



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102216395 B

(45) 授权公告日 2013. 12. 11

(21) 申请号 200980146336. 6

C08L 101/02 (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 08. 25

C08F 8/14 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C08F 8/32 (2006. 01)

61/100, 394 2008. 09. 26 US

C08L 33/06 (2006. 01)

C08L 33/24 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 05. 19

(56) 对比文件

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/054845 2009. 08. 25

US 2008/075960 A1, 2008. 03. 27,

US 5958116 A, 1999. 09. 28,

US 5569732 A, 1996. 10. 29,

(87) PCT申请的公布数据

W02010/036465 EN 2010. 04. 01

W0 97/03135 A1, 1997. 01. 30,

CN 1615350 A, 2005. 05. 11,

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

审查员 章园园

(72) 发明人 小约翰·J·斯特夫科

杰里米·M·亚伍德

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 张爽 樊卫民

(51) Int. Cl.

C08L 101/08 (2006. 01)

C08L 101/10 (2006. 01)

C09D 5/16 (2006. 01)

权利要求书3页 说明书22页

(54) 发明名称

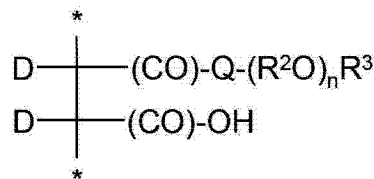
抗微生物和防污聚合物材料

(57) 摘要

本发明提供了一种聚合物材料、制备所述聚合物材料的方法、包含所述聚合物材料的制品, 以及包含所述聚合物材料的组合物。所述聚合物材料具有多个不同的侧基, 所述侧基包括: 含有 -COOH 基团或其盐的第一侧基、含有聚(环氧烷)基团的第二侧基、含有含硅基团的第三侧基, 和含有季铵基的第四侧基。所述聚合物材料可用于例如提供可防污、抗微生物或兼具这两种功能的涂层。

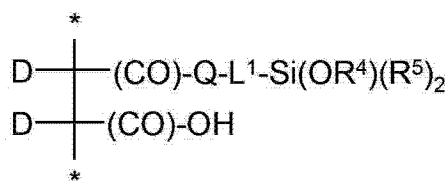
1. 一种聚合物,其包含:

(a) 至少一种式 (I) 或其盐的二价单元;



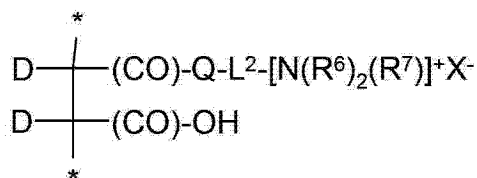
(I)

(b) 至少一种式 (II) 或其盐的二价单元;以及



(II)

(c) 至少一种式 (III) 或其盐的二价单元;



(III)

其中,

每个 D 独立地为氢或烷基;

每个 Q 独立地为氧或 $-\text{NR}^1-$, 其中 R^1 选自氢、烷基、芳基或芳烷基;

每个 R^2 独立地为亚烷基;

R^3 为烷基;

R^4 为氢、烷基或硅氧烷的一部分;

每个 R^5 独立地为羟基、烷基、全氟烷基、芳基、芳烷基、烷氧基或硅氧烷的一部分;

每个 R^6 独立地为烷基、芳基或芳烷基;

R^7 为烷基;

L^1 为第一连接基团,该第一连接基团包含亚烷基或杂亚烷基;

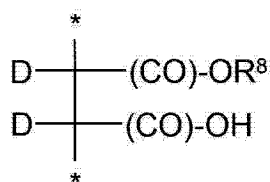
L^2 为第二连接基团,该第二连接基团包含亚烷基或杂亚烷基;

n 为大于 1 的整数;并且

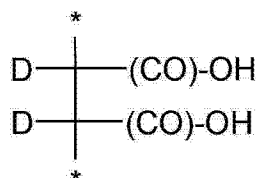
X^- 为阴离子。

2. 根据权利要求 1 所述的聚合物,其中所述聚合物进一步包含:

(d) 至少一种式 (IVa)、式 (IVb) 或它们的盐的二价单元



(IVa)



(IVb)

其中,

R^8 为烷基。

3. 根据权利要求 2 所述的聚合物, 其中 R^8 为具有 1 至 10 个碳原子的烷基。

4. 根据权利要求 1 所述的聚合物, 其中 R^6 为具有 1 至 3 个碳原子的烷基, 和 R^7 为具有 10 至 20 个碳原子的烷基。

5. 一种制备聚合物的方法, 所述方法包括:

提供包含具有多个酸酐基团的共聚物聚合物前体的溶液;

通过使至少一个所述酸酐基团与聚(环氧烷)反应而形成含有聚(环氧烷)的侧基, 其中所述聚(环氧烷)具有选自伯胺基、仲胺基或羟基的单一亲核基团;

通过使至少一个所述酸酐基团与硅烷反应而形成含硅的侧基, 其中所述硅烷具有选自伯胺基、仲胺基或羟基的第一官能团, 以及为含硅基团的第二官能团; 和

通过使至少一个所述酸酐基团反应而形成含叔胺基的侧基, 其中所述胺具有选自伯胺基、仲胺基或羟基的第一官能团, 以及为叔胺基的第二官能团;

用烷化剂对所述含叔胺基的侧基进行烷基化, 以形成含季铵基的侧基,

其中所述含聚(环氧烷)的侧基由式 $-(\text{CO})-\text{Q}-(\text{R}^2\text{O})_n\text{R}^3$ 表示, 其中

Q 为氧或 $-\text{NR}^1-$, 其中 R^1 选自氢、烷基、芳基或芳烷基;

R^2 独立地为亚烷基;

R^3 为烷基; 并且

n 为大于 1 的整数;

其中所述含硅侧基由式 $-(\text{CO})-\text{Q}-\text{L}^1-\text{Si}(\text{OR}^4)(\text{R}^5)_2$ 表示, 其中

Q 为氧或 $-\text{NR}^1-$, 其中 R^1 选自氢、烷基、芳基或芳烷基;

L^1 为第一连接基团, 该第一连接基团包含亚烷基或杂亚烷基;

R^4 独立地为氢、烷基或硅氧烷的一部分; 并且

每个 R^5 独立地为羟基、烷基、全氟烷基、芳基、芳烷基、烷氧基或硅氧烷的一部分; 和

其中所述含季铵基的侧基由式 $-(\text{CO})-\text{Q}-\text{L}^2-[\text{N}(\text{R}^6)_2(\text{R}^7)]^+\text{X}^-$ 表示, 其中

Q 为氧或 $-\text{NR}^1-$, 其中 R^1 选自氢、烷基、芳基或芳烷基;

L^2 为第二连接基团, 该第二连接基团包含亚烷基或杂亚烷基;

每个 R^6 独立地为烷基、芳基或芳烷基；

R^7 为烷基；并且

X^- 为阴离子。

6. 根据权利要求 5 所述的方法，该方法进一步包括通过使至少一个所述酸酐基团与醇反应形成含烷氧基羰基的侧基。

7. 根据权利要求 6 所述的方法，其中所述醇具有 1 至 6 个碳原子。

8. 根据权利要求 5 所述的方法，该方法进一步包括在基底上涂覆所述聚合物以形成涂层。

9. 一种制品，其包含：

基底；

邻近所述基底的涂层，所述涂层包含权利要求 1 所述的聚合物。

10. 一种制备抗微生物表面和 / 或防污表面的方法，所述方法包括：

提供基底；和

将涂层施加到所述基底的表面，所述涂层包含权利要求 1 所述的聚合物。

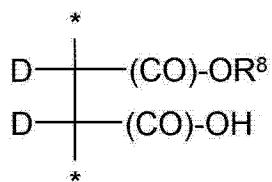
11. 一种组合物，其包含：

包含水、有机溶剂或它们的混合物的液体；

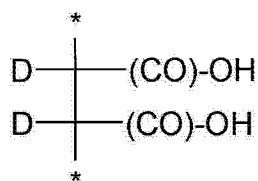
溶解在所述液体中的权利要求 1 所述的聚合物。

12. 根据权利要求 11 所述的组合物，其中所述聚合物还包含：

(d) 至少一种式 (IVa)、式 (IVb) 或它们的盐的二价单元



(IVa)



(IVb)

其中，

R^8 为烷基。

抗微生物和防污聚合物材料

技术领域

[0001] 本发明描述了具有抗微生物特性的聚合物材料以及包含这些聚合物材料的涂层。

背景技术

[0002] 几乎任何表面均可能易受细菌定植的影响。细菌可通过非特异性机制如疏水相互作用,或通过特异性机制如配体-受体相互作用附连到表面。随着细菌的生长和分裂,它们通常用基质包围自身以使得营养物质流入,并为它们提供保护以免遭对其生长发育有害的介质侵害。所述的基质(即多糖-蛋白质复合物)包括:多糖和其他物质如蛋白质、矿物质和核酸。所述的多糖-蛋白质复合物和包藏其内的细菌形成被称为生物膜的结构。在我们所处的环境中,多种微生物以生物膜的形式存在。存在于生物膜内的细菌通常远比浮游细菌或自生细菌难于杀灭。要杀灭生物膜内的细菌,可能需要更高浓度的抗微生物剂,或可能需要应用更长时间的抗微生物剂。

[0003] 在家庭、工作场所或其他公共空间内,由引起疾病的细菌导致的表面污染可对人类和经济产生显著的影响。多种疾病可能涉及细菌生物膜,例如囊胞性纤维症、军团病、龋齿、坏死性筋膜炎以及与植入的医疗装置有关的感染。在医院内,影响患者和医务人员的院内感染通常需要额外医疗,从而导致更高的医疗成本。在食品加工行业,来自被污染表面的污染物可导致食品腐败变质,并形成严重的公众健康风险。在工业和民用服务业,在制造设备、管道、过滤器和存储容器内的生物膜生长可导致产品毁坏以及昂贵的清洁工序。航海船舶和其他水下表面的污染可由生物膜的形成引起,形成的生物膜吸引生物体移居这些表面,从而导致代价高昂的清理工序。

[0004] 现已知多种抗微生物材料。可将抗微生物材料涂覆在表面上以提供抗微生物涂层。在某些情况下,随着时间的推移,通过例如扩散或提取的过程,抗微生物材料可从涂层中耗竭。在另一些情况下,抗微生物材料残留在表面上,但表面被死的微生物或其他不溶解的污染物所污染。

发明内容

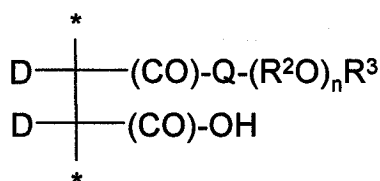
[0005] 本发明提供了一种聚合物材料,制备所述聚合物材料的方法、包含所述聚合物材料的制品以及包含所述聚合物材料的组合物。所述的聚合物材料具有多个不同的侧基,并且可用于(例如)提供涂层。这些涂层可防污、抗微生物或兼具这两种功能。

[0006] 在第一方面,本发明提供了一种包含多种侧基的聚合物材料,所述的侧基包括:(1)含有-COOH基团或其盐的第一侧基;(2)含有聚(环氧烷)(poly(alkylene oxide))基团的第二侧基;(3)具有含硅基团的第三侧基;和(4)含有季铵基的第四侧基。

[0007] 在第二方面,本发明提供了一种聚合物材料,所述的聚合物材料包含:

[0008] (a) 至少一种式(I)或其盐的二价单元;

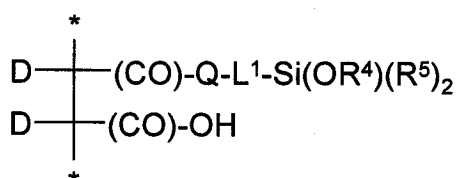
[0009]



