

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780006531.X

[51] Int. Cl.

C08G 65/336 (2006.01)

C08F 8/42 (2006.01)

C09D 171/02 (2006.01)

[43] 公开日 2009年3月18日

[11] 公开号 CN 101389690A

[22] 申请日 2007.2.8

[21] 申请号 200780006531.X

[30] 优先权

[32] 2006.2.23 [33] DE [31] 102006009004.7

[86] 国际申请 PCT/EP2007/001056 2007.2.8

[87] 国际公布 WO2007/096056 德 2007.8.30

[85] 进入国家阶段日期 2008.8.22

[71] 申请人 萨斯泰克两合公司

地址 德国达姆施塔特

[72] 发明人 荣海涛 于尔根·格罗尔

彼得·格雷韦 加卢斯·舍希纳

克里斯蒂娜·莫尔 马丁·莫勒

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

代理人 郭国清 樊卫民

权利要求书9页 说明书30页

[54] 发明名称

多官能的星形预聚物、它们的制备和用途

[57] 摘要

本发明涉及在水中具有最多 15° 的动态接触角滞后的涂层，所述的动态接触角滞后通过吊片式天平，根据 DIN EN 14370 测量，所述涂层可以由彼此可交联的以及可与要涂覆基材表面交联的星形预聚物和/或星形预聚物-纳米粒子复合物制造，所述星形预聚物和/或星形预聚物-纳米粒子复合物在交联以前，具有至少三个就其本身而言可溶于水的亲水聚合物臂，而且所述的臂在它们所有的或者一部分自由端上带有以下通式(I)的甲硅烷基端基 R^1 ， R^1 是 $-CR_2^a-Si(OR^b)_r(R^c)_{3-r}$ ，其中 R^a 表示氢或者具有 1-6 个碳原子的直链或者支链烷基基团， OR^b 表示可水解的基团， R^c 表示具有 1-6 个碳原子的直链或者支链烷基基团， r 表示 1-3 的数，而且在任选存在的不带有甲硅烷基端基的末端上，带有可与本身、要涂覆的基材、任选被引入该涂层中的实体、

和/或具有甲硅烷基端基反应的活性基团。本发明进一步涉及制造这些涂层的方法，涉及在该涂层中使用的星形预聚物。本发明此外涉及星形预聚物作为添加剂用于临时或者持久防污染表面处理的多种试剂中的用途。

1. 一种涂层，其具有在水中最多 15° 的动态接触角滞后，所述的动态接触角滞后通过吊片式天平，根据 DIN EN 14370 测量，所述的涂层可由能够彼此交联的以及能够与要涂覆的基材表面交联的星形预聚物和/或星形预聚物-纳米粒子复合物制造，所述的星形预聚物和/或星形预聚物-纳米粒子复合物在交联以前，具有至少三个就其本身而言能溶于水的亲水聚合物臂，而且所述的臂在它们所有的或一些自由端上带有以下通式(I)的甲硅烷端基 R^1 ，

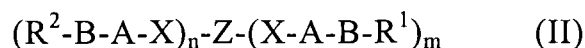


其中 R^a 表示氢或者具有 1~6 个碳原子的直链或者支链烷基基团， OR^b 表示能够水解的基团， R^c 表示具有 1~6 个碳原子的直链或者支链烷基基团， r 表示 1~3 的数，

R^1 甲硅烷端基不经由多异氰酸酯连接到聚合物臂末端，

以及在任选存在的不带有甲硅烷端基的末端上带有活性基团，该活性基团对本身、要涂覆的基材、任选被引入所述涂层中的实体、和/或与甲硅烷端基有反应性。

2. 如权利要求 1 所述的涂层，所述星形预聚物和/或所述星形预聚物-纳米粒子复合物包括多个与中心单元键合的聚合物链，在星形预聚物情况下，所述中心单元代表低分子量有机化学中心单元，在星形预聚物-纳米粒子复合物情况下，其代表无机氧化物纳米粒子，所述的预聚物具有以下通式(II)：



其中

Z 表示中心单元，在星形预聚物情况下，后者决定多臂预聚物的

臂的数量；

A 表示亲水聚合物臂，就其本身而言是能溶于水的；

B 和 X 相互独立，表示化学键或者二价低分子量的最好具有 1~50 个碳原子的有机残基，

R^2 与 R^1 不同，表示能够与 R^1 、基材、任选被引入涂层中的实体和/或与本身交联的基团；以及

m 和 n 各自为整数，使得 $m \geq 1$ ， $n \geq 0$ 且 $m+n$ 具有 3~100 的值并与 Z 的臂总数相对应，m 个 X-B- R^1 基团和 n 个 X-B- R^2 基团相互独立，可以具有不同的含义。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的涂层，通过吊片式天平，根据 DIN EN 14370 确定的前进和后退水接触角最多为 65° 。

4. 如权利要求 3 所述的涂层，通过吊片式天平，根据 DIN EN 14370 确定的前进和后退水接触角最多为 45° 。

5. 如权利要求 1-4 的一项或多项所述的涂层，通过吊片式天平，根据 DIN EN 14370 确定的水中动态接触角滞后最多为 10° 。

6. 如权利要求 1-5 的一项或多项所述的涂层，通过吊片式天平，根据 DIN EN 14370 确定的水中动态接触角滞后最多为 6° 。

7. 如权利要求 1-6 的一项或多项所述的涂层，所述 OR^b 残基是烷氧残基，且 r 等于 1、2 或 3。

8. 如权利要求 7 所述的涂层，所述烷氧残基是甲氧或乙氧残基。

9. 如权利要求 2-8 的一项或多项所述的涂层，在 B- R^1 基团中的 B 残基包含至多一个氨基甲酸酯、酯、醚、胺或者脲基团。

10. 如权利要求 9 所述的涂层, 在 $B-R^1$ 基团中的多臂预聚物的 B 残基包含最多一个氨基甲酸酯或者酯或者脲基团。

11. 如权利要求 2-10 一项或多项所述的涂层, 所述 R^2 残基选自异氰酸酯残基、(甲基)丙烯酸酯残基、环氧乙烷残基、醇 OH 基团、伯和仲氨基、巯基和硅烷基团。

12. 如权利要求 2-11 的一项或多项所述的涂层, 所述的聚合物臂 A 选自聚- C_2-C_4 氧化烯、聚噁唑烷酮、聚乙烯醇、包含至少 50wt% 聚合在其中的 N-乙基吡咯烷酮的均聚物和共聚物、包含至少 30wt% 聚合在其中的丙烯酰胺和/或甲基丙烯酰胺的均聚物和共聚物、包含至少 30wt% 聚合在其中的丙烯酸和/或甲基丙烯酸的均聚物和共聚物。

13. 如权利要求 12 所述的涂层, 所述聚合物臂 A 选自聚氧化乙烯或者氧化乙烯/氧化丙烯共聚物。

14. 如权利要求 13 所述的涂层, 所述聚合物臂 A 包括具有 60wt% 以下比例氧化丙烯的氧化乙烯/氧化丙烯共聚物。

15. 如权利要求 2-14 的一项或多项所述的涂层, $m+n$ 等于 3~10。

16. 如权利要求 1-15 的一项或多项所述的涂层, 所述星形预聚物的数均分子量是 200~50,000g/mol。

17. 如权利要求 16 所述的涂层, 所述星形预聚物的数均分子量是 2000~20,000g/mol。

18. 如权利要求 1-17 的一项或多项所述的涂层, 所述星形预聚物包含至少 0.05wt% 的硅。

19. 如权利要求 18 所述的涂层，所述星形预聚物包含至少 0.15wt%的硅。

20. 如权利要求 1-19 的一项或多项所述的涂层，其中所述涂层进一步包含一种或多种实体，所述实体选自生物体活性物质、颜料、染料、填料、硅酸单元、纳米粒子、官能化的有机硅烷、生物细胞、带有一种或多种受体的分子或者细胞，它们被物理并入和/或共价结合在涂层上或涂层中。

21. 如权利要求 1-20 任一项所述的涂层，其可以由能够彼此交联的和能够与要涂覆的基材表面交联的星形预聚物制造。

22. 如权利要求 1-15 任一项或者权利要求 20 所述的涂层，其可以由能够彼此交联的和能够与要涂覆的基材表面交联的星形预聚物纳米粒子复合物制造。

23. 一种方法，用于在基材上制造如权利要求 1-22 限定的涂层，其中将如权利要求 1-22 任一项限定的星形预聚物和/或星形预聚物-纳米粒子复合物的溶液施加在要涂覆的基材上；和在之前、同时或者之后，甲硅烷端基和任选存在的活性基团在彼此之间和/或与所述基材之间发生至少部分交联反应，所述活性基团是不带有甲硅烷端基的末端的活性基团。

24. 如权利要求 23 所述的方法，一种或多种实体选自生物体活性物质、颜料、染料、填料、硅酸单元、纳米粒子、有机硅烷、生物细胞、带有一种或多种受体的分子或者细胞、或者上述实体的前体，其在将所述星形预聚物和/或星形预聚物-纳米粒子复合物的溶液施加在要涂覆基材上的之前、期间和/或之后，与所述星形预聚物相接触。

25. 如权利要求 24 所述的方法，通过接触在所述星形预聚物和/

或星形预聚物-纳米粒子复合物与一种或多种所述实体或其前体之间产生共价键。

26. 如权利要求 25 所述的方法, 在所述星形预聚物和/或所述星形预聚物-纳米粒子复合物施加在要涂覆的基材上之前、期间或之后, 将一种或多种官能化的有机硅烷, 例如正硅酸乙酯(TEOS), 作为硅酸单元前体, 与所述星形预聚物和/或星形预聚物-纳米粒子复合物相接触。

27. 如权利要求 26 所述的方法, 所述接触在优选的酸催化剂的存在下进行。

28. 如权利要求 23-27 的一项或多项所述的方法, 所述施加通过浸涂、旋涂、喷涂法、研磨涂覆、刷涂、涂装、辊涂或者刮涂实现。

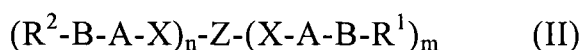
29. 如权利要求 23-28 任一项所述的方法, 在交联反应之后所述涂层的层厚度不超过 1 毫米。

30. 如权利要求 29 所述的方法, 所述层厚度是 1~500nm。

31. 如权利要求 30 所述的方法, 所述层厚度是 5~50nm。

32. 如权利要求 23-31 任一项所述的方法, 水、醇、水/醇混合物、非质子溶剂或者上述溶剂的混合物用于制造所述星形预聚物和/或所述星形预聚物-纳米粒子复合物的溶液。

