

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>  
D06M 15/643 D06M 15/647  
A61L 15/48

## [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94195016.6

[45] 授权公告日 2002 年 10 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 1092734C

[22] 申请日 1994.12.21 [21] 申请号 94195016.6

[30] 优先权

[32] 1993.12.21 [33] US [31] 08/170,598

[86] 国际申请 PCT/US94/14826 1994.12.21

[87] 国际公布 WO95/17545 英 1995.6.29

[85] 进入国家阶段日期 1996.8.19

[73] 专利权人 金伯利-克拉克环球有限公司

地址 美国威斯康星州

[72] 发明人 R·B·昆西 R·S·诺尔

J·G·麦唐纳德 E·D·盖斯比

D·S·艾弗哈特

[56] 参考文献

US5139877 1992.8.18 \_

审查员 高德洪

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 邵红 谭明胜

权利要求书 3 页 说明书 26 页 附图 6 页

[54] 发明名称 具有降低了蛋白质吸附性的涂布聚合物  
织物,其制备方法及用途

[57] 摘要

一种使聚合物织物如聚烯烃织物持久性地可湿并抗蛋白质吸附的方法。该方法包括:提供具有表面的织物,用包含水和适于使聚合物织物持久地抗蛋白质吸附的表面活性剂组合物涂布该聚合物织物的表面,并将该聚合物织物干燥。该表面活性剂于 20℃ 在水中的溶解度不大于水重量的 5% (重量),它在聚合物织物上的量足以降低织物对蛋白质的吸附量。经涂布的织物不仅表现出持久的低蛋白质吸附性,而且对含水液体具有持久的可湿性。这种经涂布的织物特别适合加入到一次性的吸收制品如尿布、妇女护理产品如卫生巾 (sanitary napkins) 和止血垫 (tampons)、失禁者护理产品 (incontinent product), 运动短裤 (training pants)、擦布等当中。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

## 权 利 要 求 书

1. 一种使聚合物织物持久地抗蛋白质吸附的方法，它包括：

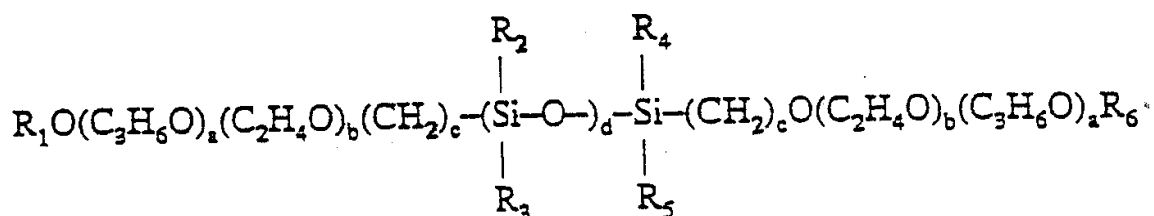
提供一种具有表面的聚合物织物；

5 向该聚合物织物的表面施用一种组合物，所述组合物包括水及一种适于使该聚合物织物持久地抗蛋白质吸附的表面活性剂；和

干燥该已施用表面活性剂的聚合物织物；其中的表面活性剂于 20℃ 在水中的溶解度不大于水重量的 5%（重量），且其存在于织物上的量至少占织物重量的 0.3%（重量）。

2. 权利要求 1 的方法，其中的聚合物织物为一种聚烯烃织物。

10 3. 权利要求 1 的方法，其中的表面活性剂具有如下通式：



15 其中：

各个  $\text{R}_1$  和  $\text{R}_6$  彼此独立地选自氢和  $\text{C}_1 - \text{C}_8$  烷基和芳基，

各个  $\text{R}_2 - \text{R}_5$  彼此独立地选自  $\text{C}_1 - \text{C}_8$  烷基和芳基；

a 代表一个 8 ~ 25 的整数；

20 b 代表一个 8 ~ 25 的整数；

b 对 a 的比值范围为 0.7 ~ 1.5；

c 代表一个 1 到 10 的整数；

d 代表一个 40 ~ 100 的整数；

d 对二倍 ( $a + b$ ) 的比值范围为 0.7 ~ 1.5；且

25 该表面活性剂的数均分子量范围为 5,000 ~ 35,000。

4. 权利要求 3 的方法，其中

各个  $\text{R}_1$  和  $\text{R}_6$  彼此独立地选自氢、 $\text{C}_1 - \text{C}_3$  烷基及苯基，

各个  $\text{R}_2 - \text{R}_5$  彼此独立地选自  $\text{C}_1 - \text{C}_3$  烷基及苯基；

a 代表一个 12 ~ 18 的整数；

30 b 代表一个 12 ~ 18 的整数；

b 对 a 的比为 1；

c 代表一个 2 ~ 4 的整数；

d 代表一个 50 ~ 70 的整数;

d 对二倍 (a + b) 的比为 1; 且

所述第一表面活性剂的数均分子量范围为 6,500 ~ 18,500.

5. 一种涂布聚合物织物, 它包括:

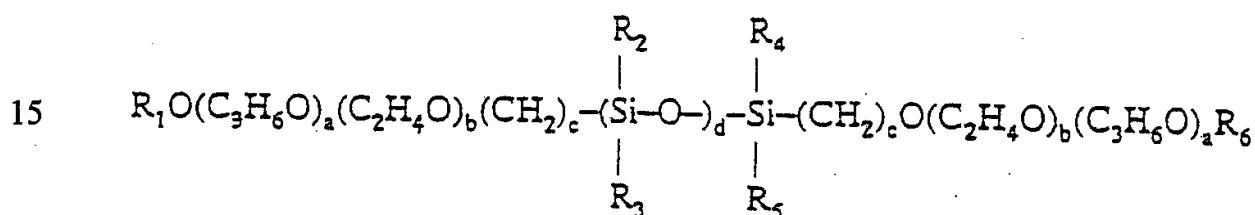
5 具有表面的聚合物织物基层; 和

织物表面上的一种表面活性剂;

其中的表面活性剂于 20℃ 在水中的溶解度不大于水重量的 5% (重量), 且存在于织物上的量至少占织物重量的 0.3% (重量).

10 6. 权利要求 5 的涂布聚合物织物, 其中的聚合物织物为聚烯烃织物.

7. 权利要求 5 或 6 的涂布聚合物织物, 其中所述表面活性剂具有如下通式:



式中:

各个  $R_1$  和  $R_6$  彼此独立地选自氢和  $C_1 - C_8$  烷基和芳基,

20 各个  $R_2 - R_5$  彼此独立地选自  $C_1 - C_8$  烷基和芳基;

a 代表一个 8 ~ 25 的整数;

b 代表一个 8 ~ 25 的整数;

b 与 a 的比值  $b/a$  在 0.7 ~ 1.5 范围内;

c 代表一个 1 ~ 10 的整数;

25 d 代表一个 40 ~ 100 的整数;

d 对二倍 (a + b) 的比值范围为 0.7 ~ 1.5; 且

该表面活性剂的数均分子量范围为 5,000 ~ 35,000.

8. 权利要求 7 的涂布聚合物织物, 其中:

各个  $R_1$  和  $R_6$  彼此独立地选自氢和  $C_1 - C_3$  烷基和苯基,

30 各个  $R_2 - R_5$  彼此独立地选自  $C_1 - C_3$  烷基及苯基;

a 代表一个 12 ~ 18 的整数;

b 代表一个 12 ~ 18 的整数;

b 对 a 的比为 1;

c 代表一个 2-4 的整数;

d 代表一个 50-70 的整数;

d 对二倍 (a+b) 的比 为 1; 且

5 所述表面活性剂的数均分子量范围为 6,500 ~ 18,500.

9. 权利要求 5-8 之任一项的涂布聚合物织物在一次性吸收制品中的应用。

10. 权利要求 9 的用途, 其中所述一次性吸收制品是尿布、妇女护理产品、失禁者用的产品、运动短裤或擦布。

# 说明书

具有降低了蛋白质吸附性的涂布

聚合物织物、其制备方法及其用途

发明背景

5 本发明涉及涂布的聚合物织物。

聚合物广泛地用于制造一系列产品，包括吹塑膜和铸塑膜、挤出片材 (extruded sheets)、注塑件 (injection molded articles)、泡沫体、吹塑件 (blow molded articles)、挤出管 (extruded pipe)，单丝和非织造织物。一些此类聚合物，例如聚烯烃，其本性是疏水的，  
10 在许多用途下，这一性质是很有用的，至少并非缺点。

但是聚合物在许多用途下，其疏水性或者限制了其应用，或者需要对从它们制造的成形物的表面性质进行一些改进。举例言之，聚烯烃，例如聚乙烯或聚丙烯，被用于制造聚合物织物，这些聚合物织物应用于制造一次性吸收制品如尿布、妇女护理产品，失禁者用产品、运动短裤、  
15 擦布等。这些聚合物织物通常是通过熔喷法、共成型法和纺粘法制备的非织造织物。这些聚合物织物经常需要可被水润湿。通过在成形期间或其后用表面活性剂溶液喷淋或者涂渍 (即：表面处理或局部处理) 织物，然后干燥之，可获得可湿性。

一些更普通的局部涂布的表面活性剂是非离子性表面活性剂，如聚  
20 乙氧基化正辛基酚和环氧丙烷与丙二醇缩聚的产物 (仅例举说明)。这些表面活性剂能有效地使普通疏水性聚合物织物湿润。但是，该表面活性剂易于织物上除掉，通常仅在含水液体中浸渍一次后就除掉了。

为提高局部涂布于聚合物织物上的表面活性剂的持久性，已作出了相当多的努力。这些努力包括例如：

25 (1) 使用一种组合物，它包含水、一种主表面活性剂和一种功能在于与组合物一起润湿该织物及使主表面活性剂基本上均匀地分布于聚合物织物上的共表面活性剂；

(2) 使用一种带或不带非离子共表面活性剂的表面活性剂。所述表面活性剂是酸酐衍生物与一种多羟基化合物反应的产物。所述酸酐衍生物如取代的丁二酸酐，所述多羟基化合物如山梨醇，聚乙二醇，三乙醇胺，多羟胺，某些伯或仲胺，及某些不饱和脂肪族磺基 (sulfo) 化合物；  
30

(3) 使用一种带或不带非离子共表面活性剂的表面活性剂。所述表面活性剂是两类物质的反应产物。所述两类物质中的一类是某些不饱和和脂肪族磺基 (sulfo) 化合物; 另一类是一种酸酐衍生物如取代的丁二酸酐与多胺的反应产物, 所述多胺含有至少一个可与双键加成的 NH 基团;

(4) 使用一种带或不带非离子共表面活性剂的表面活性剂混合物。所述表面活性剂包括一种酯-酸、酯盐 (ester salt) 或其混合物, 及酰胺酸、酰胺盐或其混合物; 和

(5) 使用一种表面活性剂混合物, 它包括一种丁二酸山梨醇酯类表面活性剂与一种共湿润剂 (cowetting aid)。所述丁二酸山梨醇酯类表面活性剂如乙氧基化胺基山梨醇的丁二酸酯盐 (ethoxylated amino sorbitol succinate salt) 或一种链烯基丁二酸酯酸酐乙氧基化脂肪胺盐 (alkenyl succinate anhydride ethoxylated fatty amine salt)。所述共润湿剂可以是例如硅氧烷聚醚 (silicone polyether) 或者一种含有最多达约 8 个碳原子的伯或仲醇。

除对水的可湿性外, 许多有关聚合物制造的成形物的应用的另一受关注的性质是该成形物吸附蛋白质的倾向。例如, 使用聚合物织物制造如前所述的一次性吸收制品, 吸附蛋白质是一个缺点。在妇女护理产品及其它产品中这更是如此, 因为这些产品与血液与其它含有蛋白质的体液接触, 其中一些是有色的。即使该产品在所追求的液体吸附和再分配功能方面表现出卓越性能, 出于审美上的原因产品中的一种组份对蛋白质的吸附仍使其不能令人接受。而且更为重要的是, 吸附蛋白质常减少或妨碍液体的吸收。

过去使聚合物 (或其它) 材料具备抗蛋白质吸附性的方法如: 通过高频辉光放电等离子体沉积将四亚乙基二醇二甲基醚分布到聚合物材料上; 用含有聚环氧乙烷的嵌段共聚物表面活性剂或者一种聚乙氧基化烷基酚 (polyethoxylated alkylphenol) 或者长链脂肪醇涂布聚合物材料, 然后用或不用高频氦辉光放电处理涂布的聚合物材料; 在高频辉光放电处理后的表面上固定狒狒白蛋白 (baboon albumin); 在材料表面进行单体的高频辉光放电聚合; 使用含聚亚乙基二醇单甲基醚链的聚丙二醇/聚缩水甘油氧丙基甲基硅氧烷 (polyglycidoxy propyl methyl siloxane) 交联网络涂层; 使用聚环氧乙烷的互穿聚合物网络及一种聚