(I)

[0010] (b) 至少一种式 (II) 或其盐的二价单元 ; 和

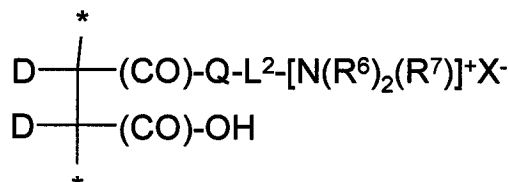
[0011]



(II)

[0012] (c) 至少一种式 (III) 或其盐的二价单元。

[0013]



(III)

[0014] 在这些式中, 每个 D 独立地为氢或烷基。每个 Q 独立地为氧或 $-\text{NR}^1-$, 其中 R^1 选自氢、烷基、芳基或芳烷基。每个 R^2 独立地为亚烷基, R^3 为烷基。基团 R^4 独立地为氢、烷基或硅氧烷的一部分。每个 R^5 独立地为羟基、烷氧基、烷基、全氟烷基、芳基、芳烷基或硅氧烷的一部分。每个 R^6 独立地为烷基、芳基或芳烷基, R^7 为烷基。基团 L^1 为含有亚烷基或杂亚烷基的第一连接基团。相似地, 基团 L^2 为含有亚烷基或杂亚烷基的第二连接基团。变量 n 为大于 1 的整数。基团 X^- 为阴离子。

[0015] 在第三方面, 本发明提供了一种制备聚合物材料的方法。所述的方法包括提供包含具有多个酸酐基团的聚合物前体的溶液。所述的方法还包括通过使至少一个酸酐基团与聚(环氧烷)反应形成含有聚(环氧烷)的侧基, 所述的聚(环氧烷)具有选自伯氨基、仲氨基或羟基的单一亲核基团。所述的方法还进一步包括通过使至少一个酸酐基团与硅烷反应形成含硅的侧基, 所述的硅烷具有选自伯氨基、仲氨基或羟基的第一官能团, 以及为含硅基团的第二官能团。该方法还进一步包括通过使至少一个酸酐基团与胺类化合物反应形成含叔氨基的侧基, 所述的胺类化合物具有选自伯氨基、仲氨基或羟基的第一官能团, 以及为叔氨基的第二官能团。然后用烷化剂对含叔氨基的侧基进行处理, 形成含季铵基的侧基。

[0016] 在第四方面, 本发明提供了一种制品。所述的制品包括基底, 以及与基底相邻的涂层。所述的涂层包含具有多个侧基的聚合物材料。所述的侧基包括: (1) 含有 $-\text{COOH}$ 基团或其盐的第一侧基; (2) 含有聚(环氧烷)基团的第二侧基; (3) 具有含硅基团的第三侧基; 和 (4) 含有季铵基的第四侧基。

[0017] 在第五方面,本发明提供了一种制备防污、抗微生物或兼具这两种功能的表面的方法。所述的方法包括提供基底以及将涂层施加到所述基底的表面。所述的涂层包含具有多个侧基的聚合物材料,所述的侧基包括:(1) 含有 $-COOH$ 基团或其盐的第一侧基;(2) 含有聚(环氧烷)基团的第二侧基;(3) 具有含硅基团的第三侧基;和(4) 含有季铵基的第四侧基。

[0018] 在第六方面,本发明提供了一种组合物。所述的组合物包含液体、以及溶解在该液体中的聚合物材料。所述的液体包括水、有机溶剂或它们的混合物。所述的聚合物材料具有多个侧基,所述的侧基包括:(1) 含有 $-COOH$ 基团或其盐的第一侧基;(2) 含有聚(环氧烷)基团的第二侧基;(3) 具有含硅基团的第三侧基;和(4) 含有季铵基的第四侧基。

具体实施方式

[0019] 本发明提供了可包含多个不同侧基的聚合物材料。本发明还提供了制备所述聚合物材料和含有所述聚合物材料的组合物的方法。另外,本发明提供了具有涂层的制品,所述的涂层包含所述的聚合物材料。所述的涂层中的聚合物材料通常为交联的。所述的涂层可防污、抗微生物或兼具这两种功能。

[0020] 本申请中的术语“一种”、“一个”和“所述的”与“至少一种/个”可互换使用,指一种或多种、一个或多个被描述的要素。

[0021] 术语“聚合物”或“聚合物的”是指为均聚物、共聚物、三元共聚物或类似物的材料。同样地,术语“使...聚合”或“聚合”是指制备均聚物、共聚物、三元共聚物或类似物的过程。

[0022] 术语“防污”是指材料抑制或延迟生物膜在表面上形成。所述的防污材料可通过抑制或减少微生物对表面的粘附而发挥作用。

[0023] 术语“抗微生物”是指材料杀灭微生物或抑制它们的生长。

[0024] 术语“硅烷”是指具有四个附接到硅原子的基团的化合物。也就是说,硅烷具有含硅基团。

[0025] 术语“烷氧基甲硅烷基”是指具有直接键合至硅原子的烷氧基的含硅基团。所述的烷氧基甲硅烷基可为(例如)式 $-Si(OR)(R^x)_2$, 其中 R 为烷基并且每个 R^x 独立地为羟基、烷氧基、烷基、全氟烷基、芳基、芳烷基或硅氧烷的一部分。

[0026] 术语“羟基甲硅烷基”是指具有直接键合至硅原子的羟基的含硅基团。所述的羟基甲硅烷基可为(例如)式 $-Si(OH)(R^x)_2$, 其中 R^x 为烷基、全氟烷基、芳基、芳烷基、烷氧基、羟基或硅氧烷的一部分。具有羟基甲硅烷基的化合物通常被称为“硅烷醇”。硅烷醇归属于硅烷。

[0027] 术语“硅氧烷”是指包含硅-氧-硅键基团的部分。任何其他合适的基团均可附接到硅原子上。此类键可由第一硅烷(如,第一含硅基团如第一烷氧基甲硅烷基或羟基甲硅烷基)与第二硅烷(如,第二含硅基团如第二烷氧基甲硅烷基或羟基甲硅烷基)的反应生成。在一些实施方式中,所述的硅氧烷为“硅氧烷网络”的一部分。硅氧烷网络是第一硅烷(即,第一含硅基团)与第二硅烷(如,第二含硅基团)以及第三硅烷(如,第三含硅基团如第三烷氧基甲硅烷基或羟基甲硅烷基)反应的产物或者第一硅烷(如,第一含硅基团)与第二硅烷(如,第二含硅基团)以及第三硅烷(如,第三含硅基团)和第四硅烷(如,第

四含硅基团例如第四烷氧基甲硅烷基或羟基甲硅烷基)反应的产物。

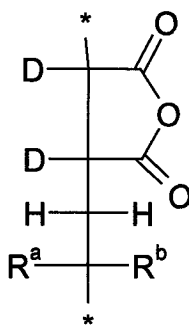
[0028] 提供的所述聚合物材料为具有多个酸酐基团的聚合物前体与多个不同亲核化合物的反应产物。所述的聚合物前体与多个不同亲核化合物的反应通常导致具有多个不同侧基的聚合物材料形成。本申请中的术语“聚合物前体”是指用作反应物以形成具有多个不同侧基的聚合物材料的聚合物材料。初始聚合物前体具有多于四个的酸酐基团。所述的具有多个侧基的聚合物材料源自聚合物前体。

[0029] 本申请中的短语“具有多个侧基的聚合物材料”、“具有多种侧基的聚合物材料”或类似的短语可互换使用,用于表示具有至少 4 种不同类型侧基的聚合物材料。所述的多个侧基包括:(1) 含有羧基或其盐的第一侧基;(2) 含有聚(环氧烷)基团的第二侧基;(3) 具有含硅基团的第三侧基;和(4) 含有季铵基的第四侧基。所述的具有多个侧基的聚合物材料可通过多种含硅基团的缩合反应进行交联。

[0030] 任何具有多个酸酐基团的聚合物前体均可用作制备具有多个侧基的聚合物材料的起始物质。虽然酸酐基团通常沿着聚合物前体的主链分布,但是酸酐基团可位于聚合物前体上的任何位置,例如位于侧基内。在多个实施例中,聚合物前体为含有第一单体和第二单体的单体混合物的反应产物;所述的第一单体同时具有烯键式不饱和基团和酸酐基团,所述的第二单体具有烯键式不饱和基团。例如,第一单体通常为马来酸酐。第二单体通常选自(例如)乙烯基醚(如甲基乙烯基醚)、烯烃(如乙烯、丙烯、异丙烯、丁烯和异丁烯)、芳基乙烯(例如苯乙烯)、丙烯腈、乙酸烯丙酯、乙酸乙烯酯、氯乙烯、(甲基)丙烯酸烷基酯(如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯和(甲基)丙烯酸丁酯)、均二苯乙烯、顺式均二苯乙烯、降冰片烯、偏二氯乙烯和 N- 乙烯基吡咯烷酮。

[0031] 一些示例性聚合物前体具有下式 (V) 的重复单元。

[0032]



(V)

[0033] 式 (V) 中每个 D 独立地为氢或烷基。适合于 D 的烷基通常具有 1 至 10 个碳原子、1 至 6 个碳原子、1 至 4 个碳原子或 1 至 3 个碳原子。在大多数实施方式中,每个 D 均为氢。每个 R^a 独立地为氢或烷基,并且每个 R^b 独立地为氢、烷基、烷氧基、芳基或芳烷基(即,芳烷基为被芳基取代的烷基)。具有式 (V) 的重复单元的这些聚合物前体可为(例如)酸酐单体,如马来酸酐(即式 (V) 中的每个 D 均为氢)与至少一种式为 H₂C = CR^aR^b 的其他单体(即第二单体)的反应产物。虽然较多或较少量的酸酐单体可包含在聚合物前体中,但聚合物前体通常为含有 10 至 90 摩尔%酸酐单体与 90 至 10 摩尔%第二单体的单体混合物的反应产物。较多或较少量的酸酐单体可包含在聚合物前体中。在一些实例中,聚合物前体可由 20 至 80 摩尔%的酸酐单体与 80 至 20 摩尔%的第二单体、25 至 75 摩尔%的酸酐单体与

75 至 25 摩尔%的第二单体、30 至 70 摩尔%的酸酐单体与 70 至 30 摩尔%的第二单体、40 至 60 摩尔%的酸酐单体与 60 至 40 摩尔%的第二单体、45 至 55 摩尔%的酸酐单体与 55 至 45 摩尔%的第二单体或约 50 摩尔%的酸酐单体与约 50 摩尔%的第二单体制备得到。

[0034] 适合于 R^a 和 R^b 的烷基通常具有 1 至 20 个碳原子、1 至 16 个碳原子、1 至 12 个碳原子、1 至 10 个碳原子、1 至 8 个碳原子、1 至 6 个碳原子或 1 至 4 个碳原子。合适的烷氧基具有式 $-OR$ ，其中 R 为具有 1 至 20 个碳原子、1 至 16 个碳原子、1 至 12 个碳原子、1 至 10 个碳原子、1 至 8 个碳原子、1 至 6 个碳原子或 1 至 4 个碳原子的烷基。合适的芳基通常为碳环，并通常具有 6 至 12 个碳原子。例如，芳基可为未取代的或被烷基进一步取代的苯基。芳烷基是指被芳基取代的烷基。大多数芳烷基具有含 1 至 10 个碳原子、1 至 6 个碳原子或 1 至 4 个碳原子，并被具有 6 至 12 个碳原子的芳基（例如苯基）取代的烷基。

