



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0044219
(43) 공개일자 2011년04월28일

(51) Int. Cl.

C08L 101/14 (2006.01) *C08L 75/14* (2006.01)
C08L 55/02 (2006.01) *C08F 283/04* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-7002874

(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년07월07일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2011년02월07일

(86) 국제출원번호 PCT/US2009/049846

(87) 국제공개번호 WO 2010/005992

국제공개일자 2010년01월14일

(30) 우선권주장

61/078,741 2008년07월07일 미국(US)

(뒷면에 계속)

(71) 출원인

바이오미메디카, 인코포레이티드

미국 캘리포니아 버클리 하인츠 애브뉴 813 (우: 94710)

(72) 발명자

명, 데이비드

미국 95051 캘리포니아 산타 클라라 유닛 8101 코르테즈 드라이브 2600

자아스마, 마이클, 제이.

미국 95051 캘리포니아 산타 클라라 유닛 8101 코르테즈 드라이브 2600

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

남상선

전체 청구항 수 : 총 45 항

(54) 소수성 중합체에서 유래된 친수성 상호 침투 중합체 네트워크

(57) 요약

소수성 열경화성 또는 열가소성 중합체 및 이온성 중합체를 포함하는, 수-팽윤성 IPN 또는 세미-IPN을 포함하는 물질의 조성물, 이러한 조성물로부터 제작된 물품 및 이러한 물품을 이용하는 방법. 본 발명은 또한 소수성 열경화성 또는 열가소성 중합체로부터 수-팽윤성 IPN 또는 세미-IPN을 생성하기 위한 방법을 포함하는데, 이 방법은 이온화가능 단량체 용액을 소수성 열경화성 또는 열가소성 중합체의 고체 형태와 접촉하게 놓는 단계; 상기 이온화가능 단량체 용액을 소수성 열경화성 또는 열가소성 중합체로 확산시키는 단계; 및 상기 이온화가능 단량체를 중합하여 소수성 열경화성 또는 열가소성 중합체 내부에 이온성 중합체를 형성시켜, 그로 인해 IPN 또는 세미-IPN을 형성하는 단계를 포함한다.

(72) 발명자

코르티스, 램프로스

미국 95051 캘리포니아 산타 클라라 유닛 8101 코
르테즈 드라이브 2600

프랑크, 커트

미국 94710 캘리포니아 버클리 하인츠 애브뉴 813

(30) 우선권주장

61/079,060 2008년07월08일 미국(US)

61/095,273 2008년09월08일 미국(US)

61/166,194 2009년04월02일 미국(US)

특허청구의 범위

청구항 1

소수성 열경화성 또는 열가소성 중합체 및 이온성 중합체를 포함하는 수-팽윤성(water-swelling) IPN 또는 세미-IPN을 포함하는 물질의 조성물.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 IPN 또는 세미-IPN이 상기 소수성 열경화성 또는 열가소성 중합체보다 더 낮은 마찰 계수를 나타내는, 조성물.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 IPN 또는 세미-IPN이 상기 소수성 열경화성 또는 열가소성 중합체보다 더 수-팽윤성인, 조성물.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 IPN 또는 세미-IPN이 상기 소수성 열경화성 또는 열가소성 중합체보다 더 높은 전도성을 나타내는, 조성물.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 IPN 또는 세미-IPN이 이온화가능 단량체 전구체를 소수성 열경화성 또는 열가소성 중합체로 확산시키는 단계, 및 상기 단량체를 중합하여 이온성 중합체를 형성하는 단계에 의해 형성되는, 조성물.

청구항 6

제 1항에 있어서, 항-산화제를 추가로 포함하는, 조성물.

청구항 7

제 1항에 있어서, 물을 추가로 포함하는, 조성물.

청구항 8

제 7항에 있어서, 상기 물이 상기 조성물의 제 1 부분으로부터 상기 조성물의 제 2 부분까지 수화 구배를 형성시키는, 조성물.

청구항 9

제 7항에 있어서, 상기 물 내에 용해된 전해질을 추가로 포함하는, 조성물.

청구항 10

제 1항에 있어서, 상기 IPN 또는 세미-IPN이 음으로 하전된, 조성물.

청구항 11

제 1항에 있어서, 상기 소수성 열경화성 또는 열가소성 중합체가 상기 이온성 중합체와 물리적으로 뒤얹힌, 조성물.

청구항 12

제 1항에 있어서, 상기 소수성 열경화성 또는 열가소성 중합체가 상기 이온성 중합체에 화학적으로 가교된, 조성물.

청구항 13

제 1항에 있어서, 상기 소수성 열경화성 또는 열가소성 중합체가 정연(ordered) 도메인 및 비정연(disordered)

도메인을 포함하는, 조성물.

청구항 14

제 13항에 있어서, 상기 이온성 중합체가 상기 비정연 도메인에 배치된, 조성물.

청구항 15

제 1항에 있어서, 상기 소수성 열경화성 또는 열가소성 중합체가 폴리우레탄, 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리디 메틸실록산, 및 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌으로 이루어진 군에서 선택된 것인, 조성물.

청구항 16

제 1항에 있어서, 상기 이온성 중합체가 카르복실레이트기(carboxylate group)를 포함하는, 조성물.