33. 一种包含多个与低分子量中心单元键合的聚合物链的星形预聚物, 并具有以下通式(II):



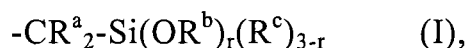
其中

Z 表示低分子量中心单元，其决定所述星形预聚物臂的数量；

A 表示亲水聚合物臂，就其本身而言是能溶于水的；

B 和 X 相互独立，表示化学键或者二价低分子量的最好具有 1~50 个碳原子，特别是 2~20 个碳原子的有机残基，

R¹ 表示以下通式(I)的甲硅烷基团，



其中 R^a 表示氢或者具有 1~6 个碳原子的直链或者支链烷基基团，OR^b 表示可水解的基团，R^c 表示具有 1~6 个碳原子的直链或者支链烷基基团，r 表示 1~3 的数，

甲硅烷端基 R¹ 不经由多异氰酸酯连接到聚合物臂末端，

R² 与 R¹ 和 OH 不同，表示与 R¹、基材、实体、和/或本身能够交联的或者有反应活性的基团；以及

m 和 n 各自为整数，使得 $m \geq 1$ ， $n \geq 1$ ，且 $m+n$ 具有 4~100 的值并与 Z 的臂总数相对应，和

m 个 X-B-R¹ 基团和 n 个 X-B-R² 基团相互独立且可以具有不同的含义。

34. 如权利要求 33 所述的星形预聚物，OR^b 残基是烷氧残基。

35. 如权利要求 34 所述的星形预聚物，烷氧残基是甲氧或者乙氧残基。

36. 如权利要求 33-35 的一项或多项所述的星形预聚物，在所述 B-R¹ 基团中的星形预聚物的 B 残基包含至多一个氨基甲酸酯、酯、醚、胺、或者脲基团。

37. 如权利要求 36 所述的星形预聚物，在所述 B-R¹ 基团中的星

形预聚物的 B 残基包含至多一个氨基甲酸酯或酯或脲基团。

38. 如权利要求 33-37 的一项或多项所述的星形预聚物, 所述 R^2 残基选自异氰酸酯残基、(甲基)丙烯酸酯残基、环氧乙烷残基、醇 OH 基团、伯和仲氨基、巯基和硅烷基团。

39. 如权利要求 33-38 的一项或多项所述的星形预聚物, 所述的聚合物臂 A 选自聚- C_2 - C_4 氧化烯、聚噁唑烷酮、聚乙烯醇、包含至少 50wt% 聚合在其中的 N-乙烯基吡咯烷酮的均聚物和共聚物、包含至少 30wt% 聚合在其中的丙烯酰胺和/或甲基丙烯酰胺的均聚物和共聚物、包含至少 30wt% 聚合在其中的丙烯酸和/或甲基丙烯酸的均聚物和共聚物。

40. 如权利要求 39 所述的星形预聚物, 所述聚合物臂 A 选自聚氧化乙烯或者氧化乙烯/氧化丙烯共聚物。

41. 如权利要求 40 所述的星形预聚物, 所述聚合物臂 A 包括具有氧化丙烯比例为 60wt% 以下的氧化乙烯/氧化丙烯共聚物。

42. 如权利要求 33-41 的一项或多项所述的星形预聚物, $m+n$ 等于 4~10。

43. 如权利要求 33-42 的一项或多项所述的星形预聚物, 数均分子量是 200~50,000g/mol。

44. 如权利要求 43 所述的星形预聚物, 数均分子量是 2000~20,000g/mol。

45. 如权利要求 33-44 的一项或多项所述的星形预聚物, 所述星形预聚物包含至少 0.05wt% 的硅。

46. 如权利要求 45 所述的星形预聚物, 所述星形预聚物包含至少 0.15wt% 的硅。

47. 如权利要求 33-46 的一项或多项所述的星形预聚物, 其能够固化以产生相应于权利要求 1-22 一项或多项的涂层。

48. 如权利要求 33-47 的一项或多项所限定的星形预聚物的衍生物, 实体选自生物体活性物质、颜料、染料、填料、硅酸单元、纳米粒子、有机硅烷、生物细胞、带有一种或多种受体的分子或细胞、或者上述实体的前体, 其经由 R^1 或者 R^2 基团共价结合。

49. 如权利要求 48 所述的星形预聚物的衍生物, 所述实体能与一个或多个 R^2 或者 R^1 基团结合。

50. 如权利要求 1-22 和 33-49 中限定的星形预聚物、其衍生物、和/或在根据本发明的涂层剂中使用的星形预聚物和/或星形预聚物-纳米粒子复合物的用途, 其在抗染污剂中用于临时或者持久表面精整。

51. 如权利要求 1-22 和 33-49 中限定的星形预聚物、其衍生物、和/或在根据本发明的涂层剂中使用的星形预聚物和/或星形预聚物-纳米粒子复合物的用途, 其在硬和软表面用的洗净剂和洗涤剂、毛发护理剂、纺织品处理剂、墙壁、板壁和接缝处理剂、用于处理车辆的试剂和用于容器、生物反应器和热交换器内外涂层的试剂中用作添加剂。

52. 如权利要求 1-22 和 33-49 中限定的星形预聚物、其衍生物、和/或在根据本发明的涂层剂中使用的星形预聚物和/或星形预聚物-纳米粒子复合物的用途, 其用于制造用于分析目的的微阵列和微型敏感元件, 或者用于微管或者毛细管的涂覆。

53. 如权利要求 1-22 和 33-49 中限定的星形预聚物、其衍生物、

和/或在根据本发明的涂层剂中使用的星形预聚物和/或星形预聚物-纳米粒子复合物的用途，其用于减少表面摩擦、降低表面静电电荷、或者将染料固定在表面上。

54. 如权利要求 53 所述的用途，所述表面是纺织品表面、纤维表面或者毛发表面。

55. 如权利要求 1-22 和 33-49 中限定的星形预聚物、其衍生物、和/或在根据本发明的涂层剂中使用的星形预聚物和/或星形预聚物-纳米粒子复合物的用途，其用于制造能够控制固体在有覆盖层的表面上生长的表面涂层。

56. 防染污剂、用于硬的和软表面的洗净剂和洗涤剂、毛发护理剂、纺织品处理剂、墙壁、板壁和接缝处理剂、用于处理车辆的试剂、用于容器、生物反应器和热交换器内外涂层的试剂，包含如权利要求 33-49 一项或多项限定的星形预聚物。

多官能的星形预聚物、它们的制备和用途

本发明涉及基于可相互交联的星形预聚物和/或星形预聚物-纳米粒子复合物的涂层，所述星形预聚物和/或星形预聚物纳米粒子复合物具有亲水聚合物臂，所述亲水聚合物臂在它们的自由端带有可水解的甲硅烷基和/或甲硅烷氧端基，以及涉及制造基于其上的涂层。本发明进一步涉及适合于这些涂层的星形预聚物，并涉及它们的制造和在许多应用领域中的用途。

在许多应用领域，例如医学、生物分析、化妆品、技术设备、织物整理、纺织品洗涤剂、家用领域、卫生领域、和防污领域中，需要精整表面，特别是使表面能排斥污垢和由细菌引起的污染物(拒污性)，无论是蛋白质还是细胞，并促进它们的释放，并能够将它们洗去(去污性)。因为污物、蛋白质、各种聚合物或者细胞，特别是通常与疏水材料很好地粘附，所以特别需要存在亲水装备的表面。

至今大多数有效的亲水涂层是基于聚氧化乙烯或者聚乙二醇的水凝胶涂层。人们提出许多方法用于制造这样的涂层。

WO 9952574A1 描述了排斥生物分子的涂层，其通过将末端三氯硅烷改性的线性聚乙二醇固定在类玻璃表面上制造。

WO 9112886A1 和 WO 9325247A1 公开了借助于电子辐照由星形聚氧化乙烯制造的水凝胶涂层。

EP 335308A2 描述了源自聚氧化乙二醇和二醇的预聚物用来制造具有低非特异性蛋白吸附性的涂层的用途，所述预聚物的末端 OH 基团已经与多异氰酸酯反应。

WO 03063926A1 公开了超薄水凝胶涂层，其由星形异氰酸酯封端的预聚物制造，所述预聚物具有聚醚聚合物臂。此类水凝胶涂层能有效抑制非特异性蛋白在用此精整的表面上吸附。

另外 DE 102004031938 A1 和 DE 10332849 A1 描述了这些水凝胶涂层在卫生和生物分析领域中的用途。

尽管现有技术已知的水凝胶涂层能将细胞和蛋白质吸附减少到不同的程度，但在很多情况下制造这些涂层复杂的方法阻止了其广阔的使用性。

这包括例如使用反应性更大的、难处理的或者合成复杂的涂料，使用昂贵的辐照装置，或者需要使用增粘剂，因此使得涂覆工艺费劲。

无增粘剂制造亲水的水凝胶涂层是现有技术未知的，所述涂层以稳定的共价方式固定在基材表面上，并能用简单的方式得到，因此基本上简化了涂覆工艺，并开辟了宽广的应用范围。

因此存在改进这些水凝胶涂层制造方法的需要，使得特别是获得虽然不使用增粘剂而却长期稳定的涂层。

出于对清洁技术的考虑，除降低微生物粘附的趋势外，提供有亲水特性的表面也是有利的，因为这样的表面能用通常的水基洗液容易地润湿，因此简化了清洗步骤（去污）。然而，需要同时装备这些表面，使得在润湿之后水又能尽可能完全流掉，以致没有水膜留在表面上。

现有技术已知的亲水性表面或多或少能用水或者水基清洁液完全润湿。然而水在表面上或形成稳定的膜，或流掉仅很小的程度。这存

在当水膜干燥时，残留污垢会留在表面上的缺点。所残留的，尤其是矿物沉积，例如石灰沉积，其助长再污染，包括由于蛋白质和微生物而产生的再污染。基于这样的理由，需要促进润湿和污垢释放的亲水性表面，但是同时又能容易地“流下”水膜。

Fabbri et al., J. Sol-Gel Science and Technology 34 (2005) 155-163 公开了容易使水脱落的基于全氟聚醚和二氧化硅（得自正硅酸乙酯，TEOS）的涂层，然而它具有大的水接触角，即相对高的疏水性。Fabbri 等人同样描述了不含氟的纯 TEOS 层（即， $\text{SiO}_{2-x/2}(\text{OH})_x$ ），接触角大约为 $56\sim 58^\circ$ ，有 3.6° 的滞后。