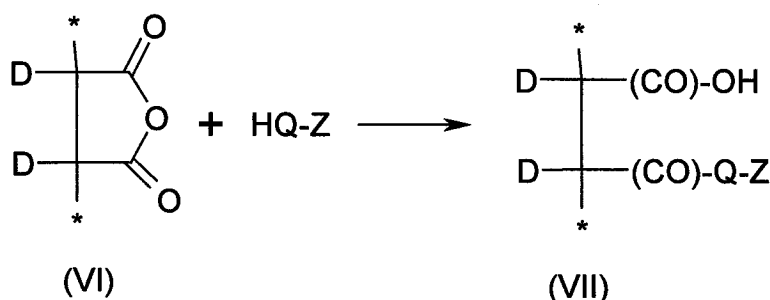
[0035] 一些具有式 (V) 的重复单元的示例性聚合物前体中， R^a 等于氢， R^b 等于烷氧基或烷基。具有式 (V)（其中 D 等于氢、 R^a 等于氢，并且 R^b 等于甲氧基）的重复单元的聚合物前体可商购获得，例如，可以商品名 GANTREZ 购自 ISP Corporation (Wayne, NJ)。这些共聚物为马来酸酐与甲基乙烯基醚的反应产物。其中 D 等于氢、 R^a 等于氢并且 R^b 等于十六烷基的聚合物前体可商购获得，例如，可以商品名 PA-18 购自 Chevron Phillips Chemical Co. (The Woodlands, TX)。这些共聚物为马来酸酐与十八烯的反应产物。

[0036] 其他具有式 (V) 的重复单元的示例性聚合物前体中， R^a 和 R^b 各自等于氢。这些聚合物前体可为马来酸酐与乙烯的反应产物，它们可以商品名 ZEMAC 从 Vertellus Specialties (Indianapolis, IN) 商购获得。其他的示例性聚合物前体中， R^a 和 R^b 各自等于烷基。 R^a 和 R^b 皆等于甲基并且 D 等于氢的聚合物前体可以商品名 ISOBAM 从 Kuraray America (Houston, TX) 商购获得。这些共聚物为马来酸酐与异丁烯的反应产物。

[0037] 其他的具有式 (V) 的重复单元的示例性聚合物前体中， R^a 等于氢并且 R^b 等于芳基。 D 等于氢、 R^a 等于氢并且 R^b 等于苯基的聚合物前体可从若干制造商（例如，Sartomer Co. (Exton, PA)）处商购获得。这些共聚物为马来酸酐与苯乙烯的反应产物。

[0038] 各种亲核化合物与具有多个酸酐基团的聚合物前体反应，形成具有多种侧基的聚合物材料。本申请中的术语“亲核化合物”是指具有至少一种选自伯氨基、仲氨基或羟基的亲核基团的化合物。亲核化合物的式为 $HQ-Z$ ，其中亲核基团可用式 $-QH$ 表示，而 Z 表示亲核化合物的其余部分（即 Z 为亲核化合物去掉亲核基团后的基团）。亲核基团 $-QH$ 可为羟基（即， Q 等于氧）、伯氨基（即， Q 等于 $-NR^1-$ ，其中 R^1 为氢）或仲氨基（即， Q 等于 $-NR^1-$ ，其中 R^1 为烷基、芳基或芳烷基）。当亲核化合物与式 (V) 的聚合物前体中的酸酐基团反应时，酸酐环被打开。以下通过示出聚合物前体的一个酸酐单元而示出了本反应，其中式 (VI) 表示反应前的酸酐基团，而式 (VII) 或其盐表示开环后的酸酐基团。式 (VI) 为式 (V) 的酸酐部分。

[0039]



[0040] 在式 (VI) 和 (VII) 中, 基团 D 为氢或烷基。基团 D 通常为氢, 而聚合物前体为包含马来酸酐的单体混合物的反应产物。

[0041] 根据反应混合物的 pH 值, 式 (VII) 的开环反应产物可具有所示的羧基 ($-\text{COOH}$) 或其盐。所述的第一侧基包含此羧基 (即, $-\text{COOH}$) 或其盐。任何合适的阳离子均可包含在所述的盐内。如果聚合物材料溶解在液体, 如水、有机溶剂或它们的混合物中, 则通常对盐的阳离子进行选择, 以便提供聚合物材料在液体中的溶解度。示例性的阳离子包括但不限于碱金属离子 (例如钠离子、钾离子或锂离子)、碱土金属离子 (例如钙离子、镁离子、锶离子或钡离子)、过渡金属离子 (例如银离子、铜离子、镍离子或锌离子)、铵离子, 以及被一个或多个烷基、一个或多个芳基、一个或多个芳烷基或者它们的组合所取代的铵离子。如果阳离子为多价, 则其可与多个羧基相连。如果阳离子为多价, 则如果需要的话可调节 (例如, 增加) 聚合物材料上侧聚 (环氧烷) 基团的长度, 以避免凝结作用。

[0042] 所述聚合物前体与各种亲核化合物的反应导致聚合物材料上各种不同侧基的形成。所述的侧基通常从聚合物材料的主链延伸出来, 但也可以从聚合物材料的侧链延伸出来 (如, 侧基可从另一个侧基延伸出来)。例如, 式 (VII) 的单元具有式为 $-(\text{CO})-\text{Q}-\text{Z}$ 的侧基, 加上为羧基 $-(\text{CO})\text{OH}$ 或羧基的盐的侧基。至少有三种不同类型的剩余基团 Z。即, 至少一些 Z 基团为含有聚 (环氧烷) 的基团、至少一些 Z 基团为含硅基团, 和至少一些 Z 基团为含季铵基的基团。

[0043] 所述的第二侧基包含聚 (环氧烷), 并且通常由式 $-(\text{CO})-\text{Q}-(\text{R}^2\text{O})_n\text{R}^3$ 表示。基团 Q 为氧或式为 $-\text{NR}^1-$ 的二价基团, 其中 R^1 选自氢、烷基、芳基或芳烷基。适合于 R^1 的烷基通常具有 1 至 20 个碳原子、1 至 10 个碳原子、1 至 6 个碳原子、1 至 4 个碳原子或 1 个碳原子。适合于 R^1 的芳基通常具有 6 至 12 个碳原子。一些示例性的芳基为苯基, 所述的苯基可为未取代的苯基或被一个或多个烷基取代的苯基。适合于 R^1 的芳烷基为烷基, 如具有 1 至 10 个碳原子、1 至 6 个碳原子或 1 至 4 个碳原子, 并被具有 6 至 12 个碳原子的芳基 (例如苯基) 取代的那些烷基。在多个实施方式中, Q 为氧或 $-\text{NH}-$ 。每个基团 R^2 为直链或支链的亚烷基。所述的亚烷基通常具有 2 至 6 个碳原子、2 至 5 个碳原子或 2 至 4 个碳原子。基团 R^2 通常为亚乙基、正亚丙基、异亚丙基或它们的混合物。基团 R^3 通常为具有 1 至 30 个碳原子、1 至 20 个碳原子、1 至 10 个碳原子、1 至 6 个碳原子或 1 至 4 个碳原子的烷基。变量 n 为大于 1 的整数。在多个实施例中, n 大于 2、大于 5、大于 10 或大于 20。

[0044] 所述的第三侧基包含含硅基团。此侧基可用于交联聚合物材料和 / 或将聚合物材料附接到基底上。含硅侧基通常由式 $-(\text{CO})-\text{Q}-\text{L}^1-\text{Si}(\text{OR}^4)(\text{R}^5)_2$ 表示。基团 Q 与上述第二侧基中的相同。基团 L^1 为含有亚烷基或杂亚烷基的第一连接基团。适合于 L^1 的亚烷基通常具有 1 至 20 个碳原子、1 至 10 个碳原子、1 至 6 个碳原子或 1 至 4 个碳原子。适合于

L^1 的杂亚烷基通常具有 1 至 20 个碳原子和 1 至 10 个杂原子、1 至 10 个碳原子和 1 至 5 个杂原子或 1 至 6 个碳原子和 1 至 3 个杂原子。多个杂亚烷基含有作为杂原子的氧基、硫基或 $-NH-$ 基。基团 L^1 可进一步包含选自亚芳基（如亚苯基）、羰基、羰氧基、羰基亚氨基、氧基、硫基、 $-NR^1-$ 或它们的组合的其他可选的基团。基团 R^4 为氢、烷基或硅氧烷的一部分。每个 R^5 独立地为羟基、烷氧基、烷基、全氟烷基、芳基、芳烷基或硅氧烷的一部分。适合于 R^4 的烷基以及适合于 R^5 的烷基、全氟烷基和烷氧基通常具有 1 至 10 个碳原子、1 至 6 个碳原子、1 至 4 个碳原子或 1 至 3 个碳原子。适合于 R^5 的芳基通常具有 6 至 12 个碳原子，例如苯基。适合于 R^5 的芳烷基通常具有含 1 至 10 个碳原子、1 至 6 个碳原子或 1 至 4 个碳原子，并被具有 6 至 12 个碳原子的芳基（例如苯基）取代的烷基。

[0045] 当含硅侧基交联后， R^4 或 R^4 和 R^5 可成为硅氧烷的一部分。即， R^4 和 R^5 可包含至少一种其他含硅部分，并且所述的硅氧烷通常包含多个硅-氧-硅键。第一含硅基团，如第一烷氧基甲硅烷基或羟基甲硅烷基，与第二含硅基团，如第二烷氧基甲硅烷基或羟基甲硅烷基交联形成硅氧烷。通常，所得的硅氧烷进一步与第三含硅基团或与第三和第四含硅基团反应形成硅氧烷。所述的第三或第四含硅基团可独立地为烷氧基甲硅烷基或羟基甲硅烷基。

[0046] 所述的第四侧基包含含季铵基的基团。至少在一些实施例中，此侧基可赋予最终的聚合物材料抗微生物特性。含季铵基的基团通常由式 $-(CO)-Q-L^2-[N(R^6)_2(R^7)]^+X^-$ 表示。如同对于第二侧基的描述，每个 Q 独立地为氧或 $-NR^1-$ ，其中 R^1 选自氢、烷基、芳基或芳烷基。基团 L^2 为含有亚烷基或杂亚烷基的第二连接基团。基团 L^2 可进一步包含选自亚芳基（如亚苯基）、羰基、羰氧基、羰基亚氨基、氧基、硫基、 $-NR^1-$ 或它们的组合的其他可选的基团。每个 R^6 独立地为烷基、芳基或芳烷基。适合于 R^6 的烷基通常具有 1 至 20 个碳原子、1 至 10 个碳原子、1 至 6 个碳原子、1 至 4 个碳原子、1 至 3 个碳原子或 1 个碳原子。适合于 R^6 的芳基通常具有 6 至 12 个碳原子。一些示例性的芳基为苯基，该苯基可为未取代的苯基或被一个或多个烷基取代的苯基。适合于 R^6 的芳烷基为被具有 6 至 12 个碳原子的芳基（例如苯基）取代的烷基，如具有 1 至 10 个碳原子、1 至 6 个碳原子或 1 至 4 个碳原子的烷基。基团 R^7 为通常具有至少 6 个碳原子、至少 8 个碳原子或至少 10 个碳原子，并可为直链或支链的烷基。适合于 R^7 的烷基通常具有最多 30 个碳原子、最多 24 个碳原子、最多 20 个碳原子或最多 18 个碳原子。例如， R^7 烷基可具有 6 至 30 个碳原子、8 至 30 个碳原子、10 至 30 个碳原子、10 至 24 个碳原子或 10 至 20 个碳原子。基团 X^- 为阴离子。虽然为简单起见，在式中将阴离子示为具有等于 1 的电荷，但是阴离子可为多价并可与多个含季铵基的基团相连。合适的阴离子包括但不限于卤离子、羧酸根、硫酸根、磷酸根、硝酸根等等。如果阴离子为多价，则如果需要的话可调节（例如，增加）侧聚（环氧烷）基团的长度，以避免凝结作用。