청구항 17

제 16항에 있어서, 상기 이온성 중합체가 설포네이트기(sulfonate group)를 추가로 포함하는, 조성물.

청구항 18

제 1항에 있어서, 상기 이온성 중합체가 설포네이트기를 포함하는, 조성물.

청구항 19

제 1항에 있어서, 상기 이온성 중합체가 폴리아크릴산인, 조성물.

청구항 20

제 1항에 있어서, 상기 이온성 중합체가 상기 조성물의 제 1 부분으로부터 상기 조성물의 제 2 부분까지 농도 구배를 형성시키는, 조성물.

청구항 21

제 20항에 있어서, 상기 농도 구배가 상기 조성물 내에 강성 구배(stiffness gradient)를 제공하는, 조성물.

청구항 22

제 1항에 있어서, 상기 소수성 열경화성 또는 열가소성 중합체가 제 1 소수성 열경화성 또는 열가소성 중합체를 포함하고, 상기 조성물이 제 2 소수성 열경화성 또는 열가소성 중합체를 추가로 포함하는, 조성물.

청구항 23

제 22항에 있어서, 상기 제 2 소수성 열경화성 또는 열가소성 중합체가 제 1 소수성 열경화성 또는 열가소성 중합체로부터의 층 분리물(layer separate)에 배치된, 조성물.

청구항 24

제 22항에 있어서, 상기 제 2 소수성 열경화성 또는 열가소성 중합체가 제 1 소수성 열경화성 또는 열가소성 중합체를 통해 확산되는, 조성물.

청구항 25

소수성 열경화성 또는 열가소성 중합체로부터 수-팽윤성 IPN 또는 세미-IPN을 생성하기 위한 방법으로서,

이온화가능 단량체 용액을 소수성 열경화성 또는 열가소성 중합체의 고체 형태와 접촉하게 두는 단계; 상기 이온화가능 단량체 용액을 열경화성 또는 열가소성 중합체로 확산시키는 단계; 및 상기 이온화가능 단량체를 중합하여 열경화성 또는 열가소성 중합체 내부에 이온성 중합체를 형성시켜, 그로 인해 IPN 또는 세미-IPN을 형성하는 단계를 포함하는,

소수성 열경화성 또는 열가소성 중합체로부터 수-팽윤성 IPN 또는 세미-IPN을 생성하기 위한 방법.

청구항 26

제 25항에 있어서, 항-산화제를 첨가하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 27

제 25항에 있어서, IPN 또는 세미-IPN을 물을 이용해 팽윤시키는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 28

제 27항에 있어서, 상기 조성물의 제 1 부분으로부터 상기 조성물의 제 2 부분까지 수화 구배를 형성시키는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 29

제 25항에 있어서, IPN 또는 세미-IPN을 전해질 용액을 이용해 팽윤시키는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 30

제 25항에 있어서, 상기 소수성 열경화성 또는 열가소성 중합체와 상기 이온성 중합체를 화학적으로 가교하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 31

제 25항에 있어서, 상기 소수성 열경화성 또는 열가소성 중합체를 상기 이온성 중합체와 물리적으로 뒤얹히게 하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 32

제 25항에 있어서, 상기 소수성 열경화성 또는 열가소성 중합체가 정연 도메인 및 비정연 도메인을 포함하는, 방법.

청구항 33

제 32항에 있어서, 중합 단계 이전에, 상기 비정연 도메인을 상기 이온화가능 단량체 용액을 이용해 팽윤시키는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 34

제 25항에 있어서, 상기 소수성 열경화성 또는 열가소성 중합체가 폴리우레탄, 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리 디메틸실록산, 및 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌으로 이루어진 군에서 선택된 것인, 방법.

청구항 35

제 25항에 있어서, 상기 이온화가능 단량체가 카르복실레이트기를 포함하는, 방법.

청구항 36

제 25항에 있어서, 상기 이온화가능 단량체가 설포네이트기를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 37

제 25항에 있어서, 상기 이온화가능 단량체가 설포네이트기를 포함하는, 방법.

청구항 38

제 25항에 있어서, 상기 이온화가능 단량체 용액이 아크릴산 용액인, 방법.

청구항 39

제 25항에 있어서, 열가소성 중합체의 소수성 열경화성을 통해, 이온화가능 단량체 용액의 위치선택적(regioselective) 확산을 통해, IPN 또는 세미-IPN 내에서 이온성 중합체의 농도 구배를 형성시키는 단계를 추

가로 포함하는, 방법.

청구항 40

제 39항에 있어서, 상기 농도 구배가 상기 조성물 내에 강성 구배를 제공하는, 방법.

청구항 41

제 25항에 있어서, 상기 소수성 열경화성 또는 열가소성 중합체가 제 1 소수성 열경화성 또는 열가소성 중합체이고, 상기 방법이, 중합 단계 이전에, 이온화가능 단량체 용액을 제 2 소수성 열경화성 또는 열가소성 중합체의 고체 형태에 접촉하게 두는 단계; 및 상기 이온화가능 단량체 용액을 제 2 소수성 열경화성 또는 열가소성 중합체로 확산시키는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 42

제 41항에 있어서, 상기 제 2 소수성 열경화성 또는 열가소성 중합체가 상기 제 1 소수성 열경화성 또는 열가소성 중합체에 근접한, 분리된 층에 존재하는, 방법.