醚取代的聚硅氧烷；使用聚（二甲基硅氧烷）-聚（环氧乙烷）-肝素CBABC型嵌段共聚物；及使用固定化的聚乙二醇膜。

5 虽然在使聚合物织物可湿及提供抗蛋白质吸附的表面方面已有进展，但在这些领域仍需进一步改进。更具体而言，需要一种方法，通过对织物在含水介质中施用表面活性剂而无需事后辐射处理，使聚合物织物具有持久可湿性（或亲水）且抗蛋白质吸附。

#### 发明概述

所以，本发明的目的之一在于提供一种使聚合物织物持久可湿且抗蛋白质吸附的方法。

10 本发明的另一目的在于提供一种涂布的聚合物织物。

本发明的又一目的在于提供一种一次性吸收制品，其中至少一种成分为本发明涂布的聚合物织物。

本领域的熟练技术人员在研究了后面的说明书及权利要求之后，对于这些及其它目的将是很明了的。

15 因此，本发明提供了一种使聚合物织物持久地抗蛋白质吸附的方法，所述方法包括：

提供具有表面的聚合物织物；

对该聚合物织物表面施用一种组合物，该组合物包含水及一种适于使该聚合物织物持久地抗蛋白质吸附的表面活性剂；和

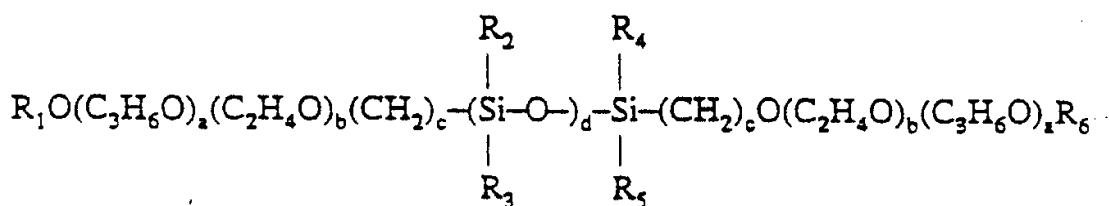
20 干燥已施用了该组合物的聚合物织物；其中表面活性剂于20℃在水中的溶解度不大于水重量的约5%（重量），且它存在于织物上的量足以使聚合物织物持久地抗蛋白质吸附。

本发明同时提供了一种使聚合物织物持久地可湿且抗蛋白质吸附的方法，该方法包括：

25 提供具有表面的聚合物织物；

对该聚合物织物表面施用一种组合物，该组合物包括水和一种表面活性剂；以及

30 干燥已涂布了该组合物的聚合物织物；其中该表面活性剂于20℃在水中的溶解度不超过水重量的约5%（重量），且它存在于织物上的量足以使聚合物织物持久地可湿且抗蛋白质吸附，并且具有通式：



5

式中:

每个  $R_1$  和  $R_6$  均彼此独立, 选自氢及  $C_1 - C_8$  的烷基和芳基,

每个  $R_2 - R_5$  均彼此独立, 选自  $C_1 - C_8$  的烷基和芳基;

a 代表约 8 ~ 25 的一个整数;

10

b 代表约 8 ~ 25 的一个整数;

b 对 a 的比值范围为约 0.7 ~ 1.5;

c 代表从 1 到约 10 的一个整数;

d 代表约 40 ~ 100 的一个整数;

15

d 对 2 倍 a 与 b 的和的比值范围为约 0.7 ~ 1.5; 且表面活性剂的数均分子量范围为约 5,000 ~ 35,000。

本发明又提供了一种涂布的聚合物织物, 它包括:

具有表面的聚合物织物基层; 和

织物表面上的一层表面活性剂;

20

其中的表面活性剂于 20 °C 在水中的溶解度不大于水重量的约 5 % (重量), 其存在于聚合物织物上的量足以使该聚合物织物持久地抗蛋白质吸附。

本发明又提供了一种涂布的聚合物织物, 它包括:

具有表面的聚合物织物基层; 和

织物表面上的一层表面活性剂;

25

其中的表面活性剂于 20 °C 在水中的溶解度不大于水重量的约 5 % (重量), 其存在于织物上的量足以使聚合物织物持久地抗蛋白质吸附, 且具有上面给出的通式。

30

本发明另外提供了一种一次性吸收性制品, 其中至少一种成分为本发明中经涂布的聚合物织物。更一般地, 本发明提供了一种一次性吸收制品, 其中至少一种成分抗蛋白质吸附。一次性吸收制品举例如尿布、妇女护理产品如卫生巾和止血垫、失禁护理产品、运动短裤、擦布等。

## 附图简述

图 1 - 4 均为试验循环数对聚合物织物吸收水份的重量百分比图, 所述聚合物织物已根据本发明用一种表面活性剂处理。

图 5 - 10 为表示若干种不同聚合物织物吸附的蛋白质的吸收数值 ( absorbance values ) 的三维柱状图表, 所述数值通过 ELISA 获得, 一些聚合物织物已用表面活性剂处理。

图 11 为表示经洗涤的聚合物织物上蛋白质的初始及最终吸附量的三维柱状图。所述吸附量由放射性标记法测得, 聚合物织物于洗涤前已用三种不同表面活性剂处理。

## 发明详述

术语“蛋白质”意指任何蛋白质, 包括简单蛋白质和结合蛋白, 仅作为示例比如: 核蛋白、脂蛋白、糖蛋白、磷蛋白、血红素蛋白、黄素蛋白及金属蛋白 ( metalloproteins )。所以, 该术语的意义包括酶、贮存蛋白、 ( storage proteins )、运送蛋白 ( transport proteins )、可收缩蛋白 ( contractile proteins )、保护蛋白 ( protective proteins )、毒素、激素和结构蛋白, 以上仅是举例说明, 不作为对本发明的限制。而且, 该术语包括一种简单蛋白质及两种或更多种蛋白质的混合物。

本文所用的术语“聚合物织物”意指从任何可制成织物的聚合物材料制备的织物。所以, 该材料可为合成的或天然的, 虽然前者在本发明中应用更多。例举说明的天然聚合物材料包括: 棉、丝、毛及纤维素。

合成聚合物材料可为热固性或热塑性材料, 而以热塑性材料更为普通。例举说明的热固性聚合物包括: 醇酸树脂, 如邻苯二甲酸酐 - 甘油树脂、马来酸 - 甘油树脂。己二酸 - 甘油树脂和邻苯二甲酸酐 - 季戊四醇树脂; 用作聚酯中的非挥发性交联剂的烯丙基树脂类, 其单体如邻苯二甲酸二烯丙酯、间苯二甲酸二烯丙酯、马来酸二烯丙酯和氯蒽酸二烯丙酯; 氨基树脂类, 例如苯胺 - 甲醛树脂、亚乙基脲甲醛树脂、双氰胺 - 甲醛树脂、蜜胺 - 甲醛树脂、氯磺酰 - 甲醛树脂及脲醛树脂; 环氧树脂类, 例如交联的表氯醇 - 双酚 A 树脂; 酚醛树脂类, 例如苯酚 - 甲醛树脂, 包括线型酚醛清漆 ( Novolacs ) 和酚醛树脂 A; 及热固性聚酯, 聚硅氧烷和聚氨基甲酸乙酯。

仅作为说明, 热塑性聚合物的例子包括: 封端的聚缩醛类, 例如聚氧化亚甲基或聚甲醛、聚三氯乙醛、聚正戊醛、聚乙醛、聚丙醛等; 丙

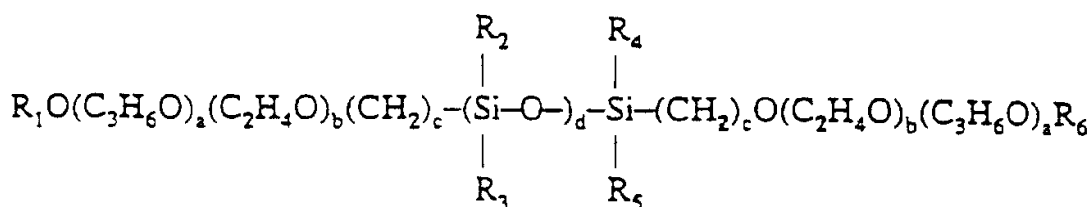
烯酯类聚合物，例如聚丙烯酰胺、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚丙烯酸乙酯、聚甲基丙烯酸甲酯等；氟碳类聚合物，例如聚四氟乙烯、全氟乙烯-丙烯共聚物、乙烯-四氟乙烯共聚物、聚三氟氯乙烯、乙烯-三氟氯乙烯共聚物、聚(1,1-二氯乙烯)、聚氟乙烯等；聚酰胺类，例如聚(6-氨基己酸)或聚(ε-己内酰胺)、聚(六亚甲基己二酰二胺)、聚(六亚甲基癸二酰二胺)、聚(11-氨基十一酸)等；聚芳酰胺类，例如聚(亚氨基-1,3-亚苯基-亚氨基间苯二酰)或聚(m-亚苯基间苯二酰二胺)等；聚亚芳基类，例如聚对亚二甲苯基、聚(氯-对-亚二甲苯基)等；聚芳基醚类，例如聚(氧-2,6-二甲基-1,4-亚苯基)或对聚苯氧等；聚芳基砜类，例如聚(氧-1,4-亚苯基硫酰基-1,4-亚苯基氧基-1,4-亚苯基-异亚丙基-1,4-亚苯基)、聚(硫酰基-1,4-亚苯基氧基-1,4-亚苯基硫酰基-4,4'-二亚苯基)等；聚碳酸酯类，例如聚双酚A或聚(碳酰二氧基-1,4-亚苯基异亚丙基-1,4-亚苯基)等；聚酯类，例如聚(对苯二甲酸乙二醇酯)、聚(对苯二甲酸丁二醇酯)、聚(亚环己基-1,4-二亚甲基对苯二甲酸酯)或聚(氧亚甲基-1,4-亚环己基亚甲基氧对苯二甲酰基)；聚芳基硫醚类，如对聚苯硫或聚(硫代-1,4-亚苯基)等；聚酰亚胺类，例如聚(1,2,4,5-苯四酰亚胺基-1,4-亚苯基)等；聚烯烃类，例如聚乙烯、聚丙烯、聚(1-丁烯)、聚(2-丁烯)、聚(1-戊烯)、聚(2-戊烯)、聚(3-甲基-1-戊烯)、聚(4-甲基-1-戊烯)、1,2-聚-1,3-丁二烯、1,4-聚-1,3-丁二烯、聚异戊二烯、聚氯丁二烯、聚丙烯腈、聚乙酸乙烯酯、聚氯乙烯、聚苯乙烯等；上述物质的共聚物，例如丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物等；等等。某些实施方案中，该聚合物织物由聚烯烃制得。在其它实施方案中，该聚烯烃为聚丙烯。

在本文中广为应用的术语“织物”，意指任何已形成片状或网状的纤维材料。即该织物至少部分地由任何长度的纤维组成。所以，该织物可为一种织造或非织造片或网，所有这些可由本领域普通技术人员熟知的方法制造。例如，非织造网可通过如熔喷法、共成形法、纺粘法、梳理法、气流成网法及湿成网法制造。而且，该织物可以由一层或多层组成。再者，多层织物可以包括膜、纱布、及其它非纤维材料。

本文所用的术语“持久”意指经表面活性剂处理的聚合物织物可经

受如下文所述的强烈的洗涤过程或者可在经过多次浸渍在水中后仍然同时保持其可湿性及抗蛋白质吸附性。

本文所用术语“表面活性剂”意指任何能使聚合物织物可湿和/或抗蛋白质吸附的表面活性剂。某些情形下，本文的“抗蛋白质吸附”意指减少吸附蛋白质的倾向或者防蛋白质污染特性。该表面活性剂于 20℃ 在水中的溶解度不大于水重量的约 5 % (重量)。某些实施方案中，该表面活性剂为线型聚硅氧烷，所述聚硅氧烷在每个链端以聚醚部分终止，一般称作 A - B - A 型聚合物。在其它实施方案中，该表面活性剂为具有如下通式的聚硅氧烷聚醚：