通过制造可获得的涂层，所述涂层在水中具有最多 15° 的动态接触角滞后，与高疏水值和差的分水性相关的现有技术的缺点在本发明中被克服，所述的动态接触角滞后根据 DIN EN 14370，通过吊片式天平（Wilhelmy-Waage）测量，所述涂层可以由彼此可交联以及可与要涂覆的基材表面交联的星形预聚物和/或星形预聚物-纳米粒子复合物制造，在交联以前，所述星形预聚物和/或星形预聚物-纳米粒子复合物具有至少三个亲水聚合物臂，所述的臂就其本身而言是可溶于水的，并且在它们所有的自由端或者一些自由端上带有具有以下通式(I)的甲硅烷基末端 R^1 基团，



其中 R^a 表示氢或者具有 1-6 个碳原子的直链或者支链烷基， OR^b 表示可水解的基团， R^c 表示具有 1-6 个碳原子的直链或者支链烷基， r 表示 1~3 的数，甲硅烷基末端 R^1 不经由多异氰酸酯——此处和以下，尤其还包括二异氰酸酯——连接到聚合物臂的末端，

而且在任选存在的不带有甲硅烷基末端的末端上，带有可与本身、要涂覆的基材、任选被引入该涂层中的实体和/或与甲硅烷基末端基反应的反应性或者官能基团。

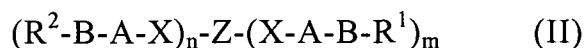
为了本发明的目的，星形预聚物是具有键合到中心单元的聚合物臂的那些，所述聚合物臂与中心单元基本上以星形或者放射状的方式键合，因此聚合物臂的一端键合在中心单元上，而另一端不键合于此。

为了本发明的目的，星形预聚物-纳米粒子复合物是具有键合到纳米粒子的聚合物臂的那些，所述聚合物臂基本上以星形或者放射状的方式与纳米粒子键合，因此聚合物的一端键合在纳米粒子表面上，同时另一端不键合到纳米粒子表面。

本发明的涂层的优选实施方式描述于权利要求 2-22 和以下部分中。

优选用于涂层中的特别适合作为星形预聚物和/或星形预聚物-纳米粒子复合物是这样的：所述星形预聚物和/或星形预聚物-纳米粒子复合物包含多个连接到中心单元的聚合物链，以及在星形预聚物情况下，所述中心单元优选低分子量的有机化学的中心单元，而在星形预聚物-纳米粒子复合物情况下，优选无机氧化物纳米粒子。

在根据本发明的涂层中优选使用的这类星形预聚物和/或星形预聚物-纳米粒子复合物具有以下通式(II)：



其中

Z 表示中心单元，在星形预聚物情况下，后者决定多臂预聚物的臂的数量；

A 表示亲水聚合物臂，就其本身而言是可溶于水的；

B 和 X，相互独立，表示化学键或者二价、低分子量的优选具有 1~50 个碳原子的有机残基，

R^1 , 不经由多异氰酸酯或者二异氰酸酯与聚合物臂的末端相连的甲硅烷基端基;

R^2 表示可与 R^1 、基材和/或其本身相交联的基团;

以及

m 和 n 各自为整数, 因此在星形预聚物情况下, $m \geq 1$, $n \geq 0$, 并且 $m+n$ 具有 3~100 的值, 在至少一个 R^2 残基表示异氰酸酯残基的情况下 $m+n$ 具有 4~100 的值, 并与 Z 的臂总数对应, 以及 m 个 $(X-B-R^1)$ 基团和 n 个 $(X-B-R^2)$ 基团相互独立, 可以具有不同的含义; 在预聚物-纳米粒子复合物情况下, $m \geq 1$, $n \geq 0$, 并且 $m+n$ 具有从 3 到最大 500,000 的值。

在星形预聚物情况下, Z 优选表示甘油残基、多价糖例如山梨醇或者蔗糖。然而, 原则上, 所有文献中的用于制造星形预聚物的起始分子都可用于构成残基 Z 。

在星形预聚物-纳米粒子复合物情况下, Z 优选表示二氧化硅、氧化锌、氧化铝、氧化锆、碳酸钙、二氧化钛、碳、氧化镁、或者氧化铁纳米粒子。基团 Z 的纳米粒子或者可商业获得, 或者原位或非原位制造, 优选通过溶胶凝胶法、从含水的和非水的溶液沉淀、气相合成(火焰裂解、化学气相沉积等)、机械加工(例如研磨、超声)制造。特别优选, 它们具有 0.5~200nm 的尺寸, 非常特别优选 0.5~20nm。

在星形预聚物-纳米粒子复合物情况下, 聚合物臂 A 优选经由可水解的甲硅烷基端基与 Z 残基的纳米粒子表面相连。然而, 连接也能经由其他可与表面反应的基团实现, 例如羧基、阳离子基团(例如三烷基铵基团)、磷酸酯基团等等。直链聚氧化亚烯二醇, 它们的 OH 基团两个都同可与 OH 基团反应的硅烷反应, 例如异氰酸酯硅烷, 特别适合于将聚合物臂引入到纳米粒子上。其他适合于将聚合物臂引入到纳米粒子上的化合物包括聚醚多元醇, 例如 Dow Chemical Corporation (陶氏化学公司) 的 VORANOL[®], TERRALOX[®], SYNALOX[®] 和 DOWFAX[®],

Glyco-Chemicals Inc.(格赖科化学公司)的 SORBETH[®], Amerchol Corp. (爱美高公司)的 GLUCAM[®], 或 BASF(巴斯夫)的 Lupranol[®]和 Pluronic[®]。

根据本发明的涂层的水湿润性是一种它们的亲水或者疏水性质的敏感指示。在作为周围介质的空气中,在平面基材上的水滴的接触角是由涂层和水的表面能以及根据 Young 方程计算的水和涂层之间的界面能引起的。在最大的亲水状态情况下,接触角接近 0°。在最大的疏水情况下,接触角接近 180°。实际上,前进接触角和后退接触角通常使用如 DIN EN 14370 中所限定的吊片式天平动态测量。理想地,两者之间的差等于零。事实上存在差别,也称作接触角滞后,这归因于表面粗糙度、不均匀和污染物。当涂覆的基材从含有水的试验容器当中拉出时,滞后值越低,涂层“流下”粘附的水越好。

根据本发明的涂层优选具有最多 90°的前进和后退水接触角,更优选最多 60°,特别优选最多 55°,非常特别优选最多 50°。然而,在很多情况下,40°及以下的水接触角也能获得。

根据 DIN EN 14370 测量的根据本发明的涂层在水中的动态接触角滞后优选最多 15°,特别优选最多 10°,非常特别优选最多 5°。然而,在另外优选的情况,也能获得最多 2°、3°、4° 及更小的接触角滞后。

在特别实施方式中,由通式(I)或者(II)的星形预聚物得到涂层,使得残基 OR^b 是烷氧残基,特别优选甲氧或乙氧残基,并且 r=1、2 或 3,特别优选 2 或 3。残基 R¹ 的实例是二甲基乙氧基甲硅烷基-CR^a₂、二甲基甲氧基甲硅烷基-CR^a₂、二异丙基乙氧基甲硅烷基-CR^a₂、甲基二甲氧基甲硅烷基-CR^a₂、甲基二乙氧基甲硅烷基-CR^a₂、三甲氧基甲硅烷基-CR^a₂、三乙氧基甲硅烷基-CR^a₂ 或三丁氧基甲硅烷基-CR^a₂ 残基。

在通式(II)的星形预聚物中,B 表示化学键或者二价、低分子量有

机残基，所述有机残基优选具有 1~50，特别是 2~20 个碳原子。二价低分子量有机残基的实例包括脂肪族的、杂脂肪族的、芳代脂肪族的、杂芳代脂肪族的、脂环族的、杂脂环族的、芳香族的和杂芳香族的残基。短链的脂肪族的和杂脂肪族的残基是特别优选的。适当的残基的实例包括氨丙基、N-(2-氨乙基)(3-氨丙基)、3-甲基丙烯酰氧丙基、甲基丙烯酰氧甲基、3-丙烯酰氧丙基、3-异氰酸根合丙基、异氰酸根合甲基、丁醛、3-缩水甘油氧基丙基、丙基丁二酸酐、氯甲基、3-氯丙基、羟甲基。

由通式(II)的星形预聚物和/或星形预聚物-纳米粒子复合物得到的那些涂层是特别优选的，其中在 $B-R^1$ 基团中的两个相邻的或者所有的残基 B 彼此可以形成至多一个氢桥，优选没有。此类涂层具有很少的经由氢桥的交联，能够在聚合物臂 A 的方向具有更大的柔性，反过来导致预聚物或者预聚物-纳米粒子复合物更均一的分布，以及得到均一的连续涂层。存在经由氢桥键的特别大量的交联或者特别强的交联另外可致使材料变得太粘以致于不能在通常的应用配方中使用。

因此在 $B-R^1$ 基团中的通式(II)的星形预聚物的 B 残基包含最多一个氨基甲酸酯、一个酯或者一个脲基团的那些涂层是特别优选的。

在另外优选实施方式中，本发明涉及包括交联的通式(II)星形预聚物得涂层，其中 R^2 残基优选选自异氰酸酯残基、(甲基)丙烯酸酯残基、环氧乙烷残基、醇 OH 基团、伯和仲氨基、巯基和硅烷基团。当硅烷基团用作 R^2 基团时，这些基团还可以具有通式(I)，但是它们的 R^a 、 R^b 和 R^c 基团的至少一个和/或数值 r 必须不同于 R^1 。合适的作为其他 R^2 基团的是例如噁唑啉基团、羧酸基、羧酸酯、内酯、羧酸酐基团、羧酸和磺酸酐卤基团、活性酯基、残留可聚合的 C=C 双键，例如除上述的(甲基)丙烯酸基团之外还可以是乙烯基醚和乙烯基酯基团，也可以是有活性的 C=C 双键、有活性的 C≡C 三键、和可在烯反应环境下与烯丙基起反应或者可在 Diels-Alder 反应环境下与共轭二烯基团反应的

N=N 双键。可在烯反应环境下能与烯丙基起反应,或者可在 Diels-Alder 反应环境下与二烯起反应的基团的实例是马来酸和富马酸基团、马来酸酯和富马酸酯基团、肉桂酸酯基团、丙炔酸(酯)基团、马来酰胺和富马酰胺基团、马来酰亚胺基团、偶氮二羧酸酯基团和 1,3,4-三唑啉-2,5-二酮基团。在涂层中特别优选 R^2 是异氰酸酯、环氧乙烷或者 OH 基团。