청구항 43

제 41항에 있어서, 상기 제 2 소수성 열경화성 또는 열가소성 중합체가 상기 제 1 소수성 열경화성 또는 열가소성 중합체 내에서 확산되는, 방법.

청구항 44

제 25항에 있어서, 상기 IPN 또는 세미-IPN을 제 1형에서 제 2형으로 변화시키는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 45

제 44항에 있어서, 상기 변화 단계가 상기 IPN 또는 세미-IPN을 가열하는 단계를 포함하는, 방법.

명세서

기술 분야

[0001] **연관된 출원에 대한 교차 참조**

[0002] 본 출원은 2008년 7월 7일에 출원된 미국 특허 출원 제 61/078,741호; 2008년 7월 8일에 출원된 미국 특허 출원 제 61/079,060호; 2008년 9월 8일에 출원된 미국 특허 출원 제 61/095,273호; 및 2009년 4월 2일에 출원된 미국 특허 출원 제 61/166,194호에 대한 우선권을 주장하고, 이러한 각각의 선 출원의 개시는 참조문헌으로서 본원에 통합된다.

[0003] **참조문헌으로서의 통합**

[0004] 본 명세서에서 언급된 모든 공개공보 및 특허 출원은 각각의 개별 공개공보 또는 특허 출원이 구체적이고 개별적으로 참조문헌으로서 표시된 경우와 같이 동일한 범위로 본원에 참조문헌으로서 통합된다.

[0005] **본 발명의 기술 분야**

[0006] 본 발명은 세미-(semi-) 및 충분한(fully) 상호 침투 중합체 네트워크, 세미- 및 충분한 상호 침투 중합체 네트워크를 만드는 방법, 이러한 세미- 및 충분한 상호 침투 중합체 네트워크로부터 제작된 물품, 및 이러한 물품의 이용 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0007] 충분한 상호 침투 중합체 네트워크(IPN's) 및 세미-상호 침투 중합체 네트워크("세미-IPN's")는 다양한 출발 물질로부터 생성되어왔으며, 다양한 분야의 적용을 위해 사용되어져 왔다. IPN's 및 세미-IPN's는 이들이 제작되어진 중합체의 유리한 특성을 결합할 수 있고 이들의 구성요소 중합체의 일부 원치 않는 특성을 회피할 수 있다.

[0008] 기존 IPN's 및 세미-IPN's는 생체의학 분야의 적용, 예컨대, 인공 연골로서 또는 임플란트를 위한 코팅으로 이용되도록 제안되어 왔다. 예를 들어, 미국 특허 공개공보 제 2005/0147685호; 미국 특허 공개공보 제 2009/0035344호; 및 미국 특허 공개공보 제 2009/008846호를 참조하라. 그러나, 이들의 제안된 분야의 적용에 있어서 IPN's 및 세미-IPN's의 유용성은 이들의 조성의 특성에 의해 제한된다. 또한, 출발 물질 및 이러한 기존 조성의 제조 과정은 IPN 또는 세미-IPN의 생성물 특성뿐만 아니라, 제조 과정의 상업적 생존력 및 이러한 과정으로 제작된 물품을 제한한다. 또한, 기존 IPN's 및 세미-IPN's의 기계적 특성은 종종 대부분 본질적으로 친수성, 수-팽윤성 중합체의 경우에, 사용된 구성요소 중합체의 기계적 특성에 의해 제한되는데, 이는 일반적으로 매우 낮다. 예를 들어, 선행 기술은 상업적으로 이용가능한 소수성 열경화성 또는 열가소성 중합체, 예컨대, 폴리우레탄 또는 ABS로부터 수-팽윤성 IPN 또는 세미-IPN을 제작하기 위한 실행가능한 방법을 기재하고 있지 않다.

[0009] 마지막으로, 기존 IPN 및 세미-IPN 조성의 유용성 및 이러한 조성으로부터 형성된 제품의 가치는 원하는 특성, 예컨대, 강도, 윤활성 및 내마모성을 지닌 IPN's 및 세미-IPN's 생성하지 못한다는 제한이 있었다.

발명의 내용

[0010] 발명의 요약

[0011] 특정 의학 분야의 적용을 위해 요망되는 기계적 특성은 많은 친수성 출발 물질의 가능성 범위를 종종 벗어난다. 따라서, 본 발명의 일 양태는 소수성 출발 물질의 높은 기계적 강도의 이점을 취하고, 이러한 물질과 특정 이온성 중합체를 유용한 방법으로 결합시켜 높은 기계적 강도뿐만 아니라 기타 원하는 특성의 목표를 달성하는 것이다. 따라서, 선행 기술은 수-팽윤성 중합체를 택하고, 이들을 더 강하게 만들도록 시도하는 반면, 본 발명의 일 양태는 강한 물질을 택하고, 이들을 더욱 수-팽윤성으로 만든다.