[0047] 在一些实施例中，所述的聚合物材料还包含额外的含有烷氧羰基的第五侧基。烷氧羰基通常由式 $-(CO)OR^8$ 表示，其中基团 R^8 为烷基。所述烷基通常具有 1 至 10 个碳原子、1 至 6 个碳原子、1 至 4 个碳原子或 1 至 3 个碳原子。

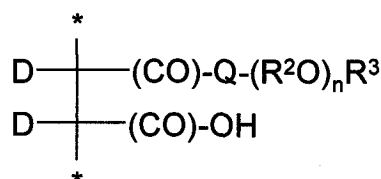
[0048] 在具有多种侧基的聚合物材料中，羧基或其盐的摩尔量通常至少等于含有聚（环氧烷）基团的第二侧基的摩尔量加上含有含硅基团的第三侧基的摩尔量再加上含有含季铵基基团的第四侧基的摩尔量。换句话说，通常每摩尔聚（环氧烷）基团、每摩尔含硅基团、

以及每摩尔含季铵基基团均对应一摩尔的羧基或其盐。

[0049] 在交联前或交联后,所述的具有多种侧基的聚合物材料包含:

[0050] (a) 至少一种式 (I) 或其盐的二价单元;

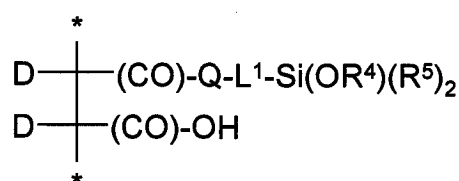
[0051]



(I)

[0052] (b) 至少一种式 (II) 或其盐的二价单元;和

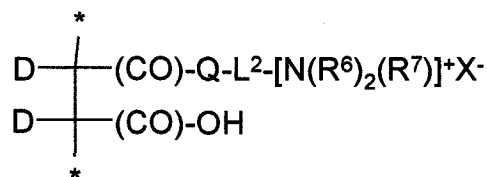
[0053]



(II)

[0054] (c) 至少一种式 (III) 或其盐的二价单元。

[0055]

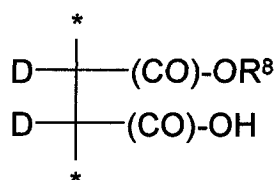


(III)

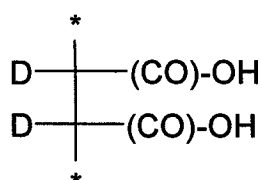
[0056] 在这些式中,每个 D 独立地为氢或烷基。每个 Q 独立地为氧或 $-\text{NR}^1-$, 其中 R^1 选自氢、烷基、芳基或芳烷基。每个 R^2 独立地为亚烷基, R^3 为烷基。基团 R^4 独立地为氢、烷基或硅氧烷的一部分。每个 R^5 独立地为烷基、羟基、烷氧基、全氟烷基、芳基、芳烷基或硅氧烷的一部分。每个 R^6 独立地为烷基、芳基或芳烷基, R^7 为烷基。基团 L^1 为含有亚烷基或杂亚烷基的第一连接基团。相似地,基团 L^2 为含有亚烷基或杂亚烷基的第二连接基团。基团 L^1 和 L^2 可各自独立地进一步包含选自亚芳基(如亚苯基)、羰基、羰氧基、羰基亚氨基、氧基、硫基、 $-\text{NR}^1-$ 或它们的组合的其他可选基团。变量 n 为大于 1 的整数。基团 X^- 为阴离子。可使用任何合适的阴离子,例如卤离子、羧酸根、硫酸根、磷酸根、硝酸根,等等。当阴离子为多价时,其通常与不止一个阴离子基团相连。

[0057] 在多个实施例中,具有式 (I)、(II) 和 (III) 或其盐的单元的聚合物材料还包含至少一种式 (IVa) 的二价基团、至少一种式 (IVb) 的二价基团或它们的混合物。

[0058]



(IVa)



(IVb)

[0059] 基团 R^8 为烷基。合适的烷基通常具有 1 至 10 个碳原子、1 至 6 个碳原子、1 至 4 个碳原子或 1 至 3 个碳原子。

[0060] 所述的聚合物材料通常通过具有多个酸酐基团的聚合物前体与至少三种不同的亲核化合物逐步反应而进行制备。含有叔氨基的侧基可用烷化剂进行处理以形成季铵基。聚合物前体与各种亲核剂的反应以及随后与烷化剂的反应通常在有机溶剂中发生。首先，将具有多个酸酐基团的聚合物前体溶解在非质子溶剂中。通常使用非质子溶剂，因为与质子溶剂相比，此类溶剂不与聚合物前体或聚合物材料中间体的酸酐基团发生反应。可使用能够溶解聚合物前体或聚合物材料中间体的任何合适的非质子溶剂。合适的非质子溶剂通常为偶极非质子溶剂，包括但不限于二甲基甲酰胺 (DMF)、二甲基亚砜 (DMSO)、1,3-二氧戊环、四氢呋喃 (THF)、丙酮、甲基乙基酮、乙腈、乙酸乙酯或它们的混合物。可采用任何合适的溶于非质子溶剂的聚合物前体浓度。在多个实施例中，溶于非质子溶剂的聚合物前体浓度按总溶液重量计为至少 5 重量%、至少 10 重量%、至少 15 重量%或至少 20 重量%。

[0061] 本申请中的短语“聚合物材料中间体”用来表示在形成具有多种侧基的聚合物材料的过程中制得的反应中间体。所述的中间体通常具有未反应的酸酐基团，并缺少下列侧基的至少一种：(1) 含有聚(环氧烷)基团的侧基；(2) 含有含硅基团的侧基；或(3) 含有季铵基的侧基。然而，聚合物材料中间体具有这些基团的至少一种，以及侧羧基或其盐。

[0062] 虽然与各种亲核化合物的反应顺序可在一定程度上变化，但是通常对此顺序进行选择以使得依次的反应产物(聚合物材料中间体或最终聚合物材料)在溶剂体系中保持可溶状态。在多个实施例中，聚合物前体首先与聚(环氧烷)反应，然后与硅烷反应，最后与叔胺反应并随后用烷化剂进行处理。在各种形成聚合物材料的反应过程中，随着越来越多的羧基形成，溶剂的极性通常会增大。

[0063] 通常与聚合物前体反应的第一个亲核化合物为具有单一亲核基团的聚(环氧烷)。所述单一亲核基团可为伯氨基、仲氨基或羟基。亲核基团通常为聚(环氧烷)的第一端基，而第二端基为烷基。烷基端基可促进聚(环氧烷)在非质子溶剂中的溶解。合适的聚(环氧烷)通常由式 (VIII) 表示。

[0064] $\text{HQ}-(\text{R}^2\text{O})_n-\text{R}^3$

[0065] (VIII)

[0066] 在式 (VIII) 中, R^2 为直链或支链亚烷基。合适的亚烷基 R^2 通常具有 2 至 6 个碳原子、2 至 5 个碳原子或 2 至 4 个碳原子。在多个实施例中, R^2 为亚乙基、正亚丙基、异亚丙基或它们的混合物。基团 R^3 为烷基, 并且通常具有 1 至 30 个碳原子、1 至 20 个碳原子、1 至 10 个碳原子、1 至 6 个碳原子或 1 至 4 个碳原子。变量 n 为大于 1 的整数。在多个实施例中, n 大于 2、大于 5、大于 10 或大于 20。基团 Q 为氧或 $-NR^1-$, 其中 R^1 为氢、烷基、芳基或芳烷基。

[0067] 可采用具有任何合适分子量的式 (VIII) 的聚(环氧烷)。在多个实施例中, 聚(环氧烷)的重均分子量为至少 200g/mol、至少 500g/mol、至少 1000g/mol 或至少 2000g/mol。该平均分子量通常可最多至 10,000g/mol、最多至 8000g/mol、最多至 6000g/mol 或最多至 4000g/mol。例如, 平均分子量可在 200 至 10,000g/mol 范围内、200 至 6000g/mol 范围内、200 至 4000g/mol 范围内、500 至 4000g/mol 范围内、1000 至 4000g/mol 范围内、500 至 200g/mol 范围内或 500 至 1000g/mol 范围内。

[0068] 式 (VIII) 的聚(环氧烷)通常为聚(环氧乙烷)、聚(环氧丙烷)或聚(环氧乙烷)/聚(环氧丙烷)共聚物。在多个实施例中, 亲核端基为伯氨基。伯氨基与酸酐基团的反应往往快于仲氨基或羟基。一些示例性聚(环氧烷)为具有单个伯氨基端基的聚(环氧乙烷)。合适的聚(环氧烷)可以商品名 JEFFAMINE 从 Huntsman(The Woodlands, TX) 商购获得。

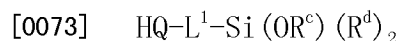
[0069] 具有单一亲核基团的聚(环氧烷)与聚合物前体的反应通常在与用于溶解聚合物前体相同的非质子溶剂中发生。优选地, 该反应的产物可溶于所述的非质子溶剂。如果不溶, 则通常调节溶剂组成以使得反应物和产物(即, 聚合物材料中间体)皆可溶。此反应通常在室温或接近室温的温度下发生。

[0070] 通常加入足量的聚(环氧烷), 以便与聚合物前体中酸酐基团总量的最多 25 摩尔%反应。本申请中, 聚合物前体中酸酐基团的总量是指初始聚合物前体在与任何亲核化合物反应前其中的酸酐基团的量。在一些实施例中, 加入一定量的聚(环氧烷), 以便与酸酐基团总量的最多 20 摩尔%、最多 15 摩尔%或最多 10 摩尔%反应。通常, 聚合物前体中酸酐基团总量的至少 1 摩尔%、至少 2 摩尔%、至少 3 摩尔%或至少 5 摩尔%与聚(环氧烷)发生反应。例如, 可加入足量的聚(环氧烷), 以便与聚合物前体中酸酐基团的 1 至 25 摩尔%、5 至 25 摩尔%、5 至 20 摩尔%或 5 至 15 摩尔%反应。

[0071] 虽然反应顺序可在一定程度上变化, 但是与聚合物前体或聚合物材料中间体反应的第二个亲核化合物通常为硅烷。合适的硅烷具有亲核基团以及含硅基团。即, 合适的硅烷具有选自伯氨基、仲氨基或羟基的第一官能团, 以及为含硅基团的第二官能团。所述的含硅基团通常为由式 $-\text{Si}(\text{OR}^c)(\text{R}^d)_2$ 表示的烷氧基甲硅烷基。基团 R^c 通常为烷基, 而 R^d 为烷基、全氟烷基、芳基、芳烷基或烷氧基。适合于 R^c 的烷基以及适合于 R^d 的烷基、全氟烷基和烷氧基通常具有 1 至 10 个碳原子、1 至 6 个碳原子、1 至 4 个碳原子或 1 至 3 个碳原子。适合于 R^d 的芳基通常具有 6 至 12 个碳原子。适合于 R^d 的芳烷基通常具有含 1 至 10 个碳原子、1 至 6 个碳原子或 1 至 4 个碳原子, 并被具有 6 至 12 个碳原子的芳基, 如苯基取代的烷基。