与已知的水凝胶涂层相比较,根据本发明的水凝胶涂层的优点是能通过适当地选择 R^1 和 R^2 残基以及它们彼此的比例来以可控的方式限定涂层的特性。例如,能通过可控调节 $R^1:R^2$ 比例对湿润性、水溶胀性以及蛋白质和细胞排斥性施加影响。

根据本发明的涂层包含星形预聚物,其聚合物臂就其本身而言是可溶于水的。优选的通式(II)的星形预聚物优选具有聚合物臂 A,所述的臂 A 选自聚- C_2 - C_4 氧化烯、聚噁唑烷酮、聚乙烯醇、包含至少 50wt% 聚合在其中的 N-乙烯基吡咯烷酮的均聚物和共聚物、包含至少 30wt% 聚合在其中的丙烯酰胺和/或甲基丙烯酰胺的均聚物和共聚物、包含至少 30wt% 聚合在其中的丙烯酸和/或甲基丙烯酸的均聚物和共聚物。特别优选,所述聚合物臂 A 包含聚氧化乙烯或者氧化乙烯/氧化丙烯共聚物。如果使用非常特别优选的氧化乙烯/氧化丙烯共聚物,则氧化丙烯比例推荐最多为 60wt%, 优选最多 30wt%, 特别优选最多 20wt%。

用于涂层中的星形预聚物和/或星形预聚物-纳米粒子的指数 m 和 n 分别表示整数,使得 $m \geq 1$, $n \geq 0$, 以及 $m+n$ 在星形预聚物情况下优选为 3~100 的值,且在预聚物-纳米粒子复合物情况下优选为从 3 到最大值 500,000 的值。

在星形预聚物情况下,指数 m 和 n 各自表示整数,使得 $m \geq 1$, $n \geq 0$, 以及 $m+n$ 优选具有 3~100、或者 3~50、特别是 4~10、并特别优选 6~10 的值,且与 Z 的臂总数相对应。因此,中心单元通常具有 3~100、优选 5~50、特别是 6~10 个骨架原子作为臂的固定点。

在星形预聚物-纳米粒子复合物情况下,指数 m 和 n 各自表示整数,使得 $m \geq 1$, $n \geq 0$, 且 $m+n$ 优选具有 3~500,000 的值。

在特别的实施方式中, n 等于 0, 星形预聚物相当于完全 R^1 -改性的预聚物, 优选包括 5~50、特别是 4~10、特别优选 6~10 个聚合物臂。在 $n > 0$ 的情况, 比例 $n:m$ 在 99:1~1:99 之间变化, 优选为 49:1~1:49, 特别是 9:1~1:9。

根据本发明的涂层的星形预聚物优选的数均分子量为 200~50,000, 特别优选 1000~30,000, 非常特别优选 5000~20,000g/mol。该星形预聚物优选包含至少 0.05wt%、特别优选至少 0.1wt%和非常特别优选至少 0.15wt%的硅。

在一个特别实施方式中, 根据本发明的涂层另外包含有机、无机或者天然来源的外来材料, 以下简单地称为“实体”。所述实体优选生物活性物质、颜料、染料、填料、硅酸单元、纳米粒子、有机硅烷、生物细胞、带有一种或多种受体的分子或细胞, 它们被物理引入涂层和/或共价结合于涂层上或者涂层中。

这些实体的例子是生物活性物质, 例如活性物质、生物杀灭剂、寡聚核苷酸、肽、蛋白质、信号物质、生长因子、细胞、碳水化合物和脂, 例如磷灰石、羟基磷灰石的无机组分, 季铵盐化合物、双胍化合物、季吡啶鎓盐化合物、磷盐化合物、噻唑基苯并咪唑、磺酰化合物、水杨基化合物、或有机金属化合物和无机金属化合物。抗菌作用的物质, 例如肽、金属胶体、季铵和吡啶鎓盐化合物是优选的。

实体另外的必要基团用记号 $(R')_{1+x}Si(OR'')_{3-x}$ ($x=0, 1$ 或 2) 的有机官能化的硅烷(有机硅烷)表示。其特征在于同时存在硅酸酯基团(OR'')和在相同硅原子上水解稳定的 $Si-R'$ 键, 所述硅酸酯基团能在

水溶液中水解得到可缩合的硅烷醇基 (Si-OH)，后面水解稳定的键通常包括共价 Si-C 单键。上述官能化的硅烷通常代表低分子量化合物，但是术语“有机官能化的硅烷”还包括低聚或者聚合物；可水解为硅烷醇基团的 Si-OR''基团与不可水解的 Si-R'基团都存在于相同分子中是必要的。因为官能化硅烷的(通常有机的)R'基团，所以可以将全部范围的其他化学功能并入此处描述的涂层中。例如，阳离子粘合基团(例如，NR'''₃⁺基团)、阴离子粘合基团(例如-SO³⁻)、氧化还原活性基团(例如醌/对苯二酚残基)、染料基团(例如偶氮基染料分子、茈基增白剂)、具有生物或者药理活性的基团(包括例如糖类或者多糖分子单元、肽或者蛋白质单元、和其他有机结构基元)、与基材共价连接的基团(例如环氧氯丙烷残基、氰尿酸氯、胱氨酸/半胱氨酸单元等)、具有杀菌活性的基团(例如具有非常长 R'''-烷基残基的 NR'''₃⁺基团)、有催化效果的基团(例如过渡金属与有机配体的络合物)，它们能用这种方式并入该层中。能经由 R'残基引入的别的基团包括例如环氧基、醛、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯基团、酐、羧酸酯或者羟基基团。此处描述的功能应被理解为是实例的选择，而决不是完全的清单。因此，有机硅烷不仅作为交联助剂，同时作为功能的提供者。因此，直接得到具有希望的功能水凝胶涂层。

同样包括在实体中的是纳米粒子的金属或半金属氧化物。例如硅、锌、钛、铝、锆的氧化物是合适的。特别优选直径大约为 1~500nm 的二氧化硅颗粒。此类二氧化硅颗粒，包括它们表面改性或者表面官能化的衍生物，能改善该层的机械性能。

别的实体由无机颜料表示。具有反应性甲硅烷基基团的根据本发明的涂层能经由稳定的共价键容易地与这些相连接。当根据本发明的水凝胶，即根据本发明的涂层，与颜料混合，施加在水凝胶能附着的表面上时，因而得到键合的颜料化的表面涂层。如果有机颜料被引入水凝胶中，或者如果确保将水凝胶能粘附在有机表面上，那么具有相应粘合基团(例如上述阳离子基团)的有机硅烷则键合于根据本发明的

涂层中。这样可以制造可能的试剂以及提出可能的方法，由此颜料能被有效地固定在例如毛发上。例如，如果云母或者效应颜料(珠光颜料)附着于毛发，因而可能得到特别的光学效果(“闪亮毛发”)。通过利用着色的无机或者有机颜料(例如青金石、吡咯并吡咯)得到特别强烈或稳定的毛发颜色。

优选通过自溶液的共吸附作用实现实体的并入，所述的溶液包含星形预聚物和/或星形预聚物-纳米粒子复合物以及外来成分。而且该星形预聚物和/或预聚物-纳米粒子复合物能与上述的生物活性物质起化学反应，或者作为与未改性的星形预聚物和/或预聚物-纳米粒子复合物的混合物，在表面上引起反应。当然也可以可控的方式通过物理吸附或者化学吸附将该外来物质施加在根据本发明的完成的水凝胶涂层上。

用根据本发明的涂层涂覆的基材原则上没有限制。所述基材具有规则的或者不规则形状的光滑或者多孔的表面。

合适的表面材料是例如玻璃类表面，例如玻璃、石英、硅、二氧化硅、或陶瓷，或者半导体材料，金属氧化物，金属和金属合金例如铝、钛、锆、铜、锡和钢。复合材料，例如玻璃纤维增强(GFR)或者碳纤维增强(CFR)的塑料，聚合物例如聚氯乙烯、聚乙烯、聚甲基戊烯、聚丙烯、通常的聚烯烃，弹性体塑料例如聚二甲硅氧烷、聚酯、含氟聚合物、聚酰胺、聚氨酯、聚(甲基)丙烯酸酯，和共聚物、共混物，以及上述材料的复合材料，都适合作为基材。另外纤维素和天然纤维例如棉纤维、羊毛和毛发也能用作基材。然而，矿物表面例如油漆涂层或者接缝材料同样能作为基材。对于聚合物基材，在一些情况下对表面进行预处理是可取的。特别优选的基底材料是玻璃类或者通常为无机表面，因为对于这些表面，经由相对水解稳定的键(例如 Si-O-Si 或者 Si-O-Al)进行直接连接，因而表面的预处理是不必要的。如果在水凝胶和基材之间不能实现如上所述的直接形成(水解稳定的)共价键，即例

如,当存在有机基材表面(Si-O-C键是水解不稳定的),则能有利地通过添加具有粘合基团的有机官能化的硅烷实现连接。适当的粘合基团是例如阳离子的三甲氨基团或者氨基。因为同时存在反应性甲硅氧烷基,这些官能团被引入水凝胶中并基本上变成必须的共价键合的涂层成分。

本身存在于玻璃、陶瓷、塑料和金属基材领域中的一种应用是例如:用容易弄干净的临时或持久的精整,精整淋浴间、窗户、玻璃缸、玻璃杯、餐具、水槽、卫生间、工作表面、或者厨房用具例如电冰箱或烤炉,所述精整能够使水完全流掉并排斥蛋白质和细菌。

本发明另外的主题是在基材上制备本发明涂层的方法,因此将星形预聚物和/或星形预聚物-纳米粒子复合物(如上定义)的溶液施加在要涂覆的基材上;和在之前、同时或者之后,甲硅烷端基与任选存在的活性基团在彼此之间和/或与所述基材之间发生至少部分交联反应,所述活性基团是不带有甲硅烷端基的末端的活性基团。

根据本发明方法的优选实施方式描述于权利要求 24-32 和以下部分中。

优选地,用通式(II)的星形预聚物和/或星形预聚物-纳米粒子复合物实施该方法。

根据本发明的方法的优选实施方式中,外来材料选自例如包括如下的实体:生物活性物质、颜料、染料、填料、硅酸单元、纳米粒子、有机硅烷、生物细胞、带有一种或多种受体的分子或细胞、或者上述实体的前体,在将星形预聚物和/或星形预聚物-纳米粒子复合物溶液施加在要涂覆的基材之前、期间和/或之后,被引入并与所述星形预聚物接触。引入的实体能物理嵌入到交联的星形预聚物和/或星形预聚物-纳米粒子复合物的网络中,或者能经由范德华力或者氢桥键离子键合