[0012] 이러한 적용의 목적을 위한, "상호 침투 중합체 네트워크" 또는 "IPN"은 분자 스케일 상에서 적어도 부분적으로 서로 얽혀있으나, 서로에 대해 공유 결합 되지는 않았으며, 화학 결합이 깨지지 않는 한 분리될 수 없는, 두 개 이상의 중합체 네트워크를 포함하는 물질이다. "세미-상호 침투 중합체 네트워크" 또는 "세미-IPN"은 적어도 일부 선형 또는 가지형 거대 분자에 의한 적어도 하나의 네트워크의 분자 스케일 상에서의 침투를 특징으로 하는, 하나 이상의 선형 또는 가지형 중합체 및 하나 이상의 중합체 네트워크를 포함하는 물질이다. IPN과 다르게, 세미-IPN는 적어도 하나의 구성요소 중합체 네트워크가 공유 결합에 의해 화학적으로 가교되지 않은, 중합체 혼합(blend)이다.

[0013] "중합체"는 단일중합체(한 종류의 단량체에서 유래된 중합체) 및 공중합체(하나 이상의 종류의 단량체에서 유래된 중합체)를 포함하는 거대 분자를 포함하는 물질이다. "소수성 중합체"는 하기 두가지 특성 중 적어도 하나의 특성을 갖는 전-형성된 중합체 네트워크이다: (1) 적어도 45°의 표면 물 접촉각 및 (2) ASTM 시험 표준 D570에 따라서 실온에서 24 시간 후 2.5% 이하의 수분 흡수를 보임. "친수성 중합체"는 45° 미만의 표면 물 접촉각을 갖고 ASTM 시험 표준 D570에 따라서 실온에서 24 시간 후 2.5% 이상의 수분 흡수를 보이는 중합체 네트워크이다. "이온성 중합체"는 이들의 특성 및 위치와 관계없이, 적어도 2 중량%의 이온성 또는 이온화가능 단량체(ionizable monomers)(또는 상기 둘 모두)를 포함하는 거대 분자로 구성된 중합체로 정의된다. "이온화가능 단량체"는 다른 단량체에 화학적으로 결합되어 중합체를 형성할 수 있고, 또한 산성 작용기, 예컨대, 카르복실산 및/또는 황산 작용기의 존재에 의해 음으로 하전될 수 있는 능력을 갖는 소분자이다. "열경화성 중합체"는 열가소성 중합체와 달리, 가열시 녹지 않는다. 열경화성 중합체는 최초 제작시 일정한 형상으로 "설정(set)"되고, 그 후에 흐르거나 녹지 않으나, 가열시 어느정도 분해되고, 종종 높게 가교되고/되거나 공유적으로 가교된다. "열가소성 중합체"는 열경화성 중합체와 달리, 가열시 녹거나 흐른다. 열가소성 중합체는 보통 공유적으로 가교되지 않는다. "상 분리"는 단일-상 시스템에서 다중-상 시스템으로의 전환; 특히 블록(block) 공중합체의 두개의 섞이지 않는 블록의 두개의 상으로의 분리로 정의되며, 약간의 간기(interphase)에서 적은 정도의 혼합이 발생할 가능성을 지닌다. 본 발명은 보통 상업적으로 이용가능한 소수성 열경화성 또는 열가소성 중합체, 예컨대, 폴리우레탄 또는 ABS를 개질시켜, 새로운 특성, 예컨대, 강도, 윤활성, 전기 전도성 및 내마모성을 생성시키는 방법을 포함한다. 다른 가능한 소수성 열경화성 또는 열가소성 중합체는 하기에 기재되어 있다. 본 발명은 또한 IPN 및 세미-IPN 조성을 비롯하여 이러한 조성으로부터 제작된 물품 및 이러한 물품의 이용 방법을 포함한다. 본 발명의 IPN 및 세미-IPN 조성은 하기 특성 중 한가지 이상을 달성할 수 있다: 고 인장력 및 압축 강도; 낮은 마찰 계수; 높은 수분 함량 및 팽윤성(swellability); 높은 투과성; 생체 적합성; 및 생체 안정성.