[0072] 可与聚合物前体或聚合物材料中间体的酸酐基团反应的合适的硅烷化合物通常

由式 (IX) 表示。



[0074] (IX)

[0075] 在式 (IX) 中,基团 Q 为氧或 $\text{-NR}^1\text{-}$,其中 R^1 为氢、烷基、芳基或芳烷基。基团 R^c 和 R^d 与上述定义的相同。硅烷的水解速率通常随着 R^c 中碳原子数的减少而增大。水解速率可影响形成交联的难易程度,以及将聚合物材料附接到基底上的难易程度。基团 L^1 为通常包含亚烷基或杂亚烷基的第一连接基团。合适的亚烷基通常具有 1 至 20 个碳原子、1 至 10 个碳原子、1 至 6 个碳原子或 1 至 4 个碳原子。所述的杂亚烷基通常具有 1 至 20 个碳原子和 1 至 10 个杂原子、1 至 10 个碳原子和 1 至 5 个杂原子或 1 至 6 个碳原子和 1 至 3 个杂原子。合适的杂亚烷基含有作为杂原子的氧基、硫基或 -NH- 基。基团 L^1 可进一步包含选自亚芳基(如亚苯基)、羰基、羰氧基、羰基亚氨基、氧基、硫基、 $\text{-NR}^1\text{-}$ 或它们的组合的其他可选的基团。

[0076] 在一些实施例中,硅烷具有伯氨基(即, -QH 为 -NH_2), R^c 为具有 1 至 6 个碳原子、1 至 4 个碳原子或 1 至 3 个碳原子的烷基,每个 R^d 为具有 1 至 10 个碳原子、1 至 6 个碳原子、1 至 4 个碳原子或 1 至 3 个碳原子的烷氧基,而 L^1 为具有 1 至 10 个碳原子、1 至 6 个碳原子或 1 至 4 个碳原子的亚烷基。

[0077] 式 (IX) 的示例性硅烷包括但不限于氨基丙基三甲氧基硅烷、氨基丙基三乙氧基硅烷、氨基丙基三丙氧基硅烷、氨基丙基三异丙氧基硅烷、氨基丙基三丁氧基硅烷、氨基丙基二甲基甲氧基硅烷和氨基丙基甲基二乙氧基硅烷。

[0078] 硅烷的含硅基团(如,烷氧基甲硅烷基)可用于交联聚合物材料和/或将聚合物材料附接到基底上。如果含硅侧基的数量太少,那么与基底的粘合力 and / 或耐久性可能会不足。另一方面,如果含硅侧基的数量太多,那么聚合物材料在溶剂中就可能发生胶化。即,聚合物材料在溶液中可能不稳定。

[0079] 通常加入足量的硅烷,以便与在聚合物前体中总酸酐基团的最多 30 摩尔%反应。该量是基于初始聚合物前体在与任何亲核化合物反应之前其中的可用酸酐的总摩尔数。在一些实施例中,加入足量的硅烷以便与聚合物前体中最多 25 摩尔%、最多 20 摩尔%、最多 15 摩尔%或最多 10 摩尔%的酸酐基团反应。通常加入足量的硅烷以便与至少 1 摩尔%、至少 2 摩尔%、至少 3 摩尔%或至少 5 摩尔%的酸酐基团反应。例如,可加入足量的硅烷,以便与初始聚合物前体中 1 至 30 摩尔%、2 至 25 摩尔%、3 至 20 摩尔%、1 至 15 摩尔%或 1 至 10 摩尔%的酸酐基团反应。

[0080] 硅烷与聚合物前体(或聚合物材料中间体)的酸酐基团的反应通常在室温或接近室温的温度下发生。反应通常在与用于溶解聚合物前体的非质子溶剂中发生或使聚合物前体与聚(环氧烷)反应。如果硅烷或硅烷与聚合物前体或聚合物材料中间体的反应产物不溶于所述的非质子溶剂,则通常改变溶剂组成以保持溶解性。例如,可加入另一种具有更大偶极距的非质子溶剂。即,可加入极性较大的非质子溶剂,用于使包含未反应和已反应(如,已开环)酸酐基团的聚合物材料中间体保持溶解。因为已反应的酸酐基团均具有羧基或其盐,所以聚合物材料中间体的极性往往大于初始聚合物前体。

[0081] 虽然反应顺序可在一定程度上变化,但是与聚合物前体或聚合物材料中间体反应的第三个亲核化合物通常为含叔氨基的化合物。含叔氨基的化合物通常具有为亲核基团的

第一官能团以及为叔氨基的第二官能团。所述的亲核基团选自伯氨基、仲氨基或羟基。所述的含叔氨基的基团通常由式 $-N(R^6)_2$ 表示, 其中每个 R^6 独立地为烷基、芳基或芳烷基。合适的 R^6 烷基通常具有 1 至 20 个碳原子、1 至 16 个碳原子、1 至 12 个碳原子、1 至 8 个碳原子、1 至 6 个碳原子、1 至 4 个碳原子、1 至 3 个碳原子或 1 个碳原子。合适的 R^6 芳基通常为碳环形, 并具有 6 至 12 个碳原子。芳基通常为可被烷基进一步取代的苯基。合适的 R^6 芳烷基具有含 1 至 10 个碳原子、1 至 6 个碳原子或 1 至 4 个碳原子, 并被具有 6 至 12 个碳原子的芳基(例如苯基)取代的烷基。在多个实施例中, 式 $-N(R^6)_2$ 的叔氨基为每个烷基具有 1 至 6 个碳原子、1 至 4 个碳原子、1 至 3 个碳原子或 1 个碳原子的二烷基氨基。

[0082] 含叔氨基的化合物通常由式 (X) 表示。

[0083] $HQ-L^2-N(R^6)_2$

[0084] (X)

[0085] 在式 (X) 中, Q 和 R^6 与前述定义相同。基团 L^2 为通常含有亚烷基或杂亚烷基的第二连接基团。合适的亚烷基通常具有 1 至 20 个碳原子、1 至 10 个碳原子、1 至 6 个碳原子, 或 1 至 4 个碳原子。合适的杂亚烷基通常具有 1 至 20 个碳原子和 1 至 10 个杂原子或 1 至 10 个碳原子和 1 至 5 个杂原子。合适的杂亚烷基含有作为杂原子的氧基、硫基或 $-NH-$ 基。基团 L^2 可进一步包含选自亚芳基、羰基、羧基、羰基亚氨基、氧基、硫基、 $-NR^1-$ 或它们的组合的其他可选的基团。在多个式 (X) 的实施例中, 式 $-N(R^6)_2$ 的氨基为每个烷基具有 1 至 6 个碳原子、1 至 4 个碳原子、1 至 3 个碳原子或 1 个碳原子的二烷基氨基。

[0086] 在一些实施例中, 含叔氨基的化合物包括但不限于 N, N-二甲基氨基丙胺 (N, N-dimethylaminopropylamine)、N, N-二甲基氨基乙胺 (N, N-dimethylaminoethylamine)、N, N-二甲基氨基乙醇 (N, N-dimethylaminoethanol)、N, N-二甲基氨基丙醇 (N, N-dimethylaminopropanol)、N, N-二丁基氨基乙醇 (N, N-dibutylethanolamine)、以及 N, N-二乙基氨基乙醇 (N, N-diethylaminoethanol)、N, N-二乙基氨基丙胺 (N, N-diethylaminopropylamine)、N, N-二丙基氨基乙醇 (N, Ndipropylaminoethanol)、N, N-二甲基氨基丁胺 (N, Ndimethylaminobutylamine)。

[0087] 通常加入足量的所述含叔氨基的化合物以便与初始存在于聚合物前体中的最多 75 摩尔%的酸酐基团反应。在一些实施例中, 加入足量的所述含叔氨基的化合物以便与聚合物前体中存在的总酸酐基团的最多 70 摩尔%、最多 60 摩尔%、最多 50 摩尔%或最多 40 摩尔%反应。通常, 在聚合物前体中存在的总酸酐基团的至少 5 摩尔%、至少 10 摩尔%、至少 20 摩尔%、至少 25 摩尔%或至少 30 摩尔%与含叔氨基的化合物发生反应。通常加入足量的所述含叔氨基的化合物以便与聚合物前体中存在的总酸酐基团的 5 至 75 摩尔%、5 至 60 摩尔%、10 至 60 摩尔%、20 至 60 摩尔%、20 至 50 摩尔%、30 至 50 摩尔%或 40 至 50 摩尔%反应。含叔氨基的化合物与酸酐基团的反应通常在室温或接近室温的温度下发生。

[0088] 在多个实施例中, 可加入足量的聚(环氧烷)以便与聚合物前体中酸酐基团总数的 1 至 25 摩尔%反应, 可加入足量的硅烷以便与聚合物前体中酸酐基团总数的 1 至 30 摩尔%反应, 并可加入足量的叔胺以便与聚合物前体中酸酐基团总数的 5 至 75 摩尔%反应。对于一些例子, 可加入足量的聚(环氧烷)以便与聚合物前体中酸酐基团总数的 5 至 20 重量%反应, 可加入足量的硅烷以便与聚合物前体中酸酐基团总数的 5 至 30 摩尔%反应, 并可加入足量的叔胺以便与聚合物前体中酸酐基团总数的 20 至 60 摩尔%反应; 在其他例子

中,可加入足量的聚(环氧烷)以便与聚合物前体中酸酐基团总数的 10 至 20 重量%反应,可加入足量的硅烷以便与聚合物前体中酸酐基团总数的 5 至 20 重量%反应,并可加入足量的叔胺以便与聚合物前体中酸酐基团总数的 40 至 50 摩尔%反应。任何剩余的酸酐基团通常与醇或水发生反应。通常,聚合物前体中存在的酸酐基团总数的 1 至 20 摩尔%、5 至 15 摩尔%或 5 至 10 摩尔%与水、醇或与这两者发生反应。

[0089] 聚(环氧烷)、硅烷和含叔氨基的化合物的总量通常足够与初始聚合物前体中存在的酸酐基团总量的不大于 95 摩尔%、不大于 90 摩尔%、不大于 85 摩尔%或不大于 80 摩尔%发生反应。过量的酸酐基团可有助于驱使与各种亲核化合物的反应完成。具有多个侧基的最终聚合物材料不大可能被过量的、未反应的亲核化合物污染。另外,至少一些酸酐基团可与水发生反应,这些水可能作为杂质存在于任何反应物中,如果反应条件未排除大气水分,则也可能来自大气环境。

[0090] 在与含叔氨基的材料反应之前,通常需要调节(例如增大)反应混合物中溶剂的极性。如果不进行调节,则反应产物可能会从溶液中沉淀出来。添加极性更大的有机溶剂可用于增大聚合物材料中间体的溶解度、增大最终聚合物材料的溶解度或同时发挥这两种作用。虽然可使用任何合适的极性有机溶剂,但加入的极性有机溶剂通常为质子溶剂。例如,极性有机溶剂可为醇或包括醇在内的质子溶剂的混合物。例如,极性有机溶剂可为质子溶剂(例如醇)和非质子溶剂的混合物。如果加入质子溶剂,则通常选择与酸酐基团的反应性较含叔氨基的化合物为低的质子溶剂。

[0091] 在多个实施例中,在加入含叔氨基的化合物之前加入的极性有机溶剂为醇。在一些实施例中,合适的醇包括式为 R-OH 的那些醇,其中 R 为烷基。合适的烷基醇通常具有 1 至 10 个碳原子、1 至 6 个碳原子、1 至 4 个碳原子或 1 至 3 个碳原子。通常对加入的醇进行选择以使其与酸酐基团的反应性较含叔氨基的化合物为低。