到涂层表面，或能经由共价键化学键合，优选经由星形预聚物的反应性端基键合。

例如，如果硅酸单元作为实体进入涂层中，键合能通过使星形预聚物溶液与可水解的硅酸前体，例如四烷氧基硅烷（例如正硅酸乙酯,TEOS）的混合实现，优选有催化剂例如酸或者碱的存在。基于涂层中聚乙烯:聚环氧丙烷的比例，引入的硅酸单元的二氧化硅重量比优选为 0.01~100，特别优选 0.5~50，非常特别优选 1~10。经由范德华力、离子键或者经由氢桥实现硅酸单元与星形预聚物的连接。然而，优选经由与用于本发明涂层中的星形预聚物和/或星形预聚物-纳米粒子复合物的反应性端基的-C-Si-O-Si-构象（拉曼或者红外检测）实现共价结合。

通过吊片式天平，按照 DIN EN 14370 在平坦光滑的表面上测量的，根据本发明的涂层的水接触角（前进和后退水接触角）优选为 0.0001~90°，特别优选 0.001~60°，非常特别优选至多 50°或者不多于 40°。水接触角滞后优选不多于 10°，特别优选不多于 5°。

经由氢桥或者通过离子相互作用在涂层中实现硅酸单元的彼此结合。然而，共价-Si-O-Si-桥是优选的（可通过红外检测）。在该层之内的 TEOS 的效果可理解为是交联效应，不含交联剂的层（TEOS）通常更亲水，即是显著的低接触角，例如 30°左右。一般地，因此可以说其他的交联剂，例如 TEOS 或者官能化的烷氧基硅烷的并入，表示还有可能单独调整涂层的特性。

例如使用本身已知的方法，通过从已经在其中部分预先交联的预聚物溶液中，将星形预聚物和/或星形预聚物-纳米粒子复合物沉积到要涂覆的表面上，通过同时或者随后的活性基团彼此交联和与基材表面的交联，实现将超薄型的水凝胶涂层施加到基材上。

通常，能使用所有的已知的涂覆法。其实例是浸涂、旋涂、抛光（Einpolieren）和喷涂法。为实现表面层希望的特性，选择盖覆作用使得涂层厚度不超过优选 $500\mu\text{m}$ ，特别优选 $200\mu\text{m}$ ，非常特别优选 $100\mu\text{m}$ 。取决于打算的应用，涂层必须同时满足许多不同的要求例如机械性能、水湿润性、水去湿性、蛋白质和细菌排斥性等等。对于许多情况，特别是家用领域，具有 $0.1\sim 100\text{nm}$ ，特别是 $1\sim 50\text{nm}$ 的层厚度的超薄层或薄层，通常足够实现预期效果；而在应用中，例如作为表面上高机械应力的结果，层厚度例如为 $50\sim 500\mu\text{m}$ 的较厚的层是希望的；对于一些应用场合，例如在涂层中提供纳米粒子存在的那些，更大的层厚，例如 $1000\mu\text{m}$ 可以是合乎希望的。与现有技术已知的其他亲水水凝胶涂层相反，使用本发明的水凝胶涂层，亲水状态保持非常大不受层厚的影响。换句话说，得到的污垢、蛋白质、细胞排斥特性与层厚度无关。

本发明另外的主题是通式(II)的星形预聚物，其中 m 和 n 相互独立 ≥ 1 ， R^2 不表示 R^1 或者 OH 。该主题的特别实施方式描述于权利要求 34-48。

相对于星形预聚物反应性端基显示很少有或没有反应性的所有溶剂通常适合制造星形预聚物溶液，所述溶液用于在基材上制备涂层的方法。实例是水、醇、水/醇混合物、非质子溶剂或者其混合物。

合适的非质子溶剂的实例是例如醚和环醚，例如四氢呋喃（THF）、二氧六环、二乙醚、叔丁基甲醚，芳烃例如二甲苯和甲苯，乙腈，丙腈和所述的溶剂混合物。如果使用星形预聚物具有 OH- 、 SH- 、羧基、(甲基)丙烯酸、环氧乙烷基团或者类似基团作为端基，则质子溶剂例如水或者醇例如甲醇、乙醇、正丙醇、2-丙醇、正丁醇、和叔丁醇，及其与非质子溶剂的混合物同样是合适的。如果使用具有异氰酸酯基团的星形预聚物，那么除上述的非质子溶剂之外，水和水与非质子溶剂的混合物同样是合适的。优选溶剂是水或者水与非质子溶剂的混合物。

用于根据本发明的方法的涂层中的施加混合物中星形预聚物和/或星形预聚物-纳米粒子复合物合适的量基于最适于特定应用场合的层厚度。例如 0.005~50wt%的量通常足够,优选 0.1~10wt%。取决于基材的亲性和应用的类型,同样能使用具有更高乃至更低含量的星形预聚物和/或星形预聚物-纳米粒子复合物的施加混合物。所述施加混合物例如也可以采取糊状或膏状的形式。

比照现有技术已知的官能化方法,通过官能化适当的星形预聚物前体,制造用于根据本发明的涂层中的,和用于根据本发明的生产涂层方法中的,根据本发明的通式(II)的星形预聚物。

反过来,根据本发明的预聚物的预聚物前体也是星形预聚物,所述星形预聚物已经展示了上述星形结构,即具有至少三个就其本身而言可溶于水的聚合物臂以及在聚合物臂的末端各自包含能转变为上述 $B-R^1$ 或者 $B-R^2$ 活性基团的合适的 R^3 官能团。本发明的预聚物的预聚物前体通过通式(III)表示为 $Z-(X-A-R^3)_{m+n}$, 其中 Z、X、A、m 和 n 具有与本发明星形预聚物相应的残基和标记相同的含义, R^3 表示能转变为上述 $B-R^1$ 或者 $B-R^2$ 活性基团的官能团。

包括在可能的 R^3 官能团中的是例如巯基,伯或者仲胺基团,卤素原子例如氯、溴或碘,以及与脂肪或者芳香烃原子键合的 OH 基团。一个特别优选的前体涉及伯和仲 OH 基团,所谓的星形聚醚多元醇。这些预聚物前体通过使用多官能的小分子例如山梨醇作为引发剂聚合适当的单体制造,如果适用的话所述前体能进一步被改性以在它们的末端产生根据本发明的 $-R^3$ 基团。因为聚合反应的统计性质,关于根据本发明的预聚物的聚合物臂的上述指标,特别是关于臂长和臂数量(m+n)被理解为是统计平均值。

适当的作为使星形预聚物前体的 R^3 端基转变为 $B-R^1$ 基团的起始材料通常是所有的官能硅烷衍生物,其包括相对于预聚物前体端基具

有反应性的官能团。实例是氨基硅烷，例如(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷和N-(2-氨基乙基)(3-氨基丙基)三甲氧基硅烷，(甲基)丙烯酸酯硅烷例如(3-甲基丙烯酰氧丙基)三甲氧基硅烷、(甲基丙烯酰氧甲基)三乙氧基硅烷、(甲基丙烯酰氧甲基)甲基二甲氧基硅烷和(3-丙烯酰氧丙基)三甲氧基硅烷，异氰酸酯硅烷例如(3-异氰酸根合丙基)三甲氧基硅烷、(3-异氰酸根合丙基)三乙氧基硅烷、(异氰酸酯根合甲基)甲基二甲氧基硅烷和(异氰酸根合甲基)三甲氧基硅烷，醛硅烷例如三乙氧基甲硅烷基十一醛和三乙氧基甲硅烷基丁醛，环氧硅烷例如(3-缩水甘油氧丙基)三甲氧基硅烷，酞硅烷例如3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基丁二酸酐，卤素硅烷例如氯甲基三甲氧基硅烷、3-氯丙基甲基二甲氧基硅烷，羟基硅烷例如羟甲基三乙氧基硅烷，以及硅酸四乙酯（TEOS），它们是可商业获得的，例如从Wacker Chemie GmbH（瓦克化学有限公司）（Burghausen（博格豪森））、Gelest, Inc（格勒斯特公司）（Morrisville, USA（莫里斯威尔，美国）），或者 ABCR GmbH Co.KG（ABCR 有限公司）（Karlsruhe（卡尔斯鲁）），或者根据已知的方法制造。特别优选，使具有羟基封端的（ $R^3=OH$ ）通式(III)的星形聚合物的异氰酸酯硅烷或者酞硅烷反应。所有的羟基末端与异氰酸酯硅烷完全反应得到根据本发明的独占地带有 R^1 残基的星形预聚物。在这样的情况下，B 基团包含氨基甲酸酯基团以及位于在原有的异氰酸酯硅烷中异氰酸根基团和甲硅烷基基团之间的原子团。所有的羟基末端与酞硅烷，例如3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基丁二酸酐，完全反应得到本发明独占地带有 R^1 残基的星形预聚物。在这样的情况下，B 基团包含酯基以及位于在原有的酞硅烷中酞基团和甲硅烷基基团之间的原子团。

所有的二异氰酸酯，不管芳香族的还是脂肪族的，通常适合作为将星形预聚物前体的 R^3 端基转变为 $B-R^2$ 基团的起始材料，优选通过异氰酸酯基团。异氰酸酯基团反应性不同的二异氰酸酯是优选的；脂肪族和脂环族的二异氰酸酯例如异氟尔酮二异氰酸酯（IPDI）是特别优选的。当羟基封端的星形预聚物与二异氰酸酯反应时，同样在 B 残基中形成氨基甲酸酯基团。然而，在本发明的星形预聚物中，对于每一个

m+n 聚合物臂，“B”残基可以具有不同的含义。

当制造不仅带有 $B-R^1$ 而且带有 $B-R^2$ 基团的通式(II)的根据本发明的星形预聚物时，以下的步骤是优选的，如上所述，首先引入 $B-R^1$ 基团，但不是通式(III)星形预聚物的所有的 R^3 基团都反应。这样立即产生带有 $-R^1$ 和 $-R^2$ 基团的星形预聚物，这是特殊情况， $-R^2$ 与 $-R^3$ 相同。例如所有的羟基末端与异氰酸酯硅烷部分反应得到带有 R^1 残基（即甲硅烷基基团）和带有 OH 基团（ $R^2=R^3$ ）的根据本发明的星形预聚物。在另外的步骤中，如所述，可以改性剩余的或者剩余的一部分 R^3 基团以得到 R^2 或 $B-R^2$ 残基。如果 $-R^2$ 表示(甲基)丙烯酸酯基团，一个实例是用(甲基)丙烯酸酐酯化剩余的 OH 基团。在大多数场合下，逆转的反应顺序同样是成功的，即星形预聚物的 $-R^3$ 基团首先转变为 $-R^2$ ，然后与官能化的烷氧基硅烷起反应引入 $-R^1$ 基团。