式中：

各  $\text{R}_1$  和  $\text{R}_6$  互相独立，选自氢及  $\text{C}_1 - \text{C}_8$  烷基及芳基，

各  $\text{R}_2 - \text{R}_5$  互相独立，选自  $\text{C}_1 - \text{C}_8$  烷基及芳基；

a 代表约 8 ~ 25 的一个整数；

b 代表约 8 ~ 25 的一个整数；

b 对 a 的比率范围为约 0.7 ~ 1.5；

c 代表从 1 到约 10 的一个整数；

d 代表约 40 ~ 100 的一个整数；

d 对二倍 (a + b) 的比值范围为约 0.7 ~ 1.5；且

该表面活性剂的数均分子量范围为约 5,000 ~ 35,000。

仍然在其它的一些实施方案中，参考前述通式：

各  $\text{R}_1$  和  $\text{R}_6$  彼此独立，选自氢及  $\text{C}_1 - \text{C}_3$  烷基及苯基，

各  $\text{R}_2 - \text{R}_5$  彼此独立，选自  $\text{C}_1 - \text{C}_3$  烷基及苯基；

a 代表约 12 ~ 18 间的一个整数；

b 代表约 12 ~ 18 间的一个整数；

b 对 a 的比值为约 1；

c 代表约 2 ~ 4 的一个整数；

d 代表约 50 ~ 70 的一个整数；

d 对二倍 ( $a + b$ ) 的比值为约 1; 且  
该表面活性剂的数均分子量范围为约 6,500 ~ 18,500。

在另外的实施例中, 再次参考前述通式:

每个  $R_1$  和  $R_6$  为氢;

5 每个  $R_2 - R_5$  为一甲基;

a 代表一个约为 15 的整数;

b 代表一个约为 15 的整数;

c 代表整数 3;

d 代表一个约为 60 的整数; 且

10 该表面活性剂的数均分子量为约 7,000。

虽然处理该聚合物织物的组合物被描述为含水及一种表面活性剂, 但对于本领域普通技术人员显而易见, 术语“表面活性剂”的含义不仅包括单一的表面活性剂, 而且包括两种或更多种上述定义的表面活性剂的混合物。所以, 术语“组合物”如本文所用, 意指一种或更多种  
15 表面活性剂在水中的混合物 (如: 一种溶液或一种分散系)。本文中的组合物有时指“表面活性剂组合物”。

本发明的一种方法在于使聚合物织物持久地抗蛋白质吸附。该方法包括: 提供一种具有表面的聚合物织物, 用包含水和一种适于使聚合物织物持久地抗蛋白质吸附的表面活性剂的组合物处理该聚合物织物表面, 并将该聚合物织物干燥。一般而言, 表面活性剂存在于聚合物织物上的量足以使聚合物织物持久地抗蛋白质吸附, 且表面活性剂于 20 °C  
20 在水中的溶解度不大于水重量的约 5 % (重量)。

本发明的一种方法也在于使聚合物织物持久地可湿且抗蛋白质吸附。该方法包括: 提供一种具有表面的聚合物织物, 用包含水和一种具有前述通式的表面活性剂处理该聚合物织物表面, 并将该聚合物织物干燥。同样, 该表面活性剂存在于聚合物织物上的量足以使该聚合物织物持久地可湿且抗蛋白质吸附, 且该表面活性剂于 20 °C 在水中的溶解度  
25 不大于水重量的约 5 % (重量)。

上述任何一种方法中, 均提供了如上面所定义的聚合物织物。第二步, 用包含水和上面已定义的表面活性剂的组合物处理织物。组合物中表面活性剂的含量可在一宽的范围内变化。一般而言, 表面活性剂含量是希望附着到聚合物织物上的表面活性剂量的函数。在实践中, 组合物  
30

中表面活性剂的含量的典型范围为水重量的约 0.1 - 3 % (重量)。依所需的附着量 (add-on) 的不同, 仍可采用更低或更高的表面活性剂含量。本文所用的术语“附着量”指存在于聚合物织物上的表面活性剂重量百分数 (按干重计)。

5 包含水及表面活性剂的组合物可用任何一种本领域普通技术人员所熟知的方法涂布聚合物织物。仅举例说明, 这些方法包括: 浸涂、刮涂、喷涂及直接和间接凹印或涂渍。

干燥经处理的聚合物织物亦可通过任何已知方法实现。已知的干燥方法例子包括 (仅供说明之用): 对流烘箱 (convection ovens)、  
10 辐射热、红外辐射、强制空气烘箱及加热辊或筒 (heated rolls or cans)。干燥同样包括无附加热能的空气干燥, 而非将其置于周围环境之中。

经干燥步骤后得到的涂布的聚合物织物具有两个重要的经改良特性。其一, 该织物是可湿的。其二, 该织物抗蛋白质吸附; 即: 与未经  
15 所述表面活性剂涂布的相同织物比较, 它表现出蛋白质吸附降低的倾向。而且, 这两个特征具有本文定义的持久性。

存在于聚合物织物上的表面活性剂量为至少占聚合物织物重量的约 0.3 % (重量)。实践中, 表面活性剂存在的量的一般范围是约 0.3 - 10 % (重量)。某些实施方案中, 存在于织物上的表面活性剂量的范围  
20 为约 0.5-7 % (重量)。在另外的实施方案中, 织物上存在的表面活性剂量的范围为约 0.5 - 3 % (重量)。

本发明经涂布的聚合物织物适于用作一次性吸收制品的一种组分。典型的吸收制品包括 (仅是例举说明): 尿布; 妇女护理产品, 例如卫生巾和止血垫; 失禁者护理产品 (incontinent products); 运动  
25 短裤; 及擦布。

本发明进一步由下述实施例说明。这些实施例不能解释为以任何方式限制本发明的精神或范围。实施例中, 除非另有说明, 所有份数均指重量份。

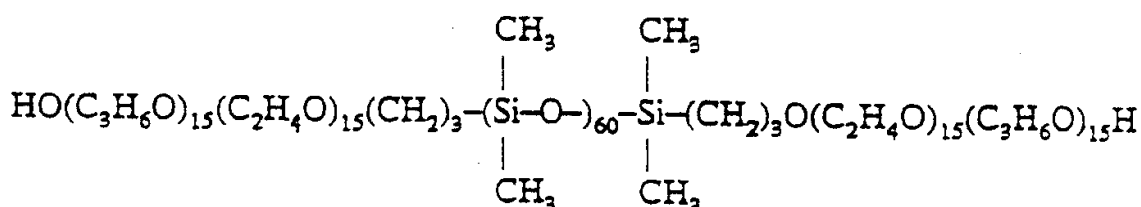
### 实施例 1

#### 可湿性的验证

30 本实施例中所用的聚合物织物为一标准 Kimtex® 擦布 (Kimberly - Clark Corporation, Roswell, Georgia)。该擦布为一熔喷聚丙烯非织

造网，其单位重量为 2.0 盎司每平方码 ( osy, 等于约 47 克每平方米,  $\text{g/m}^2$  )。它为热点粘法制成的网形织物，其中连结点构成全部擦布面积的约 17 %。在所有情况之下，均使用 3 英寸  $\times$  8 英寸 ( 约 7.6cm  $\times$  20.3cm ) 的擦布样品。

5 所用表面活性剂为一线型聚硅氧烷聚醚，它具有如下结构通式：



10

该表面活性剂数均分子量为约 6,000，重均分子量为约 11,100，Z 均分子量为约 16,000。该表面活性剂的多分散性为 1.85，下文将它称为表面活性剂 A。

15 制备去离子水与该表面活性剂的四种组合物并定义为组合物 A - D。组合物中的表面活性剂浓度分别为 0.1 %、0.5 %、1.0 % 和 3.0 % ( 重量 )。两个较低浓度形成透明溶液，两个较高浓度形成稳定乳液。

20 用各种浓度制备四个试样。每个擦布试样称重后于室温下在 500ml 表面活性剂组合物中浸泡 5 分钟，从表面活性剂组合物中取出经浸泡的试样，通过一台钳口压重 ( nip setting ) 30 - lb ( 13.6 - kg ) 的 Atlas Laboratory 挤水机 ( Atlas Electric Devices Company, Chicago, Illinois )，并使其在通风橱中空气干燥过夜。然后将试样称重，表面活性剂的附着量按下式计算，为占试样原始中干重的百分比：

$$\text{附着量百分数} = 100 \times (\text{gTPF} - \text{gPF}) / \text{gPF}$$

25 式中 “gTPF” 指已用表面活性剂处理过的聚合物织物的干重，“gPF” 指原始织物试样的干重。结果简述于表 1，它包括每一组合物的平均附着百分数及标准偏差。为了方便，经表面活性剂组合物处理过的试样标以相应组合物的代号字母，字母后带上试样的号码。这样，用组合物 A 处理过的试样称为试样 A - 1 至 A - 4，等等。

30

表 1  
试样 A - D 的附着量百分数值

|    | 试样  | g TPF  | g PF   | 差      | % 附着量 | 平均值           |
|----|-----|--------|--------|--------|-------|---------------|
| 5  | A-1 | 0.9562 | 0.9551 | 0.0011 | 0.115 | —             |
|    | A-2 | 1.0229 | 1.0216 | 0.0013 | 0.127 | —             |
|    | A-3 | 0.9129 | 0.9122 | 0.0007 | 0.077 | —             |
|    | A-4 | 0.9906 | 0.9895 | 0.0011 | 0.111 | 0.108 ± 0.021 |
| 10 | B-1 | 0.9704 | 0.9604 | 0.0100 | 1.041 | —             |
|    | B-2 | 0.9550 | 0.9456 | 0.0094 | 0.994 | —             |
|    | B-3 | 0.9637 | 0.9522 | 0.0115 | 1.208 | —             |
|    | B-4 | 0.9981 | 0.9886 | 0.0095 | 0.961 | 1.051 ± 0.110 |
|    | C-1 | 1.0572 | 1.0303 | 0.0269 | 2.611 | —             |
| 15 | C-2 | 1.0158 | 0.9978 | 0.0180 | 1.804 | —             |
|    | C-3 | 1.0332 | 1.0176 | 0.0156 | 1.533 | —             |
|    | C-4 | 0.9800 | 0.9651 | 0.0149 | 1.544 | 1.873 ± 0.508 |
|    | D-1 | 1.0502 | 0.9807 | 0.0695 | 7.087 | —             |
|    | D-2 | 1.0414 | 0.9696 | 0.0718 | 7.405 | —             |
| 20 | D-3 | 1.0585 | 0.9861 | 0.0724 | 7.342 | —             |
|    | D-4 | 1.0604 | 0.9861 | 0.0743 | 7.535 | 7.342 ± 0.188 |

表 1 中所列的许多试样经 Bell 等的美国专利第 5, 102, 738 中所述吸水性测试法 A 测试, 该专利的内容在此引为参考。所述测试重复 12 个循环或直至试样不再吸水。某些情况下, 试样从测试仪器上取下并简单地使其空气干燥。其它情况下, 如前所述地让试样通过一台 Atlas Laboratory 挤水机挤压, 再将其空气干燥。试样 A - 1 至 A - 4 中任何一个均不能进行所述测试, 因为它们不能被水润湿。每一情况下, 记录下 1 分钟和 3 分钟后各试样吸收的水的量。数据全部列于表 2 - 4 中。

表 2

试样 B - 2、B - 3、B - 4 测试结果汇总  
吸水量占试样重量的百分比

| 循环 | 试样 B-4           |                  | 试样 B-2           |                  | 试样 B-3 <sup>a</sup> |                  |
|----|------------------|------------------|------------------|------------------|---------------------|------------------|
|    | 1 Min.           | 3 Min.           | 1 Min.           | 3 Min.           | 1 Min.              | 3 Min.           |
| 1  | 186              | 270              | 199              | 283              | 204                 | 288              |
| 2  | 214              | 301              | 210              | 295              | 207                 | 293              |
| 3  | 213              | 299              | 204              | 292              | 195                 | 274              |
| 4  | 191              | 282              | 191              | 277              | 165                 | 235              |
| 5  | 186              | 272              | 190              | 273              | 146                 | 201              |
| 6  | 175              | 266              | 173 <sup>b</sup> | 257 <sup>b</sup> | 78 <sup>b</sup>     | 166 <sup>b</sup> |
| 7  | 150 <sup>b</sup> | 236 <sup>b</sup> | 157              | 238              | 33                  | 105              |
| 8  | 162              | 248              | 187              | 267              | 9                   | 95               |
| 9  | 117              | 223              | 145              | 232              | 0                   | 30               |
| 10 | 56               | 169              | 88               | 199              | 0                   | 0                |
| 11 | 0                | 106              | 46               | 165              | —                   | —                |
| 12 | 59               | 150              | 67               | 171              | —                   | —                |