[0092] 通过酸酐基团与含叔氨基的化合物的反应形成的含叔氨基的侧基可被转化为含季铵基的侧基。烷化剂与含叔氨基的侧基反应,形成含季铵基的侧基。合适的烷化剂通常为卤代烷。烷基通常为直链的,但也可支链的、环状的或它们的组合。卤代烷通常具有至少 6 个碳原子。在一些实施例中,卤代烷具有至少 8 个碳原子、至少 10 个碳原子、至少 12 个碳原子或至少 16 个碳原子。卤代烷通常具有最多 30 个碳原子、最多 24 个碳原子或最多 20 个碳原子。一些烷化剂为具有 6 至 30 个碳原子、8 至 30 个碳原子、10 至 30 个碳原子、10 至 24 个碳原子或 10 至 20 个碳原子的卤代烷。

[0093] 可加入足量的烷化剂,以便与最多 100 摩尔%的含叔氨基的侧基反应。要将过量的、未反应的烷化剂对聚合物材料的污染最小化,则烷化剂的摩尔量通常稍小于含叔氨基的侧基的总摩尔量。例如,可选择烷化剂的量,使其与最多 98 摩尔%、最多 95 摩尔%、最多 90 摩尔%或最多 85 摩尔%的含叔氨基的侧基反应。

[0094] 含叔氨基的侧基与烷化剂的反应通常在高于 100°C 的温度下,于加压容器中进行。例如,所述的温度可在 105°C 至 135°C 范围内,或在 110°C 至 130°C 范围内。反应条件通常保持至少 4 小时、至少 8 小时、至少 12 小时、至少 16 小时或至少 20 小时。

[0095] 在一些期望形成具有抗微生物特性的聚合物材料的实施例中,含季铵基的侧基通常由式 $-N(R^6)_2R^7$ 表示,其中 R^6 为具有 1 至 3 个碳原子的烷基,而 R^7 为具有 10 至 20 个碳原子的烷基。

[0096] 任何不与聚(环氧烷)、硅烷或含叔氨基的化合物反应的酸酐基团往往会与任何醇溶剂或其他有机质子溶剂(其与含叔氨基的化合物一起加入)反应。醇与酸酐的反应往往会导致用式 $-(CO)-OR^8$ 表示的含烷氧羰基的基团形成,其中 R^8 为烷基。在一些实施例中, R^8 为具有 1 至 10 个碳原子、1 至 6 个碳原子或 1 至 4 个碳原子的烷基。

[0097] 如果在与各种亲核化合物反应的过程中加入的极性溶剂不是质子溶剂(例如醇),则在加入全部亲核化合物后可能有酸酐基团剩余。即,通常选择各种亲核化合物所反应的摩尔量,使其小于聚合物前体中酸酐基团的摩尔量。这些酸酐基团通常在可能存在的任何水的作用下水解,形成羧基或其盐。一些条件下,甚至大气中的水也可引起任何剩余的酸酐基团水解。水解导致具有两个相邻羧基的基团形成,如式(IVb)所示。

[0098] 通常,初始聚合物前体中的全部酸酐基团与聚(环氧烷)、硅烷、含叔氨基的化合物、醇或任何残余水发生反应。即,具有多种侧基的聚合物材料通常不具有未反应的酸酐基团。

[0099] 在一些实施例中,所得的具有多种侧基的聚合物材料可以组合物(例如溶液)的形式提供。更具体地讲,可提供以下组合物:其包含(a)液体,以及(b)溶解于该液体中的具有多个侧基的聚合物材料。多种侧基包括:(1)含有 $-COOH$ 基团或其盐的第一侧基;(2)含有聚(环氧烷)基团的第二侧基;(3)具有含硅基团的第三侧基;和(4)含有季铵基的第四侧基。任何能够溶解具有多种侧基的聚合物材料的液体均可用于所述组合物中。所述的液体可为水、有机溶剂或它们的混合物。

[0100] 所述的组合物可含有溶解在液体中的最多 60 重量%的具有多种侧基的聚合物材料。一些溶液含有按组合物总重量计最多 55 重量%、最多 50 重量%、最多 45 重量%、最多 40 重量%、最多 35 重量%、最多 30 重量%、最多 25 重量%或最多 20 重量%的具有多种侧基的聚合物材料。所述的组合物通常包含按组合物总重量计至少 1 重量%、至少 2 重量%、至少 5 重量%或至少 10 重量%的具有多种侧基的聚合物材料。例如,所述的组合物可含有按组合物总重量计 1 至 60 重量%、1 至 50 重量%、1 至 40 重量%、1 至 30 重量%、1 至 20 重量%或 1 至 10 重量%的具有多种侧基的聚合物材料。

[0101] 所述组合物中的液体通常包含至少一些有机溶剂。有机溶剂通常包括有机质子溶剂,例如具有 1 至 10 个碳原子、1 至 6 个碳原子或 1 至 4 个碳原子的醇。醇通常由式 $R-OH$ 表示(其中 R 为烷基),并且可为(例如)与加入反应混合物中用于制备具有多种侧基的聚合物材料的醇相同的醇。即,醇可为与加入以促进含叔氨基的化合物与酸酐基团反应的醇相同的醇。在多个实施例中,醇为具有 1 至 4 个碳原子的烷基醇。

[0102] 在一些组合物中,液体的绝大部分为醇。如果用于合成具有多种侧基的聚合物材料的非质子溶剂的沸点低于醇的沸点,那么非质子溶剂可采用蒸馏之类的工艺去除。在其他组合物中,液体为醇和非质子溶剂的混合物。所述的醇和非质子溶剂通常包括在合成聚合物材料的过程中所采用的那些醇和非质子溶剂。虽然醇的量和非质子溶剂的量之比可为任何比例,但是通常对该比例进行选择以使得聚合物材料可溶于溶剂混合物中。非质子溶剂和醇的重量比通常在 50 : 50 至 5 : 95 的范围内。即,按组合物中溶剂的总重量计,溶剂通常含有 5 至 50 重量%的非质子溶剂以及 50 至 95 重量%的醇。

[0103] 在其他组合物中,具有多种侧基的聚合物材料溶解于有机溶剂和水的混合物中。有机溶剂通常包括有机质子溶剂,如醇。有机溶剂和水可采用任何比例;然而,通常对该比

例进行选择以使得聚合物材料可溶于溶剂混合物中。另外,通常对该比例进行选择以使得水和有机溶剂可混溶。例如,具有多种侧基的聚合物材料可溶解于含至少 90 重量%、至少 95 重量%或至少 98 重量%的水的液体中。通常,在制备聚合物材料后加入水,并将可能存在的沸点低于水的任何有机溶剂脱除。

[0104] 各种组合物在例如醇(例如式为 R-OH 的醇,其中 R 为具有 1 至 10 个碳原子、1 至 6 个碳原子或 1 至 4 个碳原子的烷基)的有机溶剂中可较长时间保持稳定。本申请中的术语“稳定性”是指:含有约 2.5 至 50 重量%固体的组合物在至少 1 周、至少 2 周、至少 1 个月、至少 2 个月、至少 6 个月或至少 1 年的时间内保持可流动性。即,聚合物材料保持在溶液中,不发生交联、不形成凝胶或沉淀。

[0105] 具有多种侧基的聚合物材料还可以基底上涂层的形式提供。要制备涂层组合物,通常将具有多种侧基的聚合物材料溶解于液体中,所述的液体包括水、有机溶剂或它们的混合物。如果未适当调整溶剂以匹配聚合物材料的极性,则聚合物材料可能从溶液中沉淀出来并过早发生交联。一旦聚合物材料发生交联,就难以将其溶解并作为涂料使用。

[0106] 通常,将包含具有多种侧基的聚合物材料和液体的涂料组合物涂覆到基底表面。上述以溶液形式存在的任何组合物均可用于形成涂层。可使用任何已知的方法将组合物涂覆到基底表面。在多个实施例中,采用例如印刷、刷涂、喷涂、辊涂、摊涂、浸涂或类似方法将所述组合物涂覆到基底表面。

[0107] 可用的基底包括(例如)非硅质陶瓷材料、硅质材料(如玻璃和硅质陶瓷材料)、金属、金属氧化物、天然和人造石材、织造织物和非织造织物,以及为热塑性聚合物或热固性聚合物的聚合物材料。示例性的聚合物材料包括但不限于聚(甲基)丙烯酸酯、聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚苯乙烯共聚物(例如苯乙烯/丙烯腈共聚物)、聚酯(例如聚对苯二甲酸乙二醇酯)、硅氧烷,以及聚氨酯。

[0108] 将组合物涂覆到基底表面后,通过干燥或蒸发去除组合物中的溶剂。干燥可在惰性气氛下或空气中、并在任何合适的温度下进行。随着溶剂去除,所述的聚合物材料往往会通过含硅侧基发生交联。在交联之前,含硅基团通常由式 $-\text{Si}(\text{OR}^e)(\text{R}^d)_2$ 表示,其中 R^e 为烷基,而 R^d 各自独立地为烷氧基、烷基、全氟烷基、芳基或芳烷基。在存在一些水的情况下,任何烷氧基均可转化为羟基。交联反应随后涉及式为 $-\text{Si}(\text{OR}^e)(\text{R}^f)_2$ 的两个含硅基团的反应,其中 R^e 为氢或烷基,而 R^f 为羟基、烷氧基、烷基、全氟烷基、芳基或芳烷基。即,含硅基团为烷氧基甲硅烷基或羟基甲硅烷基。

[0109] 聚合物 $-\text{Si}(\text{OR}^e)(\text{R}^f)_2$ + 聚合物 $-\text{Si}(\text{OR}^e)(\text{R}^f)_2 \rightarrow$ 聚合物 $-\text{Si}(\text{R}^f)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^f)_2-$ 聚合物

[0110] 交联可发生在位于相同或不同聚合物链上的侧基之间。当 R^f 为羟基或烷氧基时,交联聚合物材料的 $-\text{Si}(\text{R}^f)_2$ 基团可进一步交联。这些交联反应往往在聚合物材料涂覆到基底上之后发生。随着涂层变干,含硅基团互相接触以形成交联或硅氧烷的可能性增加。交联反应通常在高于室温的温度下进行。例如,交联(即,固化)温度通常为至少 80°C、至少 90°C 或至少 100°C。通常可通过加入质子源(例如酸或水)来降低固化温度。可将水加入涂料组合物,或在固化时将水以蒸气形式加入。

[0111] 在一些实施例中,要增加涂层对基底的粘合力,则应选择含有羟基或能够与含硅侧基或其他侧基反应的其他基团的基底表面。任何具有能水解基团的含硅基团均可与基底

表面上的羟基发生反应。例如,任何未反应的烷氧基甲硅烷基或羟基甲硅烷基均可能与基底上的羟基发生反应。与基底表面上的羟基发生反应导致基底和具有多种侧基的聚合物材料之间形成共价键。即,通过含硅侧基,基底附接到具有多种侧基的聚合物材料上。下式示出了该反应,其中 $-OR^e$ 基团发生反应。

[0112] 聚合物 $-Si(OR^e)(R^f)_2 + HO-$ 基底 $\rightarrow$ 聚合物 $-Si(R^f)_2-O-$ 基底 $+HOR^e$

[0113] 具有羟基的基底表面可为无机材料、有机材料,或两者的组合。基底可为单层具有羟基的材料,或基底可包括多个层且其外表面具有羟基。

[0114] 具有可与聚合物材料的含硅基团发生反应的羟基的示例性无机材料包括玻璃、陶瓷或金属氧化物。无机材料通常为硅质材料。无机材料可单独使用,或可与聚合物粘合剂结合使用。可与聚合物材料的含硅基团反应的示例性有机材料包括具有羟基的其他聚合物,例如聚乙烯醇、聚氨酯、以及聚(甲基)丙烯酸酯的羟基取代酯。