- [0014] 본 발명의 적용은 친수성, 윤활성 사이딩(lubricious sidings) 또는 코팅의 형성으로 두개의 베어링 표면 사이에 정적 및 동적 마찰 계수를 감소시키고, 선박, 다이빙 또는 수영복, 기타 수중 작업 또는 물에 뜨는 개체 또는 파이프에서 드래그(drag) 및/또는 생물막(biofilm) 형성 및/또는 바나클(barnacle) 형성을 감소시킨다. 더욱이, 본 발명은 전류의 전도성, 또는 이온의 투과성을 필요로 하는 전기 화학적 적용, 예컨대, 양성자 교환 막, 연료 전지, 여과 장치 및 이온 교환 막에서 잠재력을 갖는다. 더욱이, 본 발명은 적용, 예컨대, 엔진, 피스톤, 또는 기타 기계 또는 기계부를 위한 작동부 및 베어링의 제작 방법으로서 이용될 수 있다. 또한, 본 발명은 연골 대체물, 정형외과적 관절 교체 및 표면 처리 장치(resurfacing devices) 또는 이의 구성요소, 척추 디스크, 스텐트(stents), 혈관 또는 요도 카테터(urinary catheters), 콘돔, 심장 판막, 혈관 이식, 및 신체의 기타 영역, 예컨대, 피부, 뇌, 척추, 소화기 계통, 후두, 및 일반적으로 연부 조직에 서 단기 및 장기 임플란트를 포함하는 수많은 생체 의학 적용분야에서 이용될 수 있다. 더욱이, 다양한 수술 도구 및 기구의 구성요소로서 이용될 수 있다. 이러한 적용 모두에서, 약물이 국소적인 약물 전달을 위해 물질에 통합될 수 있다. 이러한 상호 침투 중합체 네트워크는 또한 치료제가 중합체 매트릭스로부터 방출되는 특정 약물 전달 비히클을 제작하기 위해 이용될 수 있다. 본 발명의 일 양태는 소수성 열경화성 또는 열가소성 중합체 및 이온성 중합체의 수-팽윤성 IPN 또는 세미-IPN의 구성요소를 제공한다. 일부 구체예에서, 상기 IPN 또는 세미-IPN은 소수성 열경화성 또는 열가소성 중합체보다 낮은 마찰 계수를 나타낸다. 일부 구체예에서, 상기 IPN 또는 세미-IPN은 소수성 열경화성 또는 열가소성 중합체보다 더욱 수-팽윤성이며, 크리프에 대해 더 높은 저항성을 보이고/보이거나 더 높은 전도성 및 투과성을 나타낸다. 상기 조성의 일부 구체예는 또한 항산화제를 포함한다.
- [0015] 일부 구체예에서, 상기 IPN 또는 세미-IPN은 이온화가능 단량체 전구체 용액을 소수성 열경화성 또는 열가소성 중합체에 확산시키고, 단량체를 중합하여 이온성 중합체를 형성시킴에 의해 형성된다.
- [0016] 일부 구체예에서, 상기 조성은 또한, 상기 조성의 제 1 부분에서 상기 조성의 제 2 부분까지 수화 구배를 형성시킬 수 있는 물을 포함한다. 전해질이 상기 물에 용해될 수 있다. IPN 또는 세미-IPN은 또한 음으로 하전될 수 있다. 다양한 구체예에서, 상기 소수성 열경화성 또는 열가소성 중합체는 이온성 중합체와 물리적으로 뒤엎히거나 화학적으로 가교될 수 있다.
- [0017] 일부 구체예에서, 소수성 열경화성 또는 열가소성 중합체는 정연한 도메인 및 비정연한(disordered) 도메인을 가지며, 이온성 중합체는 비정연한 도메인에 배치될 수 있다.
- [0018] 다양한 구체예에서, 소수성 열경화성 또는 열가소성 중합체는 폴리우레탄, 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리디메틸실록산 및 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다. 이온성 중합체는, 예를 들어, 폴리(아크릴산) 또는 폴리(설포프로필 메타크릴레이트), 이의 조합물 또는 유도체일 수 있다. 이온성 중합체는 카르복실레이트기 및/또는 설포네이트기를 포함할 수 있다.
- [0019] 일부 구체예에서, 이온성 중합체는 조성의 제 1 부분에서 조성의 제 2 부분까지 농도 구배를 형성한다. 상기 농도 구배는, 조성 내에서, 예를 들어 강성(stiffness) 및/또는 수화 구배를 제공할 수 있다.
- [0020] 일부 구체예는 제 1 소수성 열경화성 또는 열가소성 중합체로부터 분리된 층에 배치될 수 있거나, 제 1 소수성 열경화성 또는 열가소성 중합체를 통해 확산될 수 있는, 제 2 소수성 열경화성 또는 열가소성 중합체를 포함한다.
- [0021] 본 발명의 또 다른 양태는 하기 단계를 포함하는 소수성 열경화성 또는 열가소성 중합체로부터 수-팽윤성 IPN 또는 세미-IPN을 생성하는 방법을 제공한다: 소수성 열경화성 또는 열가소성 중합체의 고체 형태와 접촉하도록 이온화가능 단량체 용액을 배치하는 단계; 이온화가능 단량체 용액을 열경화성 또는 열가소성 중합체에 확산시키는 단계; 및 이온화가능 단량체를 중합시켜 열경화성 또는 열가소성 중합체 내에 이온성 중합체를 형성시킴으로서, IPN 또는 세미-IPN을 형성하는 단계.
- [0022] 일부 구체예는, 항산화제를 첨가하는 단계를 포함한다. 일부 구체예는 IPN 또는 세미-IPN을 물을 이용해 팽윤시켜, 예를 들어, 조성의 제 1 부분에서 조성의 제 2 부분까지 수화 구배를 형성시키는 단계를 포함한다. 상기 방법은 또한 IPN 또는 세미-IPN을 전해질 용액을 이용하여 팽윤시키는 단계를 포함할 수 있다. 다양한 구체예는 소수성 열경화성 또는 열가소성 중합체를 이온성 중합체와 물리적으로 뒤엎히거나, 화학적으로 가교하는 단계를 포함한다.
- [0023] 소수성 열경화성 또는 열가소성 중합체가 정연한 도메인 및 비정연한 도메인을 갖는 구체예에서, 상기 방법은 중합 단계에 앞서, 이온화가능 단량체 용액을 이용해 비정연 도메인을 팽윤시키는 단계를 포함할 수 있다.