<sup>a</sup> 每一试验循环后挤压的试样。

<sup>b</sup> 在本次及以下循环中织物不马上润湿。

表 3

试样 C - 2、C - 1、C - 3 测试结果汇总  
吸水量占试样重量的百分比

| 循环 | 试样 C-2           |                  | 试样 C-1 <sup>a</sup> |                  | 试样 C-3 <sup>a</sup> |                  |
|----|------------------|------------------|---------------------|------------------|---------------------|------------------|
|    | 1 Min.           | 3 Min.           | 1 Min.              | 3 Min.           | 1 Min.              | 3 Min.           |
| 1  | 196              | 280              | 190                 | 274              | 194                 | 280              |
| 2  | 203              | 280              | 203                 | 278              | 199                 | 275              |
| 3  | 213              | 292              | 203                 | 270              | 191                 | 265              |
| 4  | 192              | 267              | 175                 | 235              | 164                 | 235              |
| 5  | 197              | 272              | 167                 | 225              | 153 <sup>b</sup>    | 229 <sup>b</sup> |
| 6  | 194              | 271              | 178                 | 252              | 115                 | 202              |
| 7  | 172 <sup>b</sup> | 254 <sup>b</sup> | 118 <sup>b</sup>    | 218 <sup>b</sup> | 0                   | 168              |
| 8  | 170              | 244              | 2                   | 168              | 0                   | 138              |
| 9  | 165              | 254              | 0                   | 45               | 0                   | 125              |
| 10 | 145              | 249              | 0                   | 21               | 0                   | 0                |
| 11 | 138              | 238              | —                   | —                | —                   | —                |
| 12 | 130              | 231              | —                   | —                | —                   | —                |

<sup>a</sup> 每一试验循环后挤压的试样。

<sup>b</sup> 在本次及以下循环中织物不马上润湿。

表 4

试样 D - 4、D - 2、D - 3 和 D - 1 测试结果汇总  
吸水量占试样重的百分比

| 循环 | 试样 D-4 |        | 试样 D-2 |        | 试样 D-3 <sup>a</sup> |                  | 试样 D-1 <sup>a</sup> |                  |
|----|--------|--------|--------|--------|---------------------|------------------|---------------------|------------------|
|    | 1 Min. | 3 Min. | 1 Min. | 3 Min. | 1 Min.              | 3 Min.           | 1 Min.              | 3 Min.           |
| 1  | 198    | 258    | 193    | 253    | 186                 | 240              | 204                 | 265              |
| 2  | 167    | 222    | 163    | 217    | 159                 | 204              | 153                 | 200              |
| 3  | 159    | 214    | 170    | 226    | 150                 | 194              | 136                 | 183              |
| 4  | 152    | 192    | 164    | 212    | 134                 | 171              | 129                 | 168              |
| 5  | 142    | 180    | 156    | 199    | 152                 | 192              | 139                 | 174              |
| 6  | 150    | 194    | 156    | 197    | 157                 | 193              | 150                 | 181              |
| 7  | 141    | 169    | 158    | 187    | 154                 | 188              | 145                 | 168              |
| 8  | 186    | 228    | 162    | 190    | 125                 | 142              | 145                 | 171              |
| 9  | 162    | 195    | 155    | 187    | 155                 | 182              | 131                 | 156              |
| 10 | 146    | 168    | 151    | 174    | 128 <sup>b</sup>    | 150 <sup>b</sup> | 123 <sup>b</sup>    | 150 <sup>b</sup> |
| 11 | 155    | 183    | 162    | 190    | 123                 | 150              | 132                 | 166              |
| 12 | 144    | 173    | 150    | 178    | 133                 | 159              | 139                 | 169              |

<sup>a</sup> 每一试验循环后挤压的试样。

<sup>b</sup> 在本次及以下循环中织物不马上润湿。

为了更好地理解表 2 的数据,按试样循环数对试样吸水重量百分数的数据作图,所得图见图 1。用表 3 的数据作了一个类似的图,见图 2。表 4 的数据按时间间隔的不同分别作图。所以,1 分钟间隔的数据归在一起作图,见图 3,3 分钟间隔的数据归在一起作图,见图 4。在图 3 和图 4 中,为了看图方便,y 轴上的值的范围减缩到只覆盖图上的范围,而非从零吸水量开始。

表中的数据经作图强调后,清楚地表明表面活性剂 A 使聚合物织物具有持久的可湿性。有意思的是,三分钟后试样的最大吸水量似乎与织物上表面活性剂的量成反比。但是,试样表面活性剂涂层的持久性与开始存在的表面活性剂量成正比。如果试样在测试循环之间不经挤压除

水，其持久性提高。经过和未经过挤压除水的试样在高附着量试验中的区别几乎可以忽略。

## 实施例 2

### 防蛋白质污染特性的验证

5

#### ( ELISA 法进行蛋白质检测 )

10

酶连免疫吸附试验 ( ELISA ) 通常用于检测小量体积液体中的抗原和抗体。此试验被采用于检测聚合物非织造织物上的抗原 ( 即一种蛋白质 ) 的存在。该试验基于抗原和与之对应的特定抗体的反应的特性。该抗体带有一结合酶，所述结合酶使抗体暴露于一种合适的试剂时用比色测定法测定抗体的存在。ELISA 法有六个基本步骤：( 1 ) 使非织造织物暴露于抗原中；( 2 ) 加入一惰性蛋白质以防止背景干扰；( 3 ) 将非织造织物暴露于酶结合抗体中，使抗体与可能存在于织物上的抗原可以发生特定结合；( 4 ) 除去未结合抗体；( 5 ) 加入一种对该结合酶特定的且在该酶存在时会产生一种颜色的试剂；和 ( 6 ) 从结合酶与该试剂反应产生的颜色决定织物上抗原的量。

15

20

将 0.05 克人体白蛋白 ( Sigma A9511, Lot 127F9320, Sigma Chemical Company, St. Louis, Missouri )、0.71g 磷酸氢二钠和 250ml Milli - Q 去离子水的混合物搅拌 30 分钟，得一人体白蛋白 ( 蛋白质 A ) 溶液。类似地从 0.007g 人血纤维蛋白原 ( Sigma F4883, Lot 72H9320 )、0.099g 磷酸氢二钠、35ml Milli - Q 去离子水制得人血纤维蛋白原 ( 蛋白质 F ) 溶液。

25

使用了三种不同的聚合物织物。第一种，织物 A，是单位重量为 0.8 osy (  $19\text{g/m}^2$  ) 的聚丙烯纺粘织物。该织物按 Kinney 的美国专利第 3,341,394 号所述生产。第二种织物，织物 B，亦为单位重量是 0.8 osy (  $19\text{g/m}^2$  ) 的聚丙烯纺粘织物。此材料按 Matsuki 等的美国专利第 3,802,817 号所述的方法生产。第三种，织物 C，为包括聚乙烯 - 聚丙烯并列型双组分、3 旦纤维纺粘织物。此织物单位重量仍为 0.8 osy (  $19\text{g/m}^2$  )，按未审查共转让的申请序列第 07/933,444 号生产 ( 申请日为 1992 年 8 月 21 日 )。

30

研究了几种不同的表面活性剂，表面活性剂 A 为实施例 1 使用的表面活性剂。表面活性剂 B 是一种聚乙氧基化辛基酚，Triton<sup>®</sup> X-102 ( Rohm and Haas Co., Philadelphia, Pennsylvania )。表面活性剂 C

也是一种聚乙氧基化辛基酚, Triton<sup>®</sup> X-100 ( Rohm and Haas Co.), 类似 Triton<sup>®</sup> X-102。

将表面活性剂处理一片 6 英寸 × 10 英寸 (约 15cm × 25cm) 的非织造织物上。该织物被置于约 650ml 的表面活性剂组合物中 1 分钟。然后将织物从表面活性剂组合物中取出, 通过一台钳口压重 30 - lb ( 13.6 - kg ) 的 Atlas Laboratory 挤水机。令该织物在通风橱中空气干燥。

对比样是未经表面活性剂处理的织物。试样汇总于表 5 中。

表 5

抗蛋白质污染研究试样汇总

| 试样 | 织物 | 表面活性剂 |                 |                    |
|----|----|-------|-----------------|--------------------|
|    |    | 类型    | 浓度 <sup>a</sup> | % 附着量 <sup>b</sup> |
| A  | A  | —     | —               | —                  |
| B  | A  | A     | 1.0             | 4.6                |
| C  | A  | B     | 0.3             | 1.4                |
| D  | B  | —     | —               | —                  |
| E  | B  | A     | 0.25            | 1.0 ± 0.2          |
| F  | B  | C     | 0.25            | 0.9 ± 0.1          |
| G  | C  | —     | —               | —                  |
| H  | C  | A     | 0.25            | 1.5 ± 0.5          |
| I  | C  | B     | —               | 0.27               |

<sup>a</sup> 占水重量的重量百分数

<sup>b</sup> 占织物干重的重量百分数

织物试样被切成 1-cm × 5-cm 的条, 并放置于硼硅酸盐玻璃试管, 每个试管中一条。除对比样之外, 各织物在室温下暴露在 10ml 蛋白质 A 溶液或 5ml 蛋白质 F 溶液的试管中浸渍 2.5 小时。注意要保证试样完全浸没于每一种和随后所有的溶液中。除去蛋白质溶液, 向各试管中加入 1 : 10 稀释的牛血清清蛋白稀释剂/阻断剂溶液提浓物 ( Kirkegaard and Perry Laboratories 或 KPL, Gaithersburg, Maryland )。然后令试管于室温下保持 1.5 小时。

从各试管中取出所述牛血清清蛋白稀释剂/阻断剂溶液，代之以适当的抗人体白蛋白抗体和过氧化酶结合物（结合位点，PP032，Lot G3406）溶液或抗人体血纤维蛋白原抗体和过氧化酶结合物（结合位点，PP056，Lot G23537B）的稀溶液，在令其在室温下保持约1小时后，试样自试管中取出，相同的样品合并置于烧杯中。试样用20-ml的1:20KPL洗液的稀释液浸泡3次，每次浸泡约30分钟，每一浸泡溶液进行结合酶活性测试；在最后的浸泡溶液中未见有活性。然后试样分别被置于干净的硼硅酸盐玻璃试管中，用铝箔覆盖之，并使其在室温下过夜。

通过混合12片1-mg四亚甲基联苯二胺片剂（Sigma T3405）、250  $\mu$ l 3% 过氧化氢及125ml pH 5.05的磷酸盐-柠檬酸盐缓冲溶液制得酶试剂溶液。向各试管中加入4ml的该溶液，令试样在轻微搅拌和室温下保持20分钟。然后试样被从试管中移走并置于干净试管中。保留在试管中的酶底物溶液变蓝，其（颜色）深浅与织物吸附的蛋白质量成正比。用Varian 2200紫外-可见光谱仪测定各酶底物溶液在650nm的吸光度。结果列于表6中。

表 6  
ELISA 结果汇总

|    | 试验 |    | 蛋白质 |    | 吸光度 <sup>a</sup> |
|----|----|----|-----|----|------------------|
|    | 编号 | 试样 | 存在  | 类型 |                  |
| 5  | 1  | A  | 否   | —  | 0.25             |
|    | 2  | A  | 是   | F  | 0.93 ± 0.14      |
|    | 3  | B  | 否   | —  | 0.02             |
|    | 4  | B  | 是   | F  | 0.22 ± 0.08      |
| 10 | 5  | C  | 否   | —  | 0.20             |
|    | 6  | C  | 是   | F  | 0.88 ± 0.08      |
|    | 7  | D  | 否   | —  | 0.21 ± 0.01      |
|    | 8  | D  | 是   | F  | 1.69 ± 0.55      |
| 15 | 9  | E  | 是   | F  | 0.67 ± 0.32      |
|    | 10 | F  | 是   | F  | 1.03 ± 0.13      |
|    | 11 | D  | 否   | —  | 0.32 ± 0.03      |
|    | 12 | D  | 是   | A  | 0.91 ± 0.21      |
| 20 | 13 | E  | 是   | A  | 0.24 ± 0.03      |
|    | 14 | F  | 是   | A  | 1.02 ± 0.07      |
|    | 15 | G  | 否   | —  | 0.66             |
|    | 16 | G  | 是   | A  | 1.50 ± 0.34      |
| 25 | 17 | H  | 否   | —  | 0.14             |
|    | 18 | H  | 是   | A  | 0.50 ± 0.07      |
|    | 19 | I  | 否   | —  | 0.32             |
|    | 20 | I  | 是   | A  | 1.86 ± 0.57      |