本发明的另外的主题是根据本发明预聚物的衍生物，它们通过使 R^1 和/或 R^2 基团与上述的实体反应得到，在权利要求 48 和 49 中声明。

除根据本发明权利要求 33 的星形预聚物之外，其他的星形预聚物也可以用来形成本发明的涂层，条件是它们满足如本发明权利要求 1 所限定的条件。

在最简单的实施方式中，当然仅满足关于本发明涂层的最低要求。例如，分子中带有经由二异氰酸酯连接的甲硅烷基基团的星形预聚物，与 B 包含最多一个氨基甲酸酯键或脲键的通式(II)的星形预聚物相比较，对于形成均一的密封涂层而言，它们的适合性更差。尤其是对于特别充分密封的层，能防止基材免受非常更宽范围的污染。

文献中已知的星形预聚物仅能在以上陈述的前提下在根据本发明的涂层中使用，以及在根据本发明的涂覆方法中使用。

EP 0931800 A1 涉及甲硅烷基化的聚氨酯,其通过首先使多元醇与化学计量不足的二异氰酸酯反应,然后使得到的异氰酸酯羟基多元醇与异氰酸酯硅烷反应制造。

US 2003 0153712 A1 描述了具有末端烷氧基硅烷以及羟基的聚氨酯预聚物。为了制造,首先聚醚二醇与化学计量不足的二异氰酸酯反应,并且得到的异氰酸酯羟基化合物然后进一步与氨基硅烷反应引入甲硅烷基基团。

EP 0935627 A1 公开了基于聚醚的星形预聚物,所述的预聚物在其自由端带有两个不同的反应性 R^1 和 R^2 官能团。此处 R^1 表示异氰酸酯基团,而 R^2 表示在正常条件下不与 R^1 反应的基团。为了制造这样的预聚物,聚醚多元醇的所有的 OH 基团首先与化学计量过量的二异氰酸酯反应,因此得到的 NCO 预聚物进一步用化学计量不足的双官能化合物处理,所述的双官能的化合物带有可与异氰酸酯反应的末端基团以及不同的不与异氰酸酯反应的末端基团。这样的预聚物例如可以用来涂覆表面。

US 2002 0042471 A1 及 US 2003 0027921 A1 公开了具有 2-6 个异氰酸酯基团的预聚物,所述的异氰酸酯基进一步用化学计量不足的氨基硅烷改性。得到的预聚物不仅具有 NCO 而且具有硅烷基团,作为涂料与多元醇一起使用。

US 6423661 B1 和 WO 9955765 A1 描述了基于聚醚的甲硅烷基封端的预聚物。为了制造,聚醚多元醇的所有 OH 基团与化学计量过量的异氰酸酯硅烷反应。这样的预聚物用作粘合剂。

类似的化合物,六臂甲硅烷基封端的聚乙二醇,已经描述于 US 2004 0096507 A1 中。

使用星形预聚物和/或星形预聚物-纳米粒子复合物制造的根据本发明的水凝胶涂层能有效防止蛋白质和细胞的吸附，而且能被用于许多应用场合，例如卫生和生物分析领域。因此，除了其他之外，这样的用途也是本发明的主题。

本发明另外的主题是根据本发明的星形预聚物、其衍生物、和/或在根据本发明的涂层剂中使用的星形预聚物和/或星形预聚物-纳米粒子复合物的用途，其在防污染剂中用于临时或者持久表面精整。对于此的基本先决条件是亲水性表面性能同时有低的接触角滞后。在一方面，表面的亲水状态阻碍含蛋白质和含油脂污迹的吸附和粘附，另一方面容许洗净剂高效的润湿，结果是与疏水性表面相比，污染物更容易与基材分离。低的接触角滞后表现出洗涤液的去湿或者完全流出的特点，其进一步有效防止了污垢再沉积在新清洁的表面上。

根据本发明的星形预聚物、其衍生物和/或在根据本发明涂层剂中使用的星形预聚物和/或星形预聚物-纳米粒子复合物另外的根据本发明的用途，在于其在硬和软表面用的洗净剂和洗涤剂中，例如在公厕或者厨房部分中使用以防止或者减少沾污或者再沾污的那些，在护发剂，织物处理剂，墙壁、板壁和接缝处理剂中，在用于交通工具例如汽车、飞行器、船或者艇的处理剂(防污)中，在例如能使容器无损流空的用于容器内和外涂层的试剂中，或者在例如为了防止微生物粘附的用于涂覆生物反应器和热交换器涂层的试剂中，用作添加剂。

根据本发明的星形预聚物、其衍生物和/或在用于根据本发明的涂层剂中使用的星形预聚物和/或星形预聚物-纳米粒子复合物另外的根据本发明的用途，表现为在涂层中影响在表面上固体的生长或者结晶的用途。因为它们的封闭结构、它们的亲水状态，以及它们可被化学官能化（例如用实体）的容易性，用本发明的水凝胶层，在生物矿化过程中原则上可以调整生物学环境。通常的生物矿化步骤的一个实例可以列举的是由碳酸钙形成蚌壳，它们的形成通过特定结构化的和官

能化的亲水聚合物层控制。这里性质教导通过这些亲水聚合物化学结构的细节，来自溶液的固体生长能被促进和/或控制，或被阻止。作为技术和经济相关的生长过程，此处列举在表面上的石灰结晶。通过本发明的水凝胶层能阻止石灰的生长，任选加入适合的实体。除此处讨论的基材作用以外，由于所提及的事实，水从有覆盖层的表面脱落，由于这种简单的物理效应阻止了结晶，因此石灰沉积也被阻止。水凝胶基的防石灰涂层可具有持久或临时性。

然而，通过并入合适的实体，不仅可以阻止固体的生长，而且相反可以可控的方式诱导固体在基材上生长（如果可以，以结晶取向方式），优选具有技术有用的功能固体。该涂层，特别是实体，化学成分精确的细节，这样使得有可能全面控制固体的生长。

根据本发明的星形预聚物、其衍生物、和/或根据本发明的涂层剂中使用的星形预聚物和/或星形预聚物-纳米粒子复合物的根据本发明的另外用途，是用于制造用于生物分析目的、涂层微流体组件、或者例如用于将遗传物质引入细胞的涂层微管和毛细管体系的微阵列或者传感器中。此处，在一方面水凝胶涂层容许选择性地将生物分子结合到涂层上，如果后者例如具有作为实体键合到其的受体，另一方面，特征在于对于生物分子的非特异性键合有特别低的亲合性。因此，水凝胶涂层特别适合作为用于生物分析体系的基材的涂层底漆。

因此，本发明的主题还是包含本发明的星形预聚物的防染污剂、用于硬的和软的表面的洗净剂和洗涤剂、护发剂、织物处理剂、墙壁、板壁和接缝处理剂、用于交通工具的处理剂、用于容器、生物反应器和热交换器内外涂层的试剂。

根据本发明的星形预聚物、其衍生物、和/或在根据本发明涂层剂中使用的该星形预聚物和/或星形预聚物-纳米粒子复合物另外的根据本发明的用途，是提供表面改性的，特别是减少的摩擦特性。如果该

涂层例如施加在纺织品上，则能产生更舒适的“手感”；当施加到毛发时，例如可改进可梳理性。

使用这些化合物或者复合物减少静电电荷也是本发明的主题。在例如毛发上稳定的亲水的涂层能在长期内防止负静电效应。当然这也适用于纺织品。

根据本发明的星形预聚物、其衍生物、和/或在本发明涂层剂中使用的星形预聚物和/或星形预聚物-纳米粒子复合物另外的根据本发明的用途，在于通过在纺织品上的水凝胶涂层固定或者保留在纤维上的染料，这或者是因为水凝胶结构本身或者是因为优选通过上述实体引入的其他的功能。因此，实现了色保护效应，可例如被应用于不分类洗衣的洗涤剂中，即用其能洗涤染色和白色要洗的衣服的洗衣洗涤剂。

实施例

生产预聚物：

实施例 1:六臂三乙氧基甲硅烷基封端的聚醚(PP1):

使用的聚醚多元醇是 EO:PO 比例为 80:20 和分子量为 12,000g/mol 的 6-臂统计的聚(氧化乙烯-共-氧化丙烯)，它们通过使用山梨醇作为引发剂，阴离子开环聚合环氧乙烷和环氧丙烷制造。在反应之前，真空下 80℃加热搅拌多元醇 1 小时。

制备聚醚多元醇(3g,0.25mmol)、三亚乙基二胺(9mg,0.081mmol)和二月桂酸二丁锡(9mg,0.014mmol)在 25ml 无水甲苯中的溶液，逐滴加入(3-异氰酸根合丙基)三乙氧基硅烷(0.6ml,2.30mmol)在 10ml 无水甲苯中的溶液。在 50℃下连续搅拌溶液过夜。在真空下除去甲苯之后，用无水乙醚反复冲洗粗产物。在真空干燥之后，得到无色粘性液体的产物；它在星形预聚物聚合物臂的每个自由端上具有三乙氧基甲硅烷基。IR (膜, cm^{-1}): 3349 (m, -CO-NH-), 2868 (s, -CH₂-, -CH₃), 1719 (s, -C=O), 1456 (m, -CH₂, -CH₃), 1107 (s, -C-O-C-), 954 (m, -Si-O-)。 ¹H-NMR (苯

-d₆, ppm): 1.13 (d, 聚合物臂的-CH₃), 1.21 (t, 硅烷端基的 -CH₃), 3.47 (s, 聚合物臂的-CH₂), 3.74 (q, 硅烷端基的-CH₂)。

实施例 2: 六臂三乙氧基甲硅烷基/羟基封端的聚醚(PP2):