- [0024] 일부 구체예에서, 소수성 열경화성 또는 열가소성 중합체는 폴리우레탄, 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리디메틸 실록산, 및 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌으로 이루어진 군에서 선택된다. 이온화가능 단량체 용액은 아크릴 산 용액일 수 있으며, 카르복실레이트기 및/또는 설포네이트기를 지닌 단량체를 포함할 수 있다.
- [0025] 일부 구체예에서, 상기 방법은 이온화가능 단량체 용액의 위치선택적(regioselective) 확산을 통해, 열가소성 중합체의 소수성 열경화성을 통해, IPN 또는 세미-IPN 내에서 이온성 중합체의 농도 구배를 형성시켜, 예를 들어, 조성 내에서 강성 및/또는 수화 구배를 제공하는 단계를 포함한다.
- [0026] 상기 방법의 일부 구체예는, 중합 단계 이전에, 제 2 소수성 열경화성 또는 열가소성 중합체의 고체 형태와 접촉하도록 이온화가능 단량체 용액을 배치하는 단계; 및 이온화가능 단량체 용액을 제 2 소수성 열경화성 또는 열가소성 중합체에 확산시키는 단계를 포함할 수 있다. 이러한 구체예에서, 제 2 소수성 열경화성 또는 열가소성 중합체는 제 1 소수성 열경화성 또는 열가소성 중합체에 근접한 분리 층에 존재할 수 있거나, 제 1 소수성 열경화성 또는 열가소성 중합체 내에 확산될 수 있다.
- [0027] 일부 구체예는 예컨대, IPN 또는 세미-IPN를 가열시켜, IPN 또는 세미-IPN을 제 1형에서 제 2형으로 변환시키는 단계를 포함한다.
- [0028] 본 발명의 또 다른 양태는 소수성 열경화성 또는 열가소성 중합체 및 이온성 중합체를 포함하는 수-팽윤성 IPN 또는 세미-IPN을 포함하는 의학적 임플란트를 제공하는데, 상기 임플란트는 골격 표면에 맞도록 형상화된 골격 접촉 표면을 갖는다. 일부 구체예는 또한 상기 임플란트의 내부 영역에 배치된 유체 캡슐을 포함한다. 일부 구체예는 골격에 삽입되도록 변형된 삽입 부분 및 관절 공간 내부에 배치되도록 변형된 관절 경계 부분, 예컨대, IPN 또는 세미-IPN가 장착되고, IPN 또는 세미-IPN가 골격 및/또는 골격 접촉 표면에서 연장된 기둥(stem)에 부착되도록 상기 골격이 맞물리도록 개조되며, 골격 내로 삽입되도록 개조된 골격 나사(bone screws), 봉합선(sutures), 또는 스테이플을 갖는다. 의학적 임플란트는 또한 또 다른 장치의 베어링 구성요소, 예컨대, 금속-기초 보철물에 통합될 수 있다.
- [0029] 의학적 임플란트는 또한 상기 의학적 임플란트를 골격, 예컨대, 골격 접촉 표면에 형성된 골 내 성장 면에 부착시키도록 개조된 결합체를 포함할 수 있다. 일부 구체예에서, 이온성 중합체는 임플란트의 제 1 부분에서 임플란트의 제 2 부분까지 농도 구배를 형성시킨다. 일부 구체예는 제 1 소수성 열경화성 또는 열가소성 중합체, 적어도 제 1 소수성 열경화성 또는 열가소성 중합체가 상호침투하는 이온성 중합체에 근접한 제 2 소수성 열경화성 또는 열가소성 중합체를 갖는다.
- [0030] 일부 구체예에서, 수-팽윤성 IPN 또는 세미-IPN은 천연 연골의 강성 및 윤활성 특징을 모방한 특징을 가지며, 관절에서 연골을 대체하도록 개조되고 구성될 수 있다. IPN 또는 세미-IPN은 캡(cap), 컵, 플러그, 버섯, 기둥, 및 패치로 이루어진 군에서 선택된 형상을 가질 수 있으며, 관절구, 경골 플라토우(tibial plateau), 반월판(meniscus), 상순(labrum) 또는 관절와(glenoid)에 맞도록 개조될 수 있다.
- [0031] 본 발명의 또 다른 양태는 천연 연골을 소수성 열경화성 또는 열가소성 중합체 및 이온성 중합체를 지니는 수-팽윤성 IPN 또는 세미-IPN으로 대체하는 단계 및 상기 IPN 또는 세미-IPN이 관절을 한정하는 골격 표면에 맞물리게 하는 단계를 포함하는 정형외과적 관절을 교정(repairing)하는 방법을 제공한다. 상기 방법은 또한 IPN 또는 세미-IPN를 골격 표면에 결합, 봉합, 스테이플링 및/또는 스크류잉(screwing)하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 방법은 또한 또 다른 장치의 베어링 구성요소, 예컨대, 금속-기초 보철물로서 물질에 통합되는 단계를 포함할 수 있다. 상기 방법은 또한, 기둥 부분을 골격 표면에 삽입하는 단계를 포함할 수 있다. 정형외과적 관절은 견관절, 손가락 관절, 손 관절, 발목 관절, 다리 관절, 발가락 관절, 무릎 내측 구획 관절, 슬개대퇴관절(patellofemoral joint), 무릎 관절 전체, 무릎 반월판(knee meniscus), 대퇴 관절(femoral joint), 비구 관절(acetabular joint), 관절와순 관절(labral joint), 팔꿈치, 척추간 단면(intervertebral facet), 및 척추 관절로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0032] 본 발명의 또 다른 양태는 소수성 열경화성 또는 열가소성 중합체 및 이온성 중합체를 포함하는 수-팽윤성 IPN 또는 세미-IPN을 포함하는 선박 선체 코팅을 제공하는데, 상기 코팅은 선박 선체에 부착하도록 개조된 선체 접촉 표면을 갖는다. 상기 코팅은 또한 자외선 보호제 및/또는 항산화제를 포함할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0033] 본 발명의 신규한 특성은 특히 하기 청구항에서 진술된다. 본 발명의 특성 및 이점은, 본 발명의 원리가 이용된, 실례가 된 구체예를 기술하고 있는 하기 상세한 설명과 더불어 도면을 참조하여 더 잘 이해될 것이다:

도 1A-D는 본 발명의 일 양태에 따른 IPN 또는 세미-IPN을 형성하는 방법을 도시한다.

도 2는 두께(thickness) 방향에 따라 물품 내 형성된 조성 구배를 도시한다.

도 3은 방사 방향(radial direction)을 따라 물품 내 형성된 조성 구배를 도시한다.

도 4A는 본 발명에 따라 열가소성 구배 IPN을 가공하는 방법을 도시한다.

도 4B는 본 발명에 따라 IPN 내에서의 구배 특성의 변화를 도시한다.

도 4C는 구배 IPN에 걸친 이온성 중합체의 변화를 도시한다.

도 5는 적층 구조 또는 IPN 또는 세미-IPN을 도시한다.

도 6은 구배 IPN 물품의 형상을 도시한다.

도 7A-D는 IPN의 가열 형상을 도시한다.

도 8A-D는 표면에 대한 구배 IPN 물품의 결합을 도시한다.

도 9A-D는 본 발명의 IPN 또는 세미-IPN으로부터 형성된 골연골 그래프트 임플란트(osteochondral graft implant)가 관절 내에서 연골을 대체하거나 증대하는데 어떻게 이용될 수 있는지 도시한다.

도 10A-B는 인대를 수용하기 위한 개구부(opening)를 갖는 골연골 그래프트를 도시한다.

도 11A-E는 무릎 관절 내에서 연골을 대체하거나 증대하기 위해 요구되는 임의의 조합체로 사용될 수 있거나, 단독으로 사용될 수 있는, 본 발명의 IPN 또는 세미-IPN에서 형성된 골연골 그래프트를 나타낸다.

도 12A-B는 본 발명의 IPN's 또는 세미-IPN's로부터 형성되고 손가락 연골에서 이용되기 위해 형상화된 골연골 그래프트를 나타낸다.

도 13A-B는 견관절(shoulder) 또는 고관절(hip)의 상순(labrum)을 대체하거나 재생하는데(resurfacing) 이용하기 위한, 본 발명의 IPN 또는 세미-IPN으로부터 형성된 상순 보철물을 나타낸다.

도 14는 활액낭 골연골 그래프트, 상순 골연골 그래프트, 관절과 골연골 그래프트 및 상완골 두골연골 그래프트로서 본 발명의 IPN 또는 세미-IPN의 용도를 나타낸다.

도 15는 척추간 단면을 표면 처리하기 위한 보철물로서 본 발명의 IPN 또는 세미-IPN의 용도를 나타낸다.

도 16A는 본 발명의 구배 IPN 조성으로부터 형성된 보철 연골 플러그를 나타낸다.

도 16B-D는 다공성 표면이 연골 플러그 상에 형성되어 있는 구체예를 나타낸다. 도 16D는 도 16C의 구체예를 하단에서 올려다본 모습이다.

도 17은 보철 연골 플러그의 구체예를 나타내는데, 여기서 기둥은 나선형 릿지(helical ridges)를 장착하고 있어 플러그를 골격에 고정시키기 위한 나사를 형성시킨다.

도 18A-B는 고정을 위해 골격 중 구멍 내로 맞춤 삽입을 하기 위해 세 개의 기둥을 지닌 보철 연골 플러그의 구체예의 측면 및 하단에서 올려다본 모습이다.

도 19는 보철 연골 플러그의 구체예를 나타내는데, 여기서 노출된 두부는 기둥과 실질적으로 직경이 동일하다.

도 20은 보철 연골 플러그의 구체예를 나타내는데, 여기서 노출된 두부는 기둥보다 더 좁고, 기둥은 바닥을 향해 넓어진다.

도 21은 보철 연골 플러그의 구체예를 나타내는데, 여기서 기둥은 고정을 돕기 위해 완곡한 릿지를 갖는다.

도 22는 기둥에 거친 다공성 표면을 추가한 도 19의 구체예와 유사한 구체예를 나타낸다.

도 23은 추가 고정, 예컨대, 나사 또는 기둥 없이 골격을 물리적으로 잡도록 형성된 골연골 그래프트의 구체예를 나타낸다.

도 24는 나사 고정을 위해 나사 구멍을 갖는 골연골 그래프트의 구체예를 나타낸다.

도 25는 나사 고정을 위한 나사 두부 함몰부분 및 나사 구멍을 갖는 골연골 그래프트의 구체예를 나타낸다.

도 26은 골격 중 구멍에 삽입시키기 위한 기둥을 갖는 골연골 그래프트의 구체예를 나타낸다.