测试重复样时，吸光度值为平均 ± 标准偏差

表 5、6 的数据表明已定义的表面活性剂可以有效地降低聚合物织物对蛋白质的吸附。即使不是测出织物上蛋白质的实际量也是如此。所得吸光度值显然正比于织物吸附的蛋白质的量。

为使表 5 和 6 的数据形象化，制作了织物类型/处理对吸光度的三维柱状图表。第一个是表 6 中试验编号第 1、2、7、8、11、12、15 和 16 号的结果图，如图 5 所示。这些编号的试验是其中织物均未经表面活性剂处理（在本图及后面的图中，术语“原始织物”指未施用表面活性剂组合物和未经有意地浸渍于蛋白质溶液的织物）的对比样。织物 B 在图 5 中两处出现是因为用原始织物进行了两次独立的试验（一为用蛋白质 F，一为用蛋白质 A）。这些图清楚地表明：由于织物上存在吸附的蛋白质，吸光度明显增大。如上所述，虽然吸附的蛋白质量并未测定，但是给定的表面活性剂降低吸附的能力（即：形成抗蛋白质污染的表面）将正比于吸光度值减低至接近原始织物吸光度值的程度。

图 6、7 类似于图 5，不同的是其中的吸光度值对应于分别经表面活性剂 A、B 涂布的织物。具体地说，图 6 是表 6 中试验编号第 3、4、9、13、17 和 18 号的图，图 7 是表 6 中试验编号第 5、6、19、20 的图。因为未作表面活性剂 B 与织物 B 结合的研究，图 7 不包括织物 B。注意图 5 - 7 均有相同的 y 轴比例，故可以直接形象地比较。表面活性剂 A 对表面活性剂 B 的优越性是明显的。

表面活性剂在织物 A 上的作用示于图 8。此图类似于前面诸图，不同的是它仅限于织物 A。它可直接比较表面活性剂 A 和 B 在降低蛋白质吸附的作用。再次可以明显看到表面活性剂 A 的优越性。用织物 B 的数据代替织物 A 的数据得图 9。虽然表面活性剂 A 仍比表面活性剂 C 优越，但其区别没有图 8 明显。织物 C 的类似图也被制作且示于图 10。同样，表面活性剂 A 的优越性显而易见。

### 实施例 3

#### 持久地抗蛋白质污染性能的验证

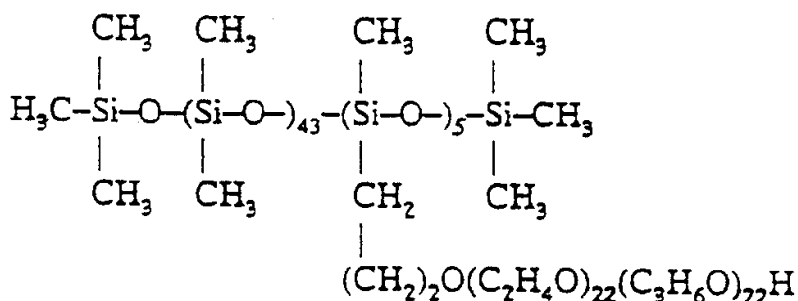
（用放射性标记测量蛋白质）

本实施例中所采用的聚合物织物为单位重量 1.0 osy（约  $24\text{g/m}^2$ ）的纺粘聚丙烯非织造织物。

采用了三种表面活性剂。第一种，表面活性剂 A，为实施例 1 中的线型聚硅氧烷聚醚。所述表面活性剂组合物由 20g 表面活性剂与

1,980g 蒸馏水混合并于室温下搅拌约 70 分钟制得。

第二种表面活性剂，即表面活性剂 D，为具有如下通式的聚硅氧烷聚醚：



该材料数均分子量为 7,700，重均分子量为 17,700，Z 均分子量为 27,700，多分散性为 2.3。该表面活性剂由 20g 表面活性剂与 1,980g 蒸馏水混合并于室温下搅拌约 70 分钟制得。

第三种表面活性剂，即表面活性剂 E，类似于表面活性剂 D。此材料数均分子量为 13,000。其聚醚侧链由 77 %（重量）的亚乙烯基氧和 23 %（重量）的亚丙基氧组成，且亚乙基氧和亚丙基氧重复单元数目之和大于 20。该材料 25 °C 之折光率为 1.442，25 °C 其比重为 1.04g/cm<sup>3</sup>，25 °C 粘度 10,000 厘泊。该表面活性剂组合物由 20g 表面活性剂与 1,980g 的蒸馏水混合且于室温下搅拌约 4.5 小时而制得。

一块 7 英寸 × 7 英寸（约 18-cm × 18-cm）的织物经称重后于室温下浸泡在约 500 - 650ml 的表面活性剂组合物中约 10 - 12 分钟。两块织物各自浸泡于 500 - 650ml 的组合物中。每块织物从组合物中取出后，不经折叠地通过一台具有钳口压重 40 - lb（18.2 - kg）的 Atlas Laboratory 挤水机。该块织物转 90° 后第二次通过该挤水机。然后将该块织物在通风橱中空气干燥过夜。此块织物被再次称重。表面活性剂 A 附着量为占该块织物（试样 A）干重的 3.08 ± 0.31 %（重量）表面活性剂 D 和 E 的附着量分别是 3.17 ± 0.35 和 3.08 ± 0.44（重量），（分别对应试样 B 和 C）。试样 D 是未经处理的织物，即未经表面活性剂涂布的织物。

在将织物暴露于蛋白质之前，试样进行了强烈的洗涤步骤。具体而言，每块经处理的织物即已涂布表面活性剂的织物被切成约 11-mm × 50-mm 的条，并放置于 10-ml 试管中，每个试管一条。室温下向各试管中加入蒸馏水，直至试管上缘下 3mm 处。处理过的织物样条完全浸没

于水平面以下。在不少于 30 分钟（一般约 40 分钟）以后，从各试管中吸出水且换上新鲜的蒸馏水。约 2 小时后，水又被从试管中移出。然后各试管中的织物样条通过向试管中加满蒸馏水再将水吸出的方法漂洗三次。该织物样条被留在试管中，置于通风橱里空气干燥。残留在各样条上的表面活性剂量被发现为  $1.07 \pm 0.10\%$ （重量）。经表面活性剂 D 和 E 处理的织物样条的结果分别为  $0.62 \pm 0.78\%$  和  $0.50 \pm 0.40\%$ 。

所得的织物试样被用于下文所述的血纤维蛋白原蛋白质吸附实验。实验在 Dr. Allan S. Hoffman, Sc. D., Center for Bioengineering, University of Washington 的实验室中进行。

狒狒（*Papio cynocephalus*）的血纤维蛋白原被从 Regional Primate Research Center, University of Washington 提供的柠檬酸盐血浆中纯化。纯化按 Weathersby 等开发出的牛血纤维蛋白原的聚（乙二醇）- $\beta$ -丙氨酸分段沉淀法进行。（Thromb. Res. 10: 245 - 252, 1977），所不同的是一种丝氨酸蛋白酶（Pohl, Methods Enzymol. 182: 68 - 83, 1990；Trasylo<sup>®</sup>, Mobay Chemical Company, New York, New York）的抑制剂抑肽酶（aprotinin）按 40 Kunitz 抑制单位/ml（例如：Hobert 等, J. Biomed. Material. Res. 20: 739 - 772, 1986；Bohnert 等, J. Biomater. Sci. Polym. Ed. 1: 279 - 297, 1990；和 Sheu, 未发表的博士论文, University of Washington, Seattle, 1992）的量被加入到血浆中。

除非另有说明，经纯化的血纤维蛋白原被溶于 pH 7.4 的缓冲溶液，所述缓冲溶液包括 0.01M 柠檬酸钠以防止因蛋白酶污染而结块、0.01M 磷酸氢二钠、0.12M 氯化钠，及用作抑菌剂的 0.02% 叠氮化钠（Bohnert 等, 1990）。该缓冲液在本文中称作为 cPBSz。在渗析、预浸泡、吸附、置换漂洗及最后 24 小时浸泡漂洗中，加入 0.01M 碘化钠以阻断对碘化物潜在的非特异性结合的位点（Sheu 1992: 66）。这一缓冲溶液在本文中称为 cPBSzI。为保持恒定的离子强度，将 cPBSzI 中的氯化钠减少至 0.11M。

合并的（pooled）血纤维蛋白原的浓度用分光光度法确定。将试样稀释至约 0.3 - 0.5mg/ml，根据 280nm 处的吸光度确定其浓度（Mihalyi, Biochem. 7: 208 - 222, 1968）。

血纤维蛋白原试样的碘化用 Horbett（J. Biomed. Mater. Res. 15:

673 - 695, 1981 ) 和 Bergström 等 ( J. Biomed, Mater. Res. 26 : 779 - 790, 1992 ) 所改进的氯化碘法。该方法使用等摩尔的血纤维蛋白原及氯化碘。在反应进行时,  $^{125}\text{I}$  与血纤维蛋白原中的酪氨酸基相连, 处于酚羟基的邻位上。

5        反应混合物在 Biogel P4<sup>®</sup> ( 聚 ( 丙烯酰胺 - 共 - N,N' - 亚甲基双丙烯酰胺 ), Bio - Rad 实验室, Richmond, California ) 上用体积 - 排除色谱 ( Size - exclusion chromatography ) 纯化。该凝胶过滤可使结合与未结合碘分离良好。合并放射性标记血纤维蛋白原的峰级分 ( 1.775ml/级分 ), 然后对 cPBSzI 用纤维素酯膜 ( 分子量范围 12,000 - 14,000, Spectra/Por<sup>®</sup> ) 宽范围渗析。保留物等分后于 - 20 °C 冷冻, 10        一周内使用。

所有材料均同样地研究三遍。洗涤、处理过的 11-mm × 50-mm 样条被切成 11-mm × 15-mm 矩形试样。试样单独地置于聚苯乙烯杯中, 于 4 °C 在 cPBSzI 中浸泡过夜 ( Sheu 1992 : 42 )。使用前, 缓冲溶液在搅拌下用一水龙头吸气器 ( 约 12 - 15 mmHg ) 脱气至少 20 分钟。15

浸泡过夜之后, 吸出缓冲液, 立即换上 2.0ml 新鲜经脱气的 cPBSzI。蛋白质在 cPBSzI 中稀释至最终浓度为 0.2mg/ml。混合物用  $^{125}\text{I}$  - 血纤维蛋白原标记, 得一比活度 ( specific activities ) 为 0.3 - 1 × 10<sup>6</sup> 次/分钟/mg ( cpm/mg )。

20        加入蛋白质之前, 试样在 37 °C 水浴中热平衡至少一小时。蛋白质溶液也于 37 °C 平衡。通过加入 0.5ml 血纤维蛋白原 ( 1mg/ml ) 开始吸附。轻轻地吸移混合蛋白质溶液以防止起泡。试样于 37 °C 保温 2 小时。

每个试样用 25 体积 cPBSzI ( 100ml ) 稀释/置换漂洗终止吸附。稀释/置换法避免了将吸附物暴露于空气中 ( 例如: Bergström 等, 25        1992 )。为使漂洗操作一致, 开发了一种自动系统, 其中注射泵 ( Model 4200 - 17, Harvard Apparatus, South Natick, Massachusetts ) 以 200ml/分钟的速度注入 20-ml, 然后停顿一秒钟, 再以 200ml/分钟加入最后 80-ml。这个两步程序也允许不同比活度的液体放射性废物的分离。

30        将试样置于含 2.0ml cPBSzI 的聚苯乙烯闪烁管中并  $\gamma$  计数 ( Gamma Trac 1185, TM Analytic )。从这些结果计算出以单位织物面积上的质量计的初始吸附量 (  $\mu\text{g}$  吸附血纤维蛋白原/3.3cm<sup>2</sup> )。这

一计算按试样为光滑，平面表面处理，其表面面积为  $2 \times 1.1\text{cm} \times 1.5\text{cm}$ ，或  $3.3\text{cm}^2$ 。

计数后，试样在 cPBSzI 中培养 24 小时（“浸泡漂洗” Sheu 1992: 42）。第二天，它们被浸渍漂洗，置于干净计数管中，再次计数以得到残余蛋白质数量。结果列于表 7。表中各织物的百分附着量为用经上述洗涤程序处理的较大聚合物织物片获得的。