类似实施例 1, 制备聚醚多元醇(10g, 0.83mmol)、三亚乙基二胺(30mg, 0.27mmol)和二月桂酸二丁锡(30mg, 0.048mmol)在 50ml 无水甲苯中的溶液, 逐滴加入(3-异氰酸根合丙基)三乙氧基硅烷(0.65ml, 2.49mmol)在 15ml 无水甲苯中的溶液。在 50℃下连续搅拌溶液过夜。在真空下除去甲苯之后, 通过 IR 分析初级产品。结果显示: 在约 2270cm⁻¹ 的典型的 NCO 基团振动完全消失, 与此相关, 可见在约 3351cm⁻¹ 处的 OH 振动减弱; 这表明异氰酸酯硅烷分子经由氨基甲酸酯键成功地附着于多元醇的末端。然后用无水乙醚反复冲洗初产物。在真空干燥之后, 得到作为无色粘性液体的产物; 它在该星形预聚物的聚合物臂的自由端处, 具有统计比例为 3:3 的三乙氧基甲硅烷基和羟基。IR (膜, cm⁻¹): 3511, (m, -OH), 3351 (m, -CO-NH-), 2868 (s, -CH₂-, -CH₃), 1720 (s, -C=O), 1456 (m, -CH₂-, -CH₃), 1112 (s, -C-O-C-), 953 (m, -Si-O-)。 ¹H-NMR (苯-d₆, ppm): 1.08-1.17 (m, 聚合物臂的-CH₃ 和硅烷端基的 -CH₃), 3.47 (s, 聚合物臂的-CH₂), 3.74 (q, 硅烷端基的 -CH₂)。

实施例 3: 六臂三乙氧基甲硅烷基/羟基封端的聚醚(PP 3):

类似实施例 1, 制备聚醚多元醇(10g, 0.83mmol)、三亚乙基二胺(30mg, 0.27mmol)和二月桂酸二丁锡(30mg, 0.048mmol)在 50ml 无水甲苯中的溶液。逐滴加入(3-异氰酸根合丙基)三乙氧基甲硅烷(0.22ml, 0.84mmol)在 15ml 无水甲苯中的溶液。在 50℃下连续搅拌溶液过夜。在真空下除去甲苯之后, 用无水乙醚反复冲洗粗产物。在真空干燥之后, 得到作为无色粘性液体的产物; 它在该星形预聚物的聚合物臂的自由端处, 具有统计比例为 1:5 的三乙氧基甲硅烷基和羟基。IR (膜, cm⁻¹): 3494, (m, -OH), 3346 (w, -CO-NH-), 2868 (s, -CH₂-, -CH₃), 1722 (m, -C=O), 1456 (m, -CH₂-, -CH₃), 1112 (s, -C-O-C-), 952 (m, -Si-O-)。 ¹H-NMR (苯-d₆, ppm): 1.08-1.18 (m, 聚合物臂的-CH₃ 和硅烷端基的

-CH₃), 3.49 (s, 聚合物臂的-CH₂), 3.75 (q, 硅烷端基的-CH₂)。

类似实施例 2 和 3 制造另外的三乙氧基甲硅烷基/羟基封端的聚醚:

实施例 4:三乙氧基甲硅烷基和羟基(三乙氧基甲硅烷基:OH 比例=2:4; PP4): 无色粘性液体。 IR (膜, cm⁻¹): 3496, (m, -OH), 3351 (w, -CO-NH-), 2869 (s, -CH₂-, -CH₃), 1721 (m, -C=O), 1459 (m, -CH₂-, -CH₃), 1107 (s, -C-O-C-), 953 (m, -Si-O-)。 ¹H-NMR (苯-d₆, ppm): 1.05-1.16 (m, 聚合物臂的-CH₃和硅烷端基的-CH₃), 3.47 (s, 聚合物臂的-CH₂), 3.74 (q, 硅烷端基的-CH₂)。

实施例 5:三乙氧基甲硅烷基和羟基(三乙氧基甲硅烷基:OH 比例=5:1; PP5): 无色粘性液体。 IR (膜, cm⁻¹): 3512, (m, -OH), 3351 (w, -CO-NH-), 2867 (s, -CH₂-, -CH₃), 1715 (m, -C=O), 1457 (m, -CH₂-, -CH₃), 1116 (s, -C-O-C-), 952 (m, -Si-O-)。 ¹H-NMR (苯-d₆, ppm): 1.08-1.17 (m, 聚合物臂的-CH₃和硅烷端基的-CH₃), 3.47 (s, 聚合物臂的-CH₂), 3.74 (q, 硅烷端基的-CH₂)。

实施例 6:三乙氧基甲硅烷基和羟基(三乙氧基甲硅烷基:OH 比例=4:2; PP6): 无色粘性液体。 IR (膜, cm⁻¹): 3513, (m, -OH), 3351 (w, -CO-NH-), 2867 (s, -CH₂-, -CH₃), 1721 (m, -C=O), 1455 (m, -CH₂-, -CH₃), 1106 (s, -C-O-C-), 954 (m, -Si-O-)。 ¹H-NMR (苯-d₆, ppm): 1.05-1.16 (m, 聚合物臂的-CH₃和硅烷端基的-CH₃), 3.46 (s, 聚合物臂的-CH₂), 3.73 (q, 硅烷端基的-CH₂)。

实施例 7:六臂三乙氧基甲硅烷基/异氰酸酯封端的聚醚(PP7):

在 50℃下搅拌实施例 2 的产物(4g, 0.32mmol)、异氟尔酮二异氰酸酯(IPDI, 3.2ml, 15.1mmol)和 7ml 无水甲苯的混合物 48 小时。在真空下除去甲苯之后, 用无水乙醚反复冲洗粗产物。在真空干燥之后,

得到作为无色粘性液体的产物；在星形预聚物的聚合物臂的自由端处，其具有统计比例为 3:3 的三乙氧基甲硅烷基和异氰酸酯基团。IR (膜, cm^{-1}): 3335 (w, -CO-NH-), 2869 (s, -CH₂-, -CH₃), 2266 (s, -NCO), 1717 (s, -C=O), 1458 (m, -CH₂, -CH₃), 1111 (s, -C-O-C-), 953 (m, -Si-O-)。¹H-NMR (苯-d₆, ppm): 1.11-1.18 (m, 聚合物臂的-CH₃ 和硅烷端基的-CH₃), 3.49 (s, 聚合物臂的-CH₂), 3.75 (q, 硅烷端基的-CH₂)。

实施例 8: 六臂三乙氧基甲硅烷基/异氰酸酯封端的聚醚(PP8):

在 50℃下搅拌实施例 3 的产物(4.7g, 0.38mmol)、异氟尔酮二异氰酸酯(IPDI, 5.65ml, 26.7mmol)和 5ml 无水甲苯的混合物 48 小时。在真空下除去甲苯之后，用无水乙醚反复冲洗粗产物。在真空干燥之后，得到作为无色粘性液体的产物；在星形预聚物的聚合物臂的自由端处，其具有统计比例为 1:5 的三乙氧基甲硅烷基和异氰酸酯基团。IR (膜, cm^{-1}): 3335 (w, -CO-NH-), 2869 (s, -CH₂-, -CH₃), 2266 (s, -NCO), 1717 (s, -C=O), 1458 (m, -CH₂, -CH₃), 1112 (s, -C-O-C-), 952 (m, -Si-O-)。¹H-NMR (苯-d₆, ppm): 1.11-1.18 (m, -聚合物臂的 CH₃ 和硅烷端基的-CH₃), 3.48 (s, 聚合物臂的-CH₂), 3.75 (q, 硅烷端基的-CH₂)。

类似实施例 7 和 8 制造其他三乙氧基甲硅烷基/异氰酸酯封端的聚醚:

实施例 9: 三乙氧基甲硅烷基和异氰酸酯基(三乙氧基甲硅烷基:NCO 比例=2:4; PP9): 无色粘性液体。IR (膜, cm^{-1}): 3335 (w, -CO-NH-), 2869 (s, -CH₂-, -CH₃), 2265 (s, -NCO), 1718 (s, -C=O), 1460 (m, -CH₂, -CH₃), 1112 (s, -C-O-C-), 952 (m, -Si-O-)。¹H-NMR (苯-d₆, ppm): 1.11-1.17 (m, 聚合物臂的-CH₃ 和硅烷端基的-CH₃), 3.48 (s, 聚合物臂的-CH₂), 3.75 (q, 硅烷端基的-CH₂)。

实施例 10: 三乙氧基甲硅烷基和异氰酸酯基(三乙氧基甲硅烷基:NCO 比例=5:1; PP10): 无色粘性液体。IR (膜, cm^{-1}): 3342 (w,

-CO-NH-), 2869 (s, -CH₂-, -CH₃), 2265 (s, -NCO), 1719 (s, -C=O), 1460 (m, -CH₂-, -CH₃), 1114 (s, -C-O-C-), 954 (m, -Si-O-). ¹H-NMR (苯-d₆, ppm): 1.09-1.17 (m, 聚合物臂的-CH₃ 和硅烷端基的-CH₃), 3.48 (s, 聚合物臂的-CH₂), 3.75 (q, 硅烷端基的-CH₂).

实施例 11: 三乙氧基甲硅烷基和异氰酸酯基(三乙氧基甲硅烷基:NCO 比例=4:2; PP11): 无色粘性液体。IR (膜, cm⁻¹): 3340 (w, -CO-NH-), 2869 (s, -CH₂-, -CH₃), 2265 (s, -NCO), 1719 (s, -C=O), 1459 (m, -CH₂-, -CH₃), 1109 (s, -C-O-C-), 953 (m, -Si-O-). ¹H-NMR (苯-d₆, ppm): 1.12-1.17 (m, 聚合物臂的-CH₃ 和硅烷端基的-CH₃), 3.49 (s, 聚合物臂的-CH₂), 3.75 (q, 硅烷端基的-CH₂).