[0115] 通常不具有羟基的聚合物材料可通过在含氧的大气环境中进行电晕处理而生成此类基团。例如,聚乙烯可通过在存在氧气的情况下进行电晕处理而生成羟基。或者,可通过采用溶解在氨水中的钠或通过溶解在四氢呋喃或其他适当溶剂中的环烷酸钠对全氟化的聚合物进行处理。此处理对表面进行脱氟,并引入羟基和羧基。

[0116] 在一些实施例中,基底具有包括支承层和外层的多个层,其中外层含有分散在有机基质中的硅质材料。例如,硅质材料可为分散在聚合物粘合剂中的胶态二氧化硅。可包含偶联剂,以促进硅质材料分散于有机粘合剂中。偶联剂通常具有可与硅质材料反应的一个官能团,以及增大对支承层粘合力的另一个官能团。例如,可使用硅烷偶联剂将胶态二氧化硅分散于聚合物粘合剂中。在一个具体的实例中,偶联剂可为硅烷,此硅烷包含用于将偶联剂附接至胶态二氧化硅的可水解基团以及可与支承层的酸性基团相互作用的碱性氨基。所述的偶联剂可进一步包含羟基,除胶态二氧化硅外,其还可用于与聚合物材料的含硅侧基反应。

[0117] 含有硅质材料(分散在具有任选的偶联剂的聚合物粘合剂中)的底漆层可用于增加涂层对具有低表面能的基底的粘合力。例如,在涂覆包含具有多种侧基的聚合物材料的涂层组合物之前,通常用底漆处理氟化聚合物或聚烯烃表面以形成底漆层。此底漆层通常含有硅质材料,该材料位于具有任选的偶联剂的聚合物粘合剂中。

[0118] 在涂覆包含具有多种侧基的聚合物材料的组合物之前,通常对基底进行清洁。涂覆之前的清洁操作可去除表面的污染物。清洁技术取决于基底的类型,并包括但不限于用溶剂,例如丙酮和乙醇进行洗涤。

[0119] 包含具有多种侧基的聚合物基团的涂层可用于提供旨在阻止微生物粘附的表面。即,所述的涂层可提供防污的表面。聚合物材料中含聚(环氧烷)的侧基往往有利于形成对微生物具有低粘附性的表面。另外,含聚(环氧烷)的侧基往往会增大涂层的润滑性以及吸水性。

[0120] 聚(环氧烷)侧基往往使所得的聚合物材料具有亲水性。通常,与更为疏水的聚合物材料相比,更为亲水的聚合物材料往往具有更好的防污特性。增加聚(环氧烷)基团的数量、增加聚(环氧烷)基团的长度或增加聚(环氧烷)基团与季铵基团的摩尔比往往会提高聚合物材料的防污特性。通常,对于良好的防污特性而言,聚(环氧烷)基团的重均分子量为至少 500g/mol 或至少 1000g/mol。

[0121] 另外,所述的涂层可杀灭附着的微生物。聚合物材料中含季铵基的侧基往往有利于形成抗微生物表面,特别是当季铵基团由式 $-N(R^6)_2R^7$ 表示时,其中 R^7 为具有至少 6 个碳原子的烷基,例如具有至少 6 个碳原子的直链烷基。通常 R^7 具有 6 至 30 个碳原子、10 至 20 个碳原子或 12 至 20 个碳原子。一些季铵基团可具有 R^6 烷基,该烷基具有 1 至 6 个碳原子、1 至 4 个碳原子、1 至 3 个碳原子或 1 个碳原子。例如,季铵基团可具有含 1 至 3 个碳原子的 R^6 烷基和含 10 至 20 个碳原子的 R^7 烷基。与本领域已知的多种含季铵基的聚合物组合物不同,该抗微生物剂不会随时间推移通过提取或扩散之类机制从聚合物材料中去除。即,随时间推移涂层通常仍保持抗微生物性。

[0122] 另外,因为涂层通常通过聚合物材料的含硅侧基发生交联,所以往往是经久耐用。通过形成共价键,涂层可粘合到基底上。所述的共价键通过基底表面上的羟基与涂层内聚合物材料的含硅侧基反应形成。另外,因为涂层内的聚合物材料通常已交联,所以聚合物材料通常不能被典型溶剂,如用来冲洗涂层表面的那些溶剂溶解。

[0123] 将抗微生物方面与防污特性结合起来可使涂层与仅具抗微生物(例如,通过季铵)功能的涂层相比保持更长时间的活性。这可归因于一些防污涂层的“自清洁”能力,其中“自清洁”能力可阻止微生物与有机分子的粘附,否则这种粘附可能损害需要的表面化学性能。

[0124] 所述的涂层通常为透明的,因而可涂覆到基底上而不改变基底的外观。即,可将各种基底表面制备为具有防污性、抗微生物性或兼具这两种性能,而不改变基底的外观。

[0125] 实例

[0126] 这些实例仅仅是为了进行示意性的说明,并非旨在限制所附权利要求书的范围。除非另外指明,否则在实例和说明书其他部分中的所有份数、百分比、比率及类似术语均是按重量计。除非另外指明,否则所用的溶剂和其他试剂均购自 Sigma-Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI)。

[0127] 材料术语表

[0128]

名称	说明
GANTREZ AN-119	甲基乙烯基醚和马来酸酐的共聚物的商品名，从 International Specialty Products (Wayne, NJ)商购获得
JEFFAMINE M-2070	具有单个末端氨基并且重均分子量为约 2000g/mol 的聚(环氧乙烷)胺的商品名，可从 Huntsman Corporation (The Woodlands, TX)商购获得
二氧戊环	1,3-二氧戊环，购自 Lancaster Chemical
APTES	氨丙基三乙氧基硅烷 (Aminopropyltriethoxysilane)，购自 Sigma-Aldrich (Milwaukee, WI)
DMAPrA	N,N-二甲基氨基丙胺 (N,N-dimethylaminopropyl)，购自 Sigma-Aldrich (Milwaukee, WI)
C ₁₂ Br	溴十二烷 (Dodecylbromine)，购自 Sigma-Aldrich (Milwaukee, WI)
DMEA	二甲基乙醇胺 (Dimethylethanolamine)，购自 Sigma-Aldrich (Milwaukee, WI)
DBEA	N,N-二丁基乙醇胺 (N,N-dibutylethanolamine)，购自 Sigma-Aldrich (Milwaukee, WI)
异丁烯/马来酸酐共聚物	聚合物前体，购自 Sigma-Aldrich (Milwaukee, WI)
DMF	二甲基甲酰胺，购自 Sigma-Aldrich (Milwaukee, WI)
NALCO 1030	Nalco Company (Naperville, IL)为二氧化硅颗粒在水中的胶态分散体所取的商品名。分散体中 SiO ₂ 的浓度为 30 重量%，而 SiO ₂ 颗粒的平均粒度为 11 至 16 纳米。
DBPrA	N,N-二丁氨基丙胺 (N,N-dibutylaminopropylamine)，购自 Sigma-Aldrich (Milwaukee, WI)

[0129] 实例 1

[0130] 将 GANTREZ AN-119(1 克)溶解于 1,3-二氧戊环(4 克)中。将 JEFFAMINE M-2070(1 克)的 1,3-二氧戊环(2 克)溶液加入 GANTREZAN-119 溶液。搅拌所得的深红色溶液 10 分钟。加入 APTES(0.1 克)的二氧戊环(1 克)溶液。继续搅拌 5 分钟。迅速加入甲醇(5 克)，紧接着加入 DMAPrA(0.55 克)的甲醇(5 克)溶液。将此溶液搅拌 1 小时。然后加入 C₁₂Br(0.7 克)。将此反应溶液(呈淡粉色)装入耐压瓶，随后置于 125℃的油浴中加热 20 小时。随着溶液温度上升，其呈现浑浊的外观，然后颜色变暗并开始变得透明(浑浊消失)。加热过夜后，混合物变为蓝色。冷却至室温，随后用额外的甲醇将溶液进一步稀释至 5 重量%的固体含量。甲醇溶液在一个多周内保持稳定。

[0131] 实例 2

[0132] 将 GANTREZ AN-119(1 克)溶解于 1,3-二氧戊环(5 克)中。将 JEFFAMINE M-2070(1 克)的二氧戊环(2 克)溶液加入 GANTREZAN-119 溶液，同时快速搅拌。将此溶液搅拌 15 分钟。加入 APTES(0.1 克)的二氧戊环(1 克)溶液。继续搅拌 15 分钟。然后，迅速加入 DMEA(0.48 克)的甲醇(5 克)溶液。搅拌混合物 2 小时，然后加入 C₁₂Br(0.7 克)。将此混合物转移至耐压瓶，随后置于 110℃的油浴中加热 20 小时。混合物为深蓝色。冷却后，用甲

醇将混合物稀释至 5 重量%的固体含量。

[0133] 实例 3

[0134] 将 GANTREZ AN-119(1 克) 溶解于 1,3-二氧戊环(4 克) 中。将 JEFFAMINE M-2070(1 克) 的二氧戊环(2 克) 溶液加入 GANTREZAN-119 溶液, 同时快速搅拌。将此溶液搅拌 10 分钟。混合物变为深红色。加入 APTES(0.1 克) 的二氧戊环(1 克) 溶液。继续搅拌 5 分钟。迅速加入甲醇(5 克), 紧接着加入 DBPrA(1 克) 的甲醇(5 克) 溶液。搅拌此混合物 1 小时, 然后加入 $C_{12}Br$ (0.7 克)。将混合物转移至耐压瓶, 随后置于 125℃ 的油浴中加热 20 小时。加热约 30 分钟后, 混合物颜色有所加深并呈青绿色。加热满 20 小时后, 混合物变为深蓝色。加入甲醇, 将混合物稀释至 5 重量%的固体含量。

[0135] 实例 4

[0136] 将 GANTREZ AN-119(1 克) 溶解于 1,3-二氧戊环(4 克) 中。将 JEFFAMINE M-2070(1 克) 的二氧戊环(2 克) 溶液加入 GANTREZAN-119 溶液, 同时快速搅拌。将此溶液搅拌 10 分钟。混合物变为深红色。加入 APTES(0.1 克) 的二氧戊环(1 克) 溶液。继续搅拌 5 分钟。迅速加入 DBEA(0.95 克) 的甲醇(5 克) 溶液。搅拌此混合物 2 小时, 然后加入 $C_{12}Br$ (0.7 克)。将此混合物转移至耐压瓶, 随后置于 125℃ 的油浴中加热 20 小时。冷却后, 通过加入甲醇将反应混合物稀释至 5 重量%的固体含量。混合物呈淡黄色。

[0137] 比较例 1

[0138] 将 GANTREZ AN-119(1 克) 溶解于 1,3-二氧戊环(4 克) 中。将 JEFFAMINE M-2070(1 克) 的二氧戊环(1 克) 溶液加入 GANTREZAN-119 溶液, 同时快速搅拌。将此溶液搅拌 10 分钟。混合物变为深红色。加入 APTES(0.1 克) 的二氧戊环(1 克) 溶液。继续搅拌 5 分钟。迅速加入 DMAPrA(0.55 克) 的甲醇(5 克) 溶液。加入甲醇, 将溶液稀释至 5 重量%的固体含量。混合物呈浅桃红色, 并随时间推移而褪色。

