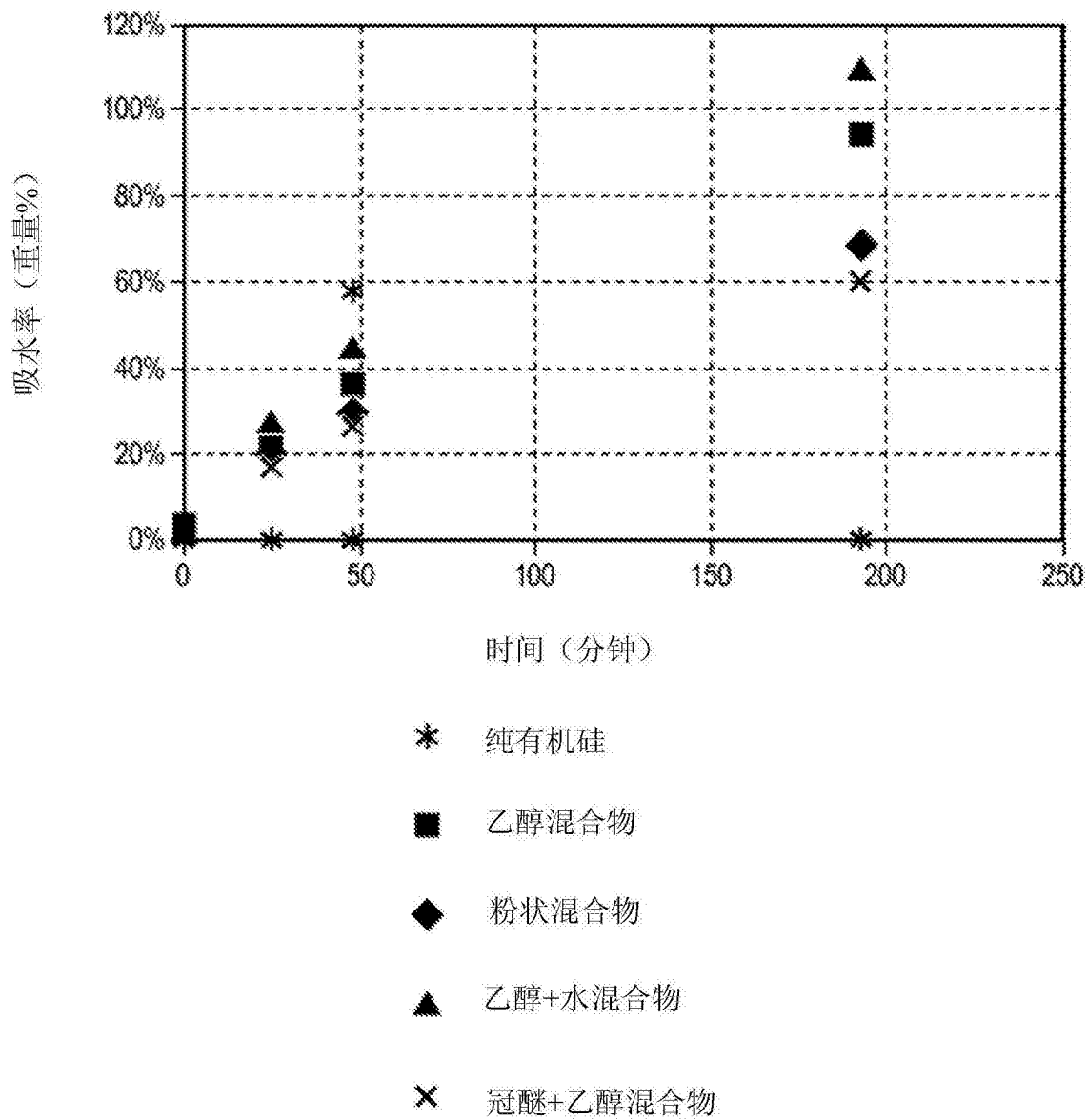


图2