表 7

同位素标记结果汇总

| 试样 | 表面活性剂 |                   | 纳克蛋白质 / $3.3\text{ cm}^2$ 织物 |                |
|----|-------|-------------------|------------------------------|----------------|
|    | 类型    | %附着量 <sup>a</sup> | 初始值                          | 终值             |
| A  | A     | 1.1               | $47 \pm 23$                  | $41 \pm 29$    |
| B  | D     | 0.6               | $573 \pm 175$                | $355 \pm 86$   |
| C  | E     | 0.5               | $2372 \pm 529$               | $2212 \pm 540$ |
| D  | —     | —                 | $3433 \pm 362$               | $2673 \pm 304$ |

<sup>a</sup> 占织物干重的重量百分比。

从表中的数据可以清楚地看到表面活性剂 A 不仅在提供抗蛋白质污染表面方面比表面活性剂 D 和 E 优越，而且几乎完全阻断了织物对蛋白质的吸附。同样重要的事实是虽然涂布的织物经过了强烈的洗涤程序，表面活性剂 A 仍能提供有效的抗蛋白质污染的织物，从而证实了涂布织物具有持久的抗蛋白质污染性质。为更清楚地说明这一优越性，表 7 的数据被制成三维柱状图示于图 11。虽然表面活性剂 D 明显地降低了蛋白质吸附，但在重复实验中仍可观察到较高的蛋白质吸附量。

#### 实施例 4

##### 底物上表面活性剂持久性的验证

一块厚度约 11 mils（约 0.28mm, Cadillac Plastic, Seattle, Washington）的低密度聚乙烯膜被切成若干  $11 \times 55\text{ mm}$  的样条。将各样条置于试管中，向各试管中加入二氯甲烷，其量足以覆盖膜，用铝箔盖住各试管，各试管用超声波处理 15 分钟。将溶剂从试管中除去。依次用丙酮和水重复所述步骤。该样条被从试管中移出且置于一真空干燥器中干燥和保存。

研究了一系列的表面活性剂,包括实施例 3 中的表面活性剂 A、D 和 E。实施例 2 中的表面活性剂 B 和 C 未予测试,因为已知它们在本实施例的底物上很少或没有亲和性。其它包括在本研究中的表面活性剂如下:

5        表面活性剂 F: 一种类似于表面活性剂 D 的聚硅氧烷聚醚, Silwet<sup>®</sup> L-7001 ( Union Carbide Corporation, Danbury, Conneticut )。

表面活性剂 G: 一种类似于表面活性剂 D 的聚硅氧烷聚醚, Silwet<sup>®</sup> L-7604 ( Union Carbide Corporation, Danbury, Conneticut )。

10       表面活性剂 H: 一种类似于表面活性剂 D 的聚硅氧烷聚醚, Silwet<sup>®</sup> L-7605 ( Union Carbide Corporation, Danbury, Conneticut )。

表面活性剂 I: 一种类似于表面活性剂 D 的聚硅氧烷聚醚, Silwet<sup>®</sup> L-7614 ( Union Carbide Corporation, Danbury, Conneticut )。

15       表面活性剂 J: 一种类似于表面活性剂 D 的聚硅氧烷聚醚; 该材料之重均分子量为约 4,800, 含约 18 个二甲基亚甲硅氧基基团, 约 5 个聚醚取代的甲基亚甲硅氧基基团, 且聚醚侧链由 100 % (重量) 的亚乙基氧组成, 含 12 个亚乙基氧重复单元, 且端基是氢。

20       表面活性剂 K: 一种类似于表面活性剂 D 的聚硅氧烷聚醚; 该材料有约 13 个二甲基亚甲硅氧基基团, 约 5 个聚醚取代的甲基亚甲硅氧基基团, 聚醚侧链由 100 % (重量) 氢端基的亚乙基氧组成, 其浊点为约 90 °C ( 1 % 水溶液 ), 20 °C 折射率为 1.455, 25 °C 的比重为 1.070g/cm<sup>3</sup>, 25 °C 粘度为 360mm<sup>2</sup>/sec。

25       表面活性剂 L: 一种类似于表面活性剂 D 的聚硅氧烷聚醚; 该材料重均分子量为约 850, 不含二甲基亚甲硅氧基基团, 约 2 个聚醚取代的甲基亚甲硅氧基基团, 且聚醚侧链由 100 % (重量) 端基为甲基的亚乙基氧组成。

30       表面活性剂 M: 一种类似于表面活性剂 E 的聚硅氧烷聚醚, 其数均分子量为约 5,300, 且其聚醚侧链由 100 % (重量) 的亚乙基氧组成, 具有 12 个亚乙基氧重复单元; 此材料浊点为约 80 °C ( 4 % 水溶液 ), 20 °C 的折射率为 1.450, 25 °C 的比重为 1.060g/cm<sup>3</sup>, 25 °C 粘度为 550mm<sup>2</sup>/sec。

表面活性剂 N: 一种类似于表面活性剂 E 的聚硅氧烷聚醚, 其数均分子量为约 6,000, 且该聚醚侧链由 20 % (重量) 亚乙基氧和 80 %

(重量)亚丙基氧组成,此材料浊点为约 10 °C ( 1 % 水溶液), 20 °C 的折射率为 1.444 , 25 °C 比重为 1.011g/cm<sup>3</sup> , 25 °C 粘度为 300mm<sup>2</sup>/sec。

表面活性剂 P: 一种类似于表面活性剂 E 的聚硅氧烷聚醚, 其数均分子量为约 6,200 且该聚醚侧链由 85 % (重量)亚乙基氧和 15 % (重量)亚丙基氧组成, 该材料浊点约 84 °C ( 1 % 水溶液), 20 °C 折射率为 1.449 , 25 °C 的比重为 1.075g/cm<sup>3</sup> , 25 °C 粘度为 730 厘沲 ( centistokes )。

在每种情况下, 按占水重量的百分数计, 表面活性剂溶液包含 1 % (重量)的表面活性剂。样条在表面活性剂溶液中被浸没 5 - 10 分钟, 取出, 然后使之空气干燥。每个样条中至少取一片用化学分析电子能谱 ( ESCA ) 法分析硅 - 氧 ( Si/C ) 比率, 由 Evans East, Plainsboro, New Jersey 得到 ESCA 数据。所采用的仪器是使用标准的镁 X - 射线源的 Perkin - Elmer PHI Model 5000LS ESCA 光谱仪。(射线)源功率为 400 瓦。分析区域为 1 × 3mm 且起飞角为 45°。所有试样开始时均用低分辨测量扫描以确定何种元素存在及建立初始原子浓度。高分辨 ESCA 复合数据用于确定原子浓度及测量扫描中检测元素的结合能。然后收集 ( collect ) 第二个测量光谱, 以确证在获得复合数据时试样并未发生破坏。元素的定量通过使用能进行图形处理的 ESCA 光谱仪实现。对于碳电子, 取样深度大约为 55Å。

样条然后进行实施例 3 所述的强烈洗涤程序。各膜条被置于 10-ml 试管, 于室温下在蒸馏水中浸泡少于 30 分钟, 然后在新添加新鲜蒸馏水中再浸泡 2 小时。该膜然后用新鲜蒸馏水漂洗三次, 令其干燥。各膜再用 ESCA 分析硅 - 碳比。而且, 实施例 3 的 11 × 50mm 织物试样片进行同样的操作程序, 并分别被表面活性剂 A、D 和 E 进行如上所述的处理后对膜试样进行分析。结果列于表 8。

表 8

膜及织物试样的 ESCA 分析结果汇总

|    | 底物 | 表面活性剂 | ESCA Si/C 比 |      |
|----|----|-------|-------------|------|
|    |    |       | 洗涤前         | 洗涤后  |
| 5  | 膜  | A     | 0.26        | 0.22 |
|    | 膜  | D     | 0.18        | 0.03 |
|    | 膜  | E     | 0.12        | 0.06 |
|    | 膜  | F     | 0.12        | 0.07 |
|    | 膜  | G     | 0.12        | 0.01 |
| 10 | 膜  | H     | 0.11        | 0    |
|    | 膜  | I     | 0.11        | 0    |
|    | 膜  | J     | 0.13        | 0.01 |
|    | 膜  | K     | 0.12        | 0    |
|    | 膜  | L     | 0.07        | 0    |
| 15 | 膜  | M     | 0.04        | 0.01 |
|    | 膜  | N     | 0.11        | 0.01 |
|    | 膜  | P     | 0.09        | 0    |
|    | 织物 | A     | 0.26        | 0.26 |
|    | 织物 | D     | 0.17        | 0.08 |
| 20 | 织物 | E     | 0.16        | 0.08 |

表 8 的数据明显表明仅一种在本发明范围之内的表面活性剂在被测试底物上具有持久性。即，仅表面活性剂 A 经强烈洗涤程序以后仍基本上保留在底物上。这一结论与实施例 1 和 3 的结果相一致，实施例 1 和 3 分别表明表面活性剂 A 提供了持久的可湿性及持久的抗蛋白质污染性能。

这样描述了本发明以后，其在不超出本发明的精神和范围之下的许多变动和修改，对于本领域的普通技术人员将是显而易见的。

# 说明书附图

图 1

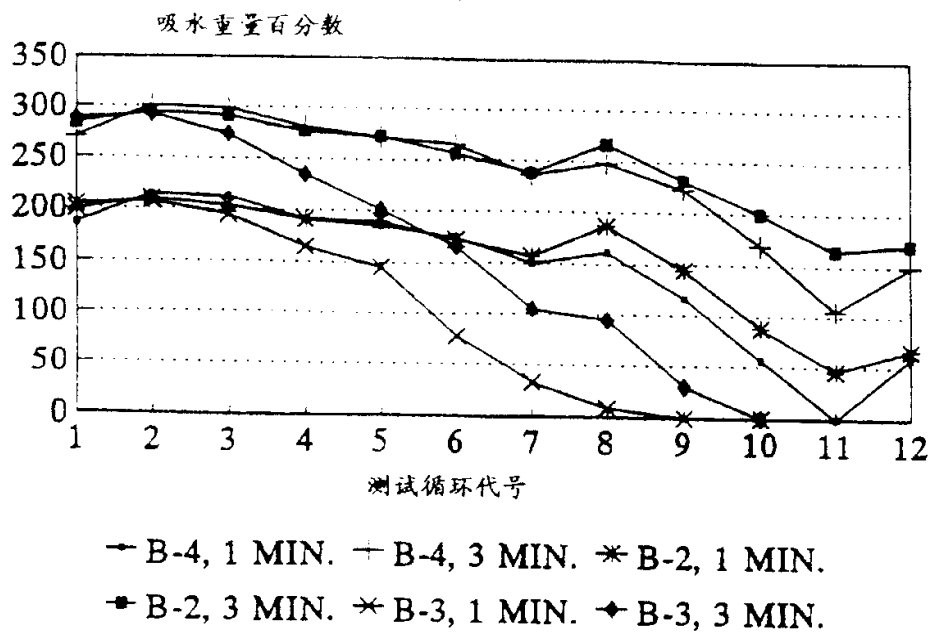
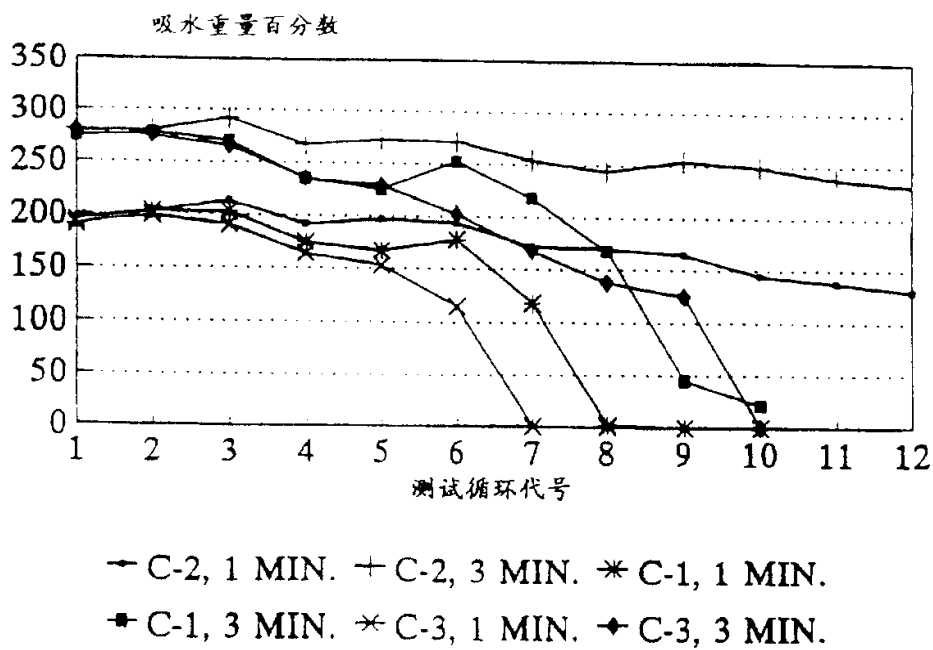
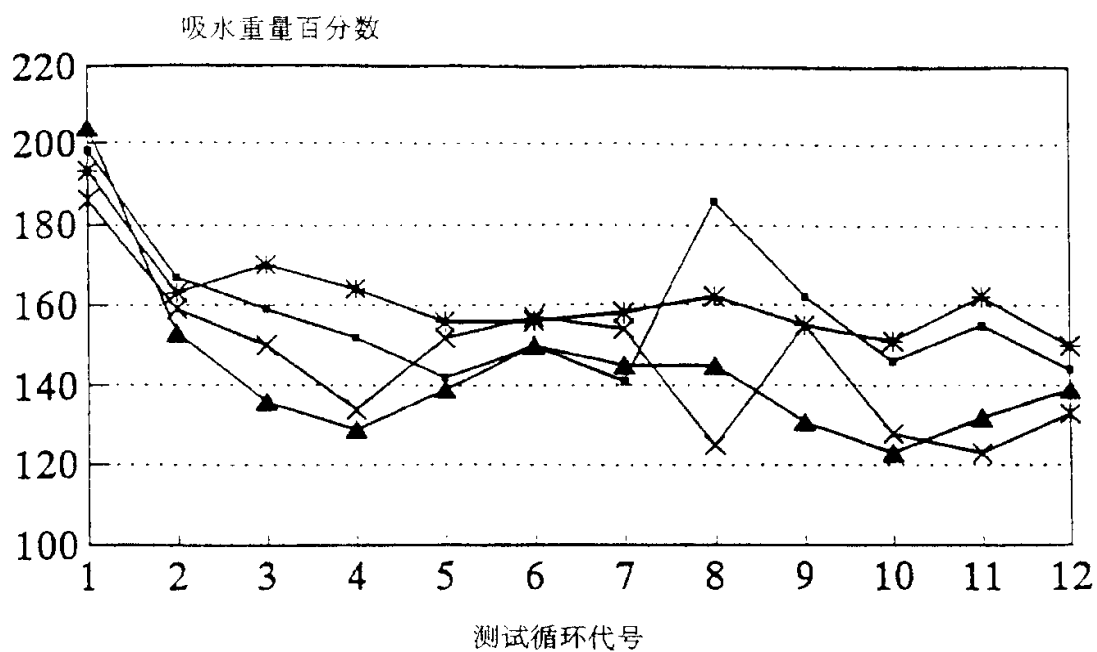