[0139] 比较例 2

[0140] 将 GANTREZ AN-119(1 克) 溶解于 1,3-二氧戊环(4 克) 中。将 JEFFAMINE M-2070(1 克) 的二氧戊环(2 克) 溶液加入 GANTREZAN-119 溶液, 同时快速搅拌。将此溶液搅拌 10 分钟。混合物变为深红色。加入 APTES(0.1 克) 的二氧戊环(1 克) 溶液。继续搅拌 5 分钟。迅速加入 DMEA(0.48 克) 的甲醇(5 克) 溶液。将此混合物在该浓度下搅拌 24 小时, 然后通过加入甲醇将其稀释至 5 重量%的固体含量。

[0141] 实例 5

[0142] 将异丁烯 / 马来酸酐共聚物(1 克) 溶解于 DMF(3 克) 中。将 JEFFAMINE M-2070(1 克) 的二氧戊环(2 克) 溶液加入共聚物溶液, 同时快速搅拌。将此溶液搅拌 15 分钟。加入 APTES(0.1 克) 的二氧戊环(1 克) 溶液。继续搅拌 10 分钟。加入 DMAPrA(0.53 克) 的甲醇(5 克) 溶液。搅拌此混合物 15 分钟, 然后加入 $C_{12}Br$ (0.7 克)。将混合物转移至耐压瓶。将混合物置于 125℃ 的油浴中, 在搅拌下加热 24 小时。将混合物冷却至室温, 然后用额外的甲醇(53 克) 稀释, 得到大约 5 重量%固体含量的溶液。溶液呈浅黄色。

[0143] 实例 6

[0144] 将异丁烯 / 马来酸酐共聚物(1 克) 溶解于 DMF(3 克) 中。将 JEFFAMINE M-2070(1 克) 的二氧戊环(1 克) 溶液加入共聚物溶液, 同时快速搅拌。将此溶液搅拌 15 分钟。加入 APTES(0.1 克) 的二氧戊环(1 克) 溶液。继续搅拌 10 分钟。加入氨丙基咪

唑 (aminopropylimazole) (0.65 克) 的甲醇 (5 克) 溶液。搅拌混合物 15 分钟, 然后加入 $C_{12}Br$ (0.7 克)。将混合物转移至耐压瓶。将混合物置于 125℃ 的油浴中, 在搅拌下加热 24 小时。将混合物冷却至室温, 然后用额外的甲醇稀释, 得到大约 5 重量% 固体含量的溶液。

[0145] 底漆层和涂层的制备

[0146] 具有多种侧基的聚合物材料的涂层通过具有含硅表面的涂底聚酯片进行制备。具有多种侧基的聚合物材料具有含硅侧基, 该含硅侧基可交联并可用作与含硅表面结合的部位。

[0147] 通过用偶联剂处理含水胶态二氧化硅 (NALCO 1030) 来制备涂底组合物。偶联剂是通过 3- 缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷与叔丁胺的反应制备的。更具体地讲, 将 3- 缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷 (11.5 克) 与叔丁胺 (3.65 克) 混合。再将此混合物装入设置在油浴中的耐压瓶内, 于 100℃ 下进行加热。加热 24 小时后, 将此混合物冷却, 并用甲醇稀释至 20 重量% 的固体含量。

[0148] 通过下述步骤制备得到涂底组合物: 将甲醇 (2.5 克) 缓缓加入 NALCO 1030 (5 克 30 重量% 的分散体) 并同时快速搅拌。然后逐滴加入偶联剂溶液 (0.4 克 20 重量% 的偶联剂甲醇溶液), 同时快速搅拌。将混合物搅拌 15 分钟, 然后加入额外的 0.35 克 20 重量% 的偶联剂溶液, 同时继续搅拌。加入的偶联剂的量覆盖大约 37.5% 的二氧化硅颗粒表面。最后, 用额外的 8.25 克甲醇稀释混合物, 得到大约 10 重量% 固体含量的用偶联剂处理过的胶态二氧化硅混合物。

[0149] 要对聚酯片涂底, 需用额外的甲醇将 10 重量% 固体含量的混合物稀释至 2 重量% 固体含量, 其中聚酯片可以商品名 ScotchPar 从 3M 公司 (Saint Paul, MN) 商购获得, 其厚度为 4 密耳。使用 4 号迈耶棒 (#4Mayer rod) 将稀释的混合物涂覆到聚酯片上, 随后将涂层置于烘箱内于 110℃ 下固化 2 小时。

[0150] 使用 4 号迈耶棒将实例 1 至 6 和比较例 1 至 2 中制备的溶液涂覆到涂底聚酯片上, 从而制备涂层。将涂层置于鼓风烘箱内, 于 110℃ 下固化 20 小时。

[0151] 薄膜样品的抗微生物活性测试

[0152] 采用改编自 JIS Z2801 (日本工业标准 - 抗微生物活性测试) 以下测试方案评估上述制备的经涂覆样品的抗微生物性能。用异丙醇或 70% 的乙醇擦拭大约 4cm×4cm 的方形测试材料, 然后将其置于无菌陪替氏培养皿中。将测试用生物体 (金黄色葡萄球菌 (*Staphylococcus aureus*) ATCC#6538 或铜绿假单胞菌 (*Pseudomonas aeruginosa*) ATCC#9027) 放入购自 Becton, Dickinson and Co. (Sparks, MD) 的 0.2% 胰酶大豆肉汤 (TSB) 中, 以 1 : 5000 进行稀释, 随后进行隔夜培养, 取 0.4mL 经稀释的测试用生物体对各重复试验样品进行接种。然后将 2cm×2cm 的方形聚酯膜放置到种菌上。立即收起经类似于接种处理的对照样品 (聚酯膜), 按以下所述确定种菌含量 ($t = 0$)。

[0153] 然后将试验样品置于 37℃ 以及 80% 或更高的相对湿度下培养 18 至 24 小时。培养完成后, 将样品移出陪替氏培养皿, 并各自转移至 10mL 无菌 Difco Dey Engley 中和肉汤 (NB) (购自 Becton, Dickinson and Co.) 中。此中和肉汤用于中和抗微生物剂, 以使得不会妨碍在收获后对剩余活微生物的计数。把装有中和肉汤和测试材料的管置于超声波浴中 60 秒, 然后混合 60 秒, 以便让微生物从所述的材料释放到中和肉汤中。然后通过下述步骤对活微生物进行计数: 用磷酸盐缓冲液 (PBS) 稀释中和肉汤; 每升 PBS 含有 KH_2PO_4 (0.24

克)、 Na_2HPO_4 (1.44 克)、 NaCl (8 克) 和 KCl (0.2 克), 同时 pH 被调节至 7.2。将溶液置于 TSB 琼脂上。将琼脂平板置于 37℃ 下培养 24 至 48 小时, 然后对菌落形成单位 (CFU) 计数。本测试方法的灵敏度极限视为 100CFU/ 样品。JISZ2801 抗微生物活性测试的结果总结于表 1 中。结果值表示与对照样品 ($t = 0$) 相比的对数减少值。

[0154] 表 1

[0155]

样品	金黄色葡萄球菌	铜绿假单胞菌
仅有底漆涂层	-0.1	0.1
实例 1	> 3.9	> 4.3
实例 2	> 3.9	> 4.3
实例 3	1.5	1.4
实例 4	-0.2	0.3
比较例 1	-0.2	0.5
比较例 2	0.4	1.1
实例 5	> 3.6	> 4.8
实例 6	> 3.6	> 4.8

[0156] 表 1 的计算方式是, 对零时刻的 CFU/ 样品计数与最终的 CFU/ 样品计数的商取对数。“>” 符号表示没有从试验样品中回收得到可检测出的 CFU, 此时计算是基于检测的测试极限 (100CFU/ 样品)。

[0157] 采用与 JIS Z2801 方案中所述相同的方案测试杀灭率, 但是在 10、30、40 和 90 分钟后进行收获。表 2 表示实例 1 和 5 的涂层经规定量的时间后金黄色葡萄球菌的菌落形成单位 (CFU) 与对照物 ($t = 0$) 相比的对数减少值。

[0158] 表 2

[0159]

时间 (min)	实例 1	实例 5
10	1.1	0.9
20	> 3.8	2.8
40	> 3.8	3.4
90	> 3.8	3.7

[0160] 表 2 中数据的计算方式是, 对零时刻的 CFU/ 样品计数与最终的 CFU/ 样品计数的

商取对数。“>”符号表示没有从试验样品中回收得到可检测出的 CFU,此时计算是基于检测的测试极限(100CFU/样品)。

[0161] 抗生物膜形成性

[0162] 使用 TEX WIPE 304 布(购自 ITW Texwipe(South Mahwah, NJ)),首先采用甲苯、然后采用乙醇和水对直径为 0.5 英寸的聚碳酸酯试样块(购自 Biosurface Technologies(Bozeman, MT))进行清洁。将涂底组合物(上文已描述,其含有偶联剂处理过的 NALCO 1030)涂覆到聚碳酸酯试样块的每个表面。将底漆组合物的液珠(10 μ L 2 重量%的固体分散体)置于试样块的每个表面上。通过将玻璃棒从每个液珠上方滚过,而使底漆组合物遍布于表面上。让底漆风干,然后在 110℃下固化 2 小时。让包含具有多种侧基的聚合物材料的涂层溶液(如各实例中所制备的 5 重量%溶液)样品(10 μ L)浸湿并覆盖试样块的每个表面。使涂层风干,然后在 110℃下固化 20 小时。

[0163] 使用 CDC 生物膜反应器(Biosurface Technologies)评估制备的具有多种侧基的聚合物材料抗生物膜形成的能力。该系统允许对以一前一后排列的多个测试基底样品(试样块)上的生物膜形成进行定量。将试样块装在反应器中,每个夹持器上一式三份。每个反应器有八个夹持器。在开始试验前,通过让水穿过反应器 16 至 24 个小时来在该组装好的反应器中洗涤样品。然后对组装好的反应器进行高压消毒(121℃, 15 分钟),接着从装有 10 升无菌 2 重量% TSB 溶液(溶剂为经微滤的去离子水)的贮存器中取出大约 350mL 培养基填充该反应器。然后,用 5mL TSB 中的表皮葡萄球菌(*Staphylococcus epidermidis*) ATCC#35984 过夜培养物中的 0.4mL 对反应器进行接种。在搅拌(130RPM)下将该反应器培养物培养 24 小时,与此同时不让培养基从贮存器流出,以允许细胞附着和生长。然后让来自贮存器的新鲜培养基以每小时大约 400mL 的速率再经过反应器 24 小时,以促进生物膜生长,同时也进行搅拌(130RPM)。所有培养均在 37℃下进行。

[0164] 培养完成后,将棒、完整的试样块样品和附着的生物膜从 CDC 反应器中取出。通过用木质涂覆棒刮擦,将生物膜从试样块的测试表面手动去除,再将生物膜清洗到无菌 PBS 中。对每个试样块的两侧重复进行此处理,直到不再有可见的生物膜留存。使用购自 Branson Ultrasonics Corp. (Danbury, CT) 的布兰森数字超声波细胞破碎仪 250 Branson Digital Sonifier 250(40%功率输出,10 秒脉冲)将来自生物膜培养物的细胞分散,然后将分散的细胞稀释并平铺到 TSB 琼脂上。在 37℃下培养 48 小时后,对菌落进行计数。

[0165] 表 3 示出了使用上述 CDC 反应器方案测试时,与未处理的聚碳酸酯对照试样块相比,用实例 1 和 2 的材料处理的表面上由表皮葡萄球菌形成的生物膜的量。金黄色葡萄球菌(一种条件致病菌)是留存于医疗器械中的常见移生菌。

[0166] 表 3

[0167]

样品	与对照物相比形成的生物膜
实例 1	7%
实例 2	2%