制造水凝胶涂层:

实施例 12:

小玻璃板和硅晶片(Si[100])用作基材。在涂覆之前, 该基材于 60 °C下在浓氨水、过氧化氢(25-wt%)和水以 1:1:5 的体积比的混合物中储存 1 小时, 然后用水清洗若干次。干燥之后, 它们用于涂覆。

为涂覆, 将预聚物(PP7 和 PP8)溶解在水中(pH=2.5, 用盐酸调整)。在 5 分钟之后, 使用旋涂机(4000rpm, 40 秒)将该预聚物施加在清洁的基材上。该涂覆的基材在室温下、相对湿度大约 50%的大气中储存 24 小时, 然后用于进一步研究。

实施例 13:

类似文献(J. Groll et al., Biomacromolecules 2005, 6, 956-962), 直接在如实施例 12 中清洁的基材上制造包括六臂异氰酸酯封端的聚醚预聚物(PP12, 比较预聚物)的水凝胶涂层。为涂覆, 预聚物(PP2 和 PP7)溶解在水中(pH=1.0, 用盐酸调整)。在 5 分钟之后, 使用旋涂机(2500rpm, 40 秒)将该预聚物施加在清洁的基材上。该涂覆的基材在室温(RT)下、相对湿度大约 50%的大气中储存 24 小时, 然后用于进一步研究。

研究水凝胶涂层:

实施例 14:水凝胶涂层的稳定性研究:

在实施例 13 中制造的水凝胶涂层 PP12(比较预聚物)、PP2 和 PP7 储存在水中,在特定时间间隔之后取出,以评价涂层的脱离特性。在大约 2 天之后,发现涂层 PP12 完全从表面脱离,而涂层 PP2 和 PP7 仍然没有变化。结果同样被椭圆层厚度测量所证实。

实施例 15: 荧光显微镜研究蛋白质在水凝胶表面上的吸附:

如实施例 12 所述在硅片上使用预聚物 PP7 制造水凝胶涂层。类似文献(J. Groll et al., Biomacromolecules 2005, 6, 956-962),实施蛋白质吸附实验。涂有水凝胶的基材的一半通过浸涂用聚苯乙烯(百分之二的聚苯乙烯的甲苯溶液,以 10mm/min 的速度)涂覆。然后,样品在链菌抗生物素蛋白/罗丹明红结合物(5 μ g/ml)在 PBS 缓冲液(pH=7.4)的溶液中培养 20 分钟。在用 PBS 缓冲液和脱盐水彻底冲洗之后,使用荧光显微术研究样品。结果显示:水凝胶涂层是拒蛋白质的,荧光标记蛋白质仅吸附在用聚苯乙烯处理的表面上,但是没有吸附在基材涂覆水凝胶的一侧上。

实施例 16: 质谱研究蛋白质在水凝胶表面上的吸收:

如实施例 12 所述在硅片上使用预聚物 PP7 和 PP8 制造水凝胶涂层,类似文献 (J. Groll et al., Biomacromolecules 2005, 6, 956-962),实施蛋白质吸附实验。该样品在溶菌酶或者胰岛素(1mg/ml)在 0.1M 碳酸盐缓冲液(pH 8.3)的溶液中于 37 $^{\circ}$ C 下培养 1 小时。在用缓冲液和脱盐水彻底冲洗之后,用为此目的装备的表面敏感的 MALDI-ToF 质谱仪研究样品。在清洁的硅片上测量的参考光谱中容易识别溶菌酶或者胰岛素制剂的特征峰。结果显示:在根据本发明的水凝胶表面上,没有检测出溶菌酶或者胰岛素制剂的吸收。

实施例 17: 具有生物素-链菌抗生物素蛋白体系的条形区域的阵列

如实施例 12 所述在硅片上使用预聚物 PP7 制造水凝胶涂层。根据 Groll et al., Langmuir 2005, 21, 3076, 制造和活化长方形聚二甲基硅氧烷模具, 其具有约 15×15 毫米的面积, 用生物素酰氨基己酸 N-羟基丁二酰亚胺酯(分子探针)在纯二甲基甲酰胺(1mg/ml)中的溶液润湿规则排列的带状隆起($5\mu\text{m}$ 宽、 $2\mu\text{m}$ 高、平均间距 $10\mu\text{m}$), 然后干燥。由此得到的模具与上述的水凝胶涂层接触 5 分钟。在除去模具之后, 用水彻底洗涤这样得到的表面, 除去未结合的酯, 在过滤的氩气流中干燥。因此得到具有固定化生物素的条形区域的表面。用这种方式制造的生物素表面用荧光标记的链菌抗生物素蛋白(链菌抗生物素蛋白/若丹明红色结合物, 分子探针, $5\mu\text{g/ml}$, 在 PBS 缓冲液($\text{pH}=7.4$)中)溶液培养 20 分钟。随后用 PBS 缓冲液和水再洗涤, 在氩气流中干燥, 通过荧光显微法研究。结果显示出具有黑暗背景的发红光条。由此可见: 在表面上选择性地形成了生物素-链菌抗生物素蛋白复合物, 在一方面证实在水凝胶表面上成功地空间分辨固载生物素, 另一方面证实了未功能化的水凝胶表面的蛋白质排斥特性, 因为在无生物素带中没有观察到荧光标记的链菌抗生物素蛋白。

实施例 18: 通过喷涂法制造的涂层在水中的稳定性

根据本发明的预聚物(PP1, 3.1wt%)、水(1.6wt%)和乙酸(1.6wt%)在乙醇中的混合物在室温下搅拌 2 天。然后, 混合物用水稀释十倍, 喷涂在清洁的瓷砖表面上。干燥之后(约 10 分钟), 得到亲水的(水接触角 40°)同时拒水的(在倾角约 10° 时, 水滴迅速流掉)涂层。然后, 涂覆的瓷砖浸于水中评价随着时间推移的变化。在一个星期之后, 按照从表面水流掉的特性, 没有观察到变化, 这暗示在注明的条件下涂层是稳定的。

实施例 19: 使用喷涂法制造的涂层的水接触角和滞后

根据本发明的预聚物(PP1, 3.0wt%)、TEOS(6.0wt%)、水(1.5wt%)和乙酸(1.5wt%)在乙醇中的混合物在室温下搅拌 2 天。然后, 用水稀释两倍, 喷涂在清洁的玻璃表面上。在用水冲洗之后, 得到涂层, 使用

吊片式天平确定水接触角为 39° (前进)和 34° (后退)。因此,水接触角滞后 5° 。

实施例 20: 作为添加剂掺入洗净剂中

根据本发明的预聚物(PP1, 3.1wt%)、水(1.6wt%)和乙酸(1.6wt%)在乙醇中的混合物在室温下搅拌 2 天。然后用可商业获得的液体沐浴清洁剂稀释十倍,喷涂在瓷砖和玻璃表面上。在用软布擦拭之后,用水清洗表面。因此得到涂层,其特性十分类似实施例 18 中涂层的特性。

具有相同特性和效果的涂层,同样能从根据本发明的预聚物中直接制造,例如如下所述。根据本发明预聚物的溶液(PP1, 0.3wt%)是可商业获得的液体浴池清洁剂,在室温下搅拌两天。然后,喷涂在瓷砖和玻璃表面上。在用软布擦去之后,用水清洗表面。因此得到的涂层的性质类似上面描述的涂层。

实施例 21: 在玻璃上制造涂层:

预聚物(PP1 和 PP2, 各自 1.0wt%)、TEOS(2wt%)、水(0.5wt%)和乙酸(0.5wt%)在乙醇中的混合物在室温下搅拌 2 天。然后,或者立刻施加在清洁的玻璃表面(以 10mm/min 的速度浸涂)上,或者在添加二甲基苄胺(DMBA, 上述的混合物的 0.1wt%)之后施加。通过吊片式天平,按照 DIN EN 14370,测定由此得到的涂层的水接触角和它们的滞后值。结果显示于以下表中:

涂层	$\theta_{\text{前进}} (^\circ)$	$\theta_{\text{后退}} (^\circ)$	滞后
PP2	40.1	38.7	1.4
PP2 和 DMBA	42.0	39.2	2.8
PP1	44.7	41.1	3.6
PP1 和 DMBA	46.6	41.8	4.8

如上所指出,使用吊片式天平(电脑控制的接触角仪器, Lemke &

Partner (雷克和帕特勒), Kaarst (卡尔斯特), 用“接触角”评价软件, 版本 3.60)确定动态的接触角。在使用铂标准 (Krüss) 测量之前, 要确定为此使用的二次蒸馏水的实际的表面张力。然后测量涂覆的基材 (20mm 宽, 1 毫米厚), 在 90 分钟时间内恒速缓慢使 0.5cm 浸入水中并随后从水中拉出。在这种情况下产生的力, 结合以及基材的几何形态、水的表面张力和抽拉速率得到前进和后退接触角的值。

实施例 22: 在瓷砖上制造涂层

预聚物(PP1, 1.0wt%)、TEOS(2.0 wt%)、水(0.5 wt%)和乙酸(0.5 wt%) 在乙醇中的混合物在室温下搅拌 2 天。然后, 混合物用水稀释十倍, 喷涂在清洁的瓷砖表面上。干燥(约 10 分钟)之后, 得到亲水(水接触角 40°)同时脱水(低的滞后)的涂层。由于这些独特的特性, 该涂层呈现容易清洁的效果, 它们使用标准的 IKW 道碴沾污试验 (IKW-Ballastschmutztest) (文献: SÖFW-Journal, 1998, 124, 1029) 证明。因为水滴从该表面迅速流掉, 所以能有效阻止在其上的石灰沉积; 这随后于类似实际条件下的试验证实。

具有类似的特性和效果但是不添加 TEOS 的涂层, 也能由上述的混合物制造。为此, 预聚物(PP1, 1.0 wt%)、水(0.5 wt%)和乙酸(0.5 wt%) 在乙醇中的混合物在室温下搅拌 2 天。然后, 混合物用水稀释十倍, 喷涂在清洁的瓷砖表面上。干燥(约 10 分钟)之后, 得到性质类似上述涂层的涂层。

实施例 23: 在玻璃上的易清洁效果

在玻璃表面上根据实施例 22 制造的 PP1 涂层, 用根据 SÖFW-Journal 1998, 124, 1029 提成的 IKW 道碴污物 (IKW-Ballastschmutz) 涂覆, 在室温下干燥过夜; 未经处理的玻璃表面作为参照。干燥之后, 用流水洗涤表面。在相同洗涤条件下, 显而易见在 PP1 涂层上的 IKW 道碴污物被完全除去, 而在无涂层的玻璃表面上残留下白色油腻层。在涂层上更容易的清洗效果进一步被 Edding®

试验证实：使用 Edding®防水标记写在上述的涂层和参照物上。干燥之后，在流水下洗涤表面。在仅仅很短的时间(小于 1 分钟)之后，在 PP1 涂层上的 Edding®标记完全被除去，而在无涂层的玻璃表面上甚至在更长的时间(多于 10 分钟)之后也保持不变。

实施例 24：在瓷砖上的易清洁效果

在瓷砖表面上根据实施例 23 制造的涂层用根据 SÖFW-Journal 1998, 124, 1029 提出的 IKW 道碴污物涂覆，在室温下干燥过夜；未经处理的瓷砖表面作为参照。干燥之后，用流水洗涤表面。在相同洗涤条件下，显而易见在该涂层上的 IKW 道碴污物被完全除去，而在无涂层的瓷砖表面上残留下白色油腻层。

实施例 25：防石灰效果

在瓷砖表面上根据实施例 23 制造的涂层安装在略微倾斜(约 30°)的试验装置上。自来水连续并逐滴地施加在瓷砖表面上；未经处理的瓷砖表面作为参照。由于接触角滞后小，水滴从涂层迅速流掉几乎没有形状变化，而在未经处理的瓷砖表面上它们留下很长的水痕迹。在一个星期之后，明确显而易见的：石灰沉积在未经处理的表面上，而没有沉积在处理过的表面上。