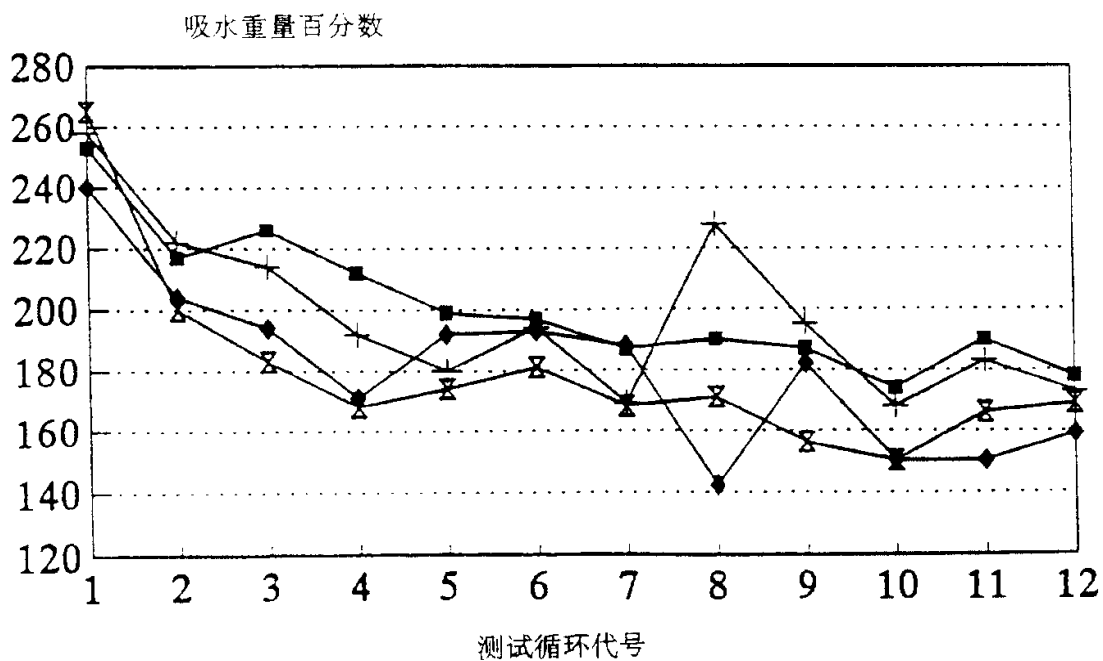
图 2





○ D-4, 1 MIN. \* D-2, 1 MIN. × D-3, 1 MIN. ▲ D-1, 1 MIN.

图 3



+ D-4, 3 MIN. ■ D-2, 3 MIN. ◆ D-3, 3 MIN. × D-1, 3 MIN.

图 4

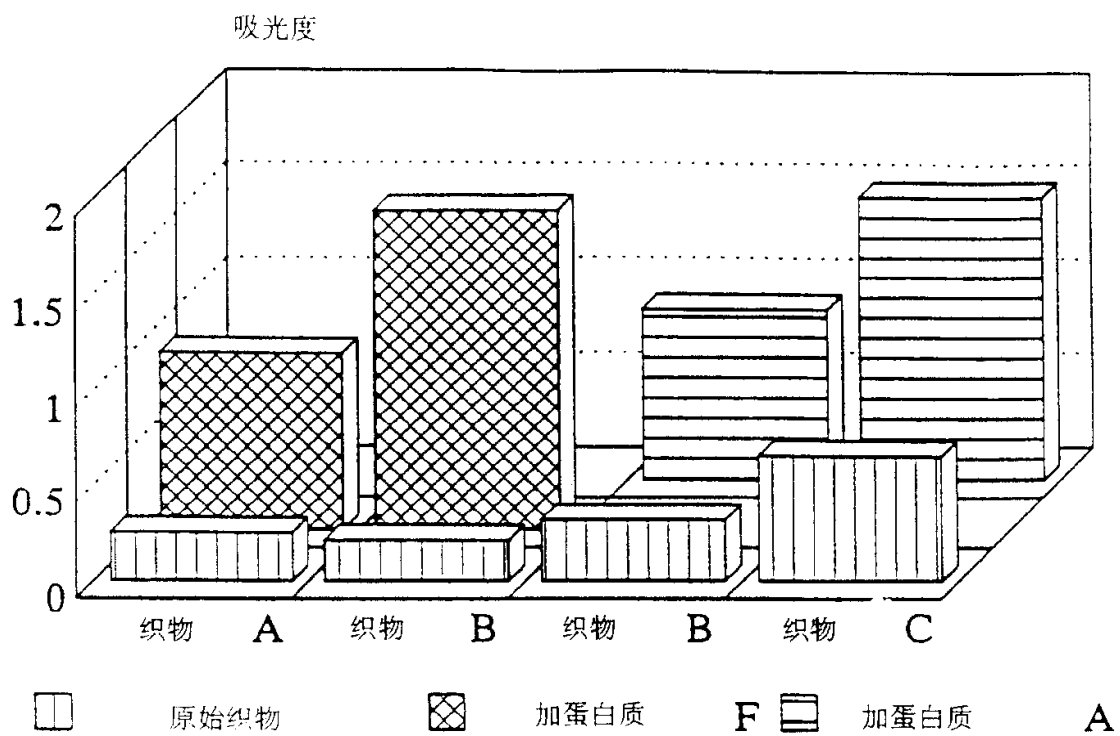


图 5

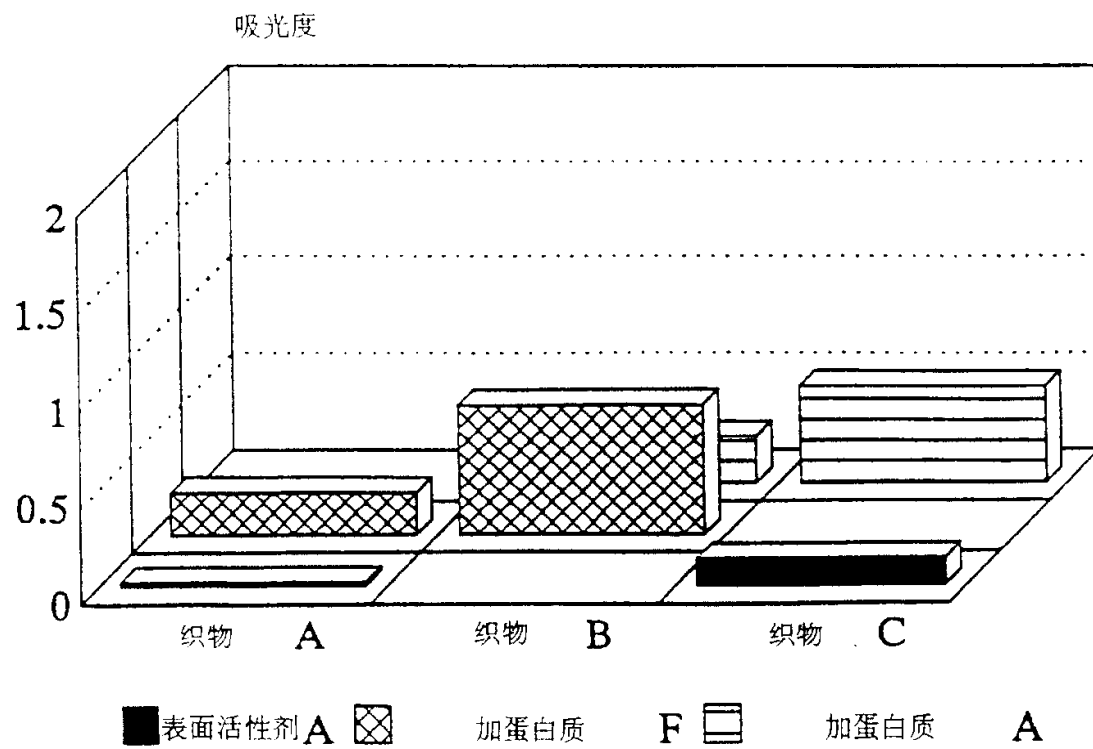


图 6

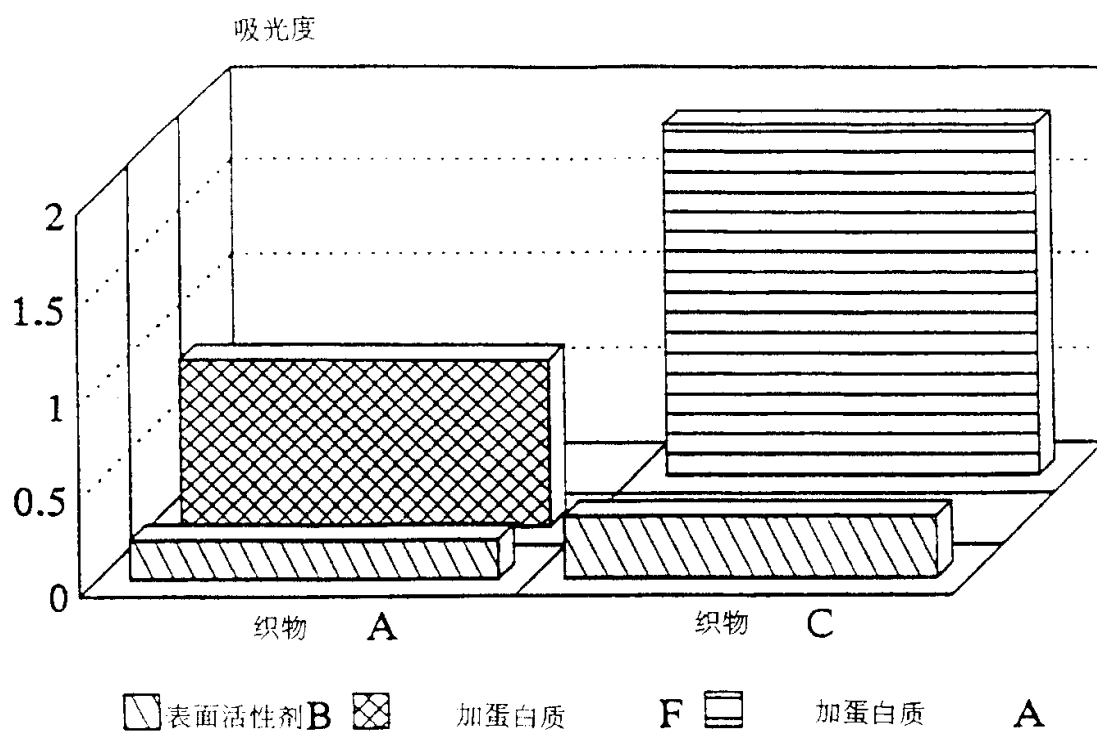


图 7

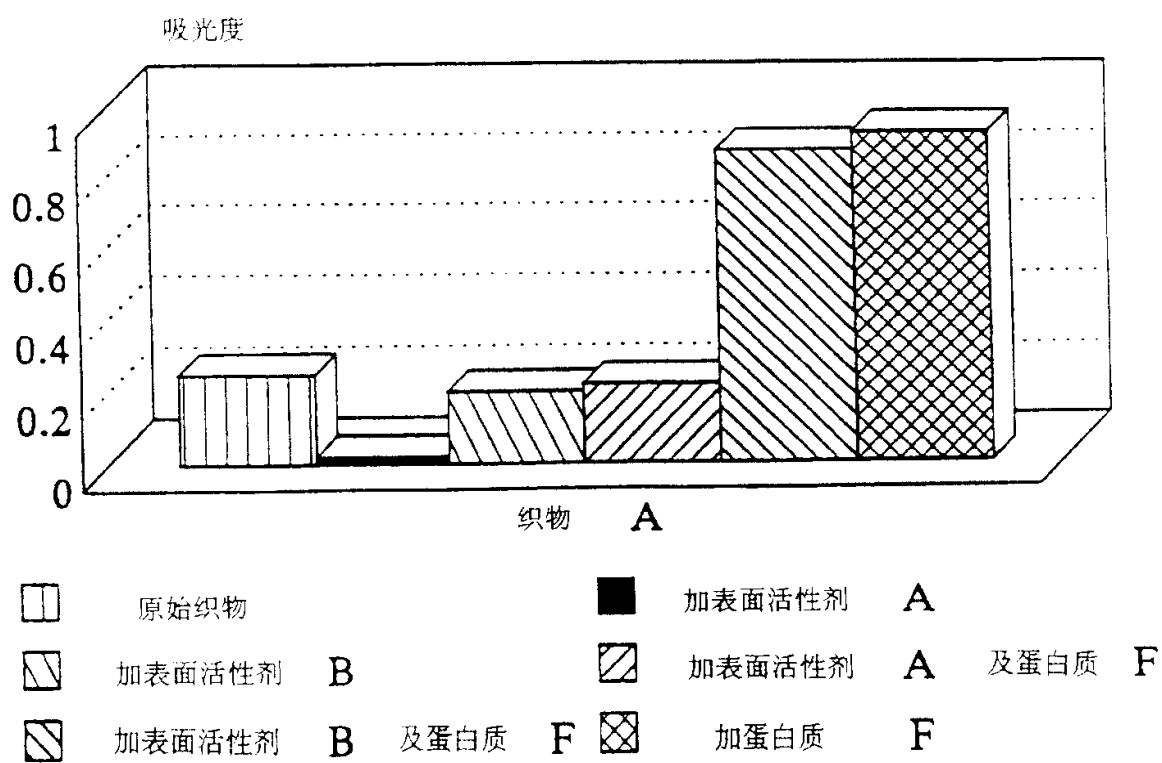


图 8

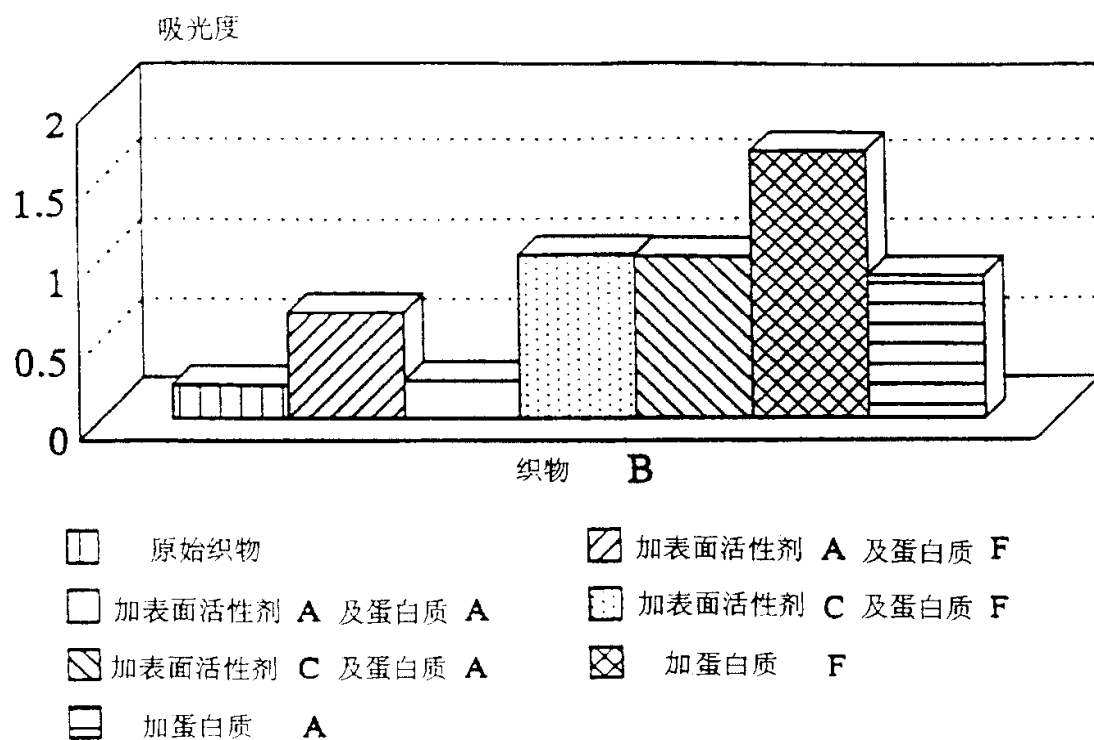


图 9

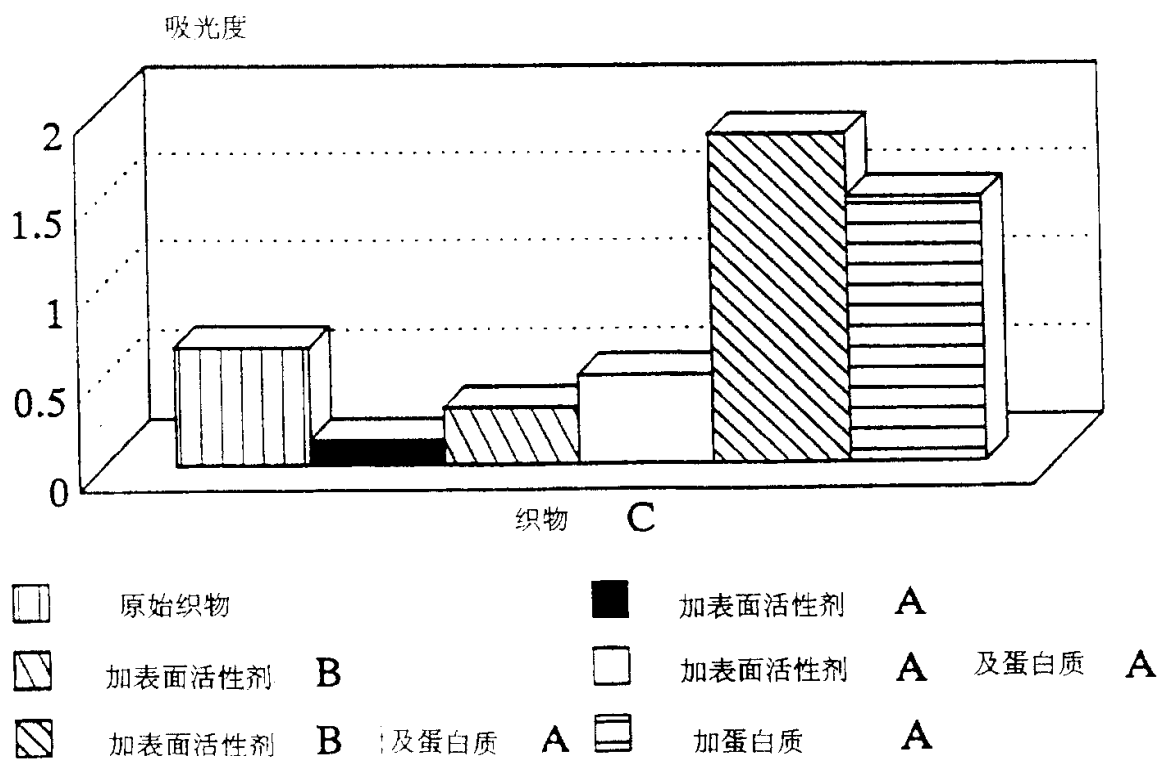


图 10

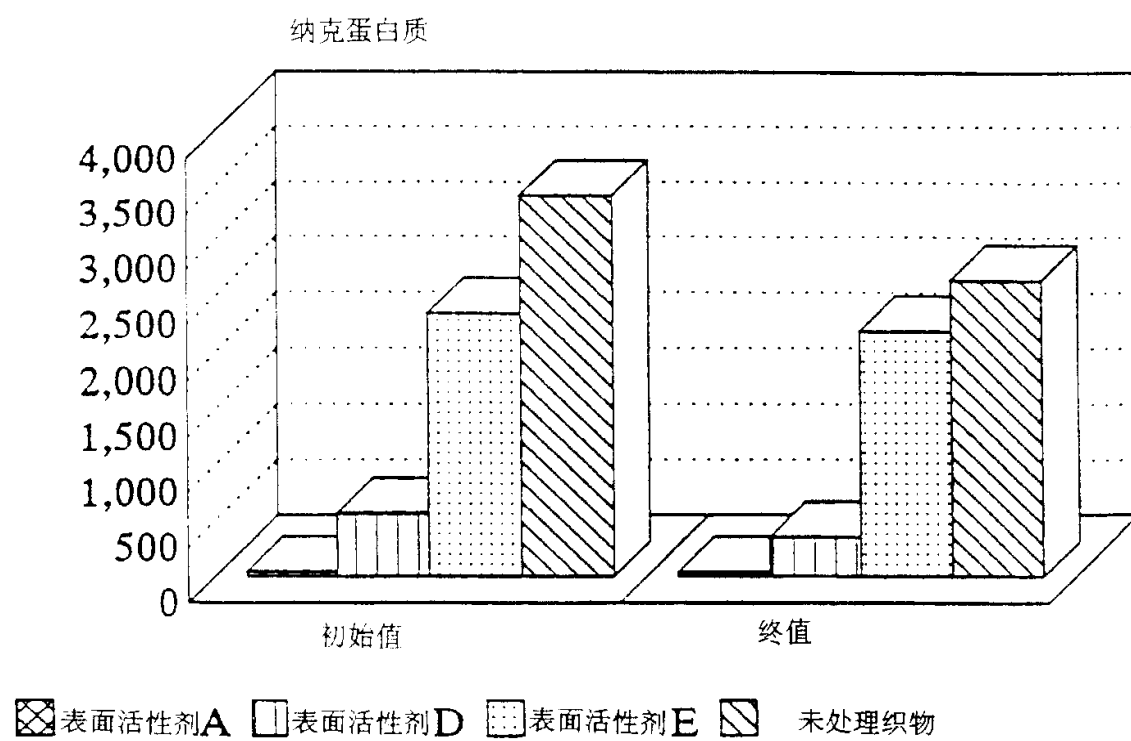


图 11