도 27A-B는 양면의 윤활성 임플란트를 제작하기 위해 이용되는 본 발명의 조성의 구체예를 나타낸다.

도 28 및 29는 두개의 골격의 표면 또는 서로에 대해 움직이는 다른 해부학적 구성요소, 예컨대 관절에 부착된 정형외과적 임플란트를 나타낸다.

도 30A-B는 골격 내에서 본 발명의 골연골 그래프트와 다른 임플란트의 통합을 시간에 걸쳐 도시한다.

도 31A-C는 본 발명에 따른 연골 관절 표면을 교정하기 위한 골연골 임플란트의 세가지 가능한 구성을 도시한다.

도 32는 해양 선박의 선체를 표면 처리하기 위한 본 발명의 윤활성 IPN 또는 세미-IPN의 용도를 나타낸다.

도 33은 서로에 대해 움직이는 기계부의 접촉 표면을 개질시키기 위한, 윤활성 열가소성 또는 열경화성 IPN의 용도를 나타낸다.

도 34는 파이프의 내측 표면 상에서 유체 드래그를 감소시키기 위한, 윤활성 열가소성 또는 열경화성 IPN의 용도를 나타낸다.

도 35는 핀셋에 홀딩된 수화된 PEU/PAA 세미-IPN 구배 물질의 사진이다.

도 36은 실시예 32와 관련된, 접촉각 분석을 나타낸다.

도 37A-B는 실시예 33과 관련된 것으로, 투과 전자 현미경(Transmission Electron Microscopy) 분석을 적용한 PEU/PAA 세미-IPN 물질을 나타낸다.

도 38은 실시예 34와 관련된, 개략도와 함께 우과 전자 현미경 분석을 적용한 PEU/PAA 세미-IPN 물질을 나타낸다.

도 39는 실시예 35와 관련된, PEU/PAA 세미-IPN 물질의 인장 응력-변형 양태를 나타낸다.

도 40은 실시예 36과 관련된, DSC에 의해 분석된 PEU/PAA 세미-IPN 물질의 온도기록도를 나타낸다.

도 41은 실시예 36과 관련된, DSC에 의해 분석된 PEU/PAA 세미-IPN 물질의 온도 분석 결과를 나타낸다.

도 42는 실시예 37과 관련된, 정적 로드 하에 PEU/PAA 상에서 PEU/PAA 세미-IPN 물질의 마찰 계수를 나타낸다.

도 43은 실시예 38과 관련된, 정적 로드 하에 금속 상에서 PEU/PAA 세미-IPN 물질의 마찰 계수를 나타낸다.

도 44A-C는 금속-온-UHMWPE 마모 시험에서 UHMWPE 샘플과 비교된 실시예 39에 관한 PEU/PAA 세미-IPN 물질의 마모 시험 결과를 나타낸다.

도 45A-C는 실시예 39와 관련된, PEU/PAA 세미-IPN 물질의 마모 시험 결과를 나타낸다.

도 46은 실시예 39와 관련된, PEU/PAA 세미-IPN 물질의 마모 시험 결과의 정량화를 나타낸다.

도 47은 실시예 40과 관련된, 다양한 수성 및 유기 용매에서 폴리에테르 우레탄 및 PEU/PAA 세미-IPN의 팽윤 양태를 나타낸다.

도 48A-B는 실시예 41과 관련된, 물 및 아세트산에서 폴리에테르 우레탄 및 PEU/PAA 세미-IPN의 팽윤 결과를 나타낸다.

도 49는 실시예 42와 관련된, 팽윤 용액에서 아크릴산 양의 함수로서, PEU/PAA 세미-IPN 중 폴리알크릴산 함량을 나타낸다.

도 50은 실시예 43과 관련된, 세미-IPN 내의 폴리알크릴산 양의 함수로서, PEU/PAA 세미-IPN의 팽윤을 나타낸다.

도 51A-B는 실시예 44와 관련된, PEU/PAA 세미-IPN 물질의 동적 압축(Dynamic Compression) 시험 결과를 나타낸다.

도 52는 실시예 44와 관련된, PEU/PAA 세미-IPN 물질에 대한 다단계 응력 완화 압축 응력 시험에 뒤이어 완화의 적용 결과를 나타낸다.

도 53은 실시예 44와 관련된, PEU/PAA 세미-IPN 물질에 대한 압축 응력의 적용 결과를 나타낸다.

도 54는 본 발명과 관련하여 제작된 물질의 일부 리스트를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] 본 발명은 보통 상업적으로 이용가능한 소수성 열경화성 또는 열가소성 중합체를 개질시켜 이들에게 윤활성, 투과성, 전도성 및 내마모성과 같은 특질을 부여하는 방법을 포함한다. 이러한 소수성 중합체는 보통 물을 흡수하지 않고, 일반적으로 이들의 기계적 강도, 불침투성 및 절연 능력에 유용하다. 본 발명의 방법에 의해 개질가능한 소수성 중합체의 대표적인 리스트는 하기를 포함한다: 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌(ABS), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 아크릴릭(acrylic), 셀룰로이드, 셀룰로즈 아세테이트, 에틸렌-비닐 아세테이트(EVA), 에틸렌 비닐 알코올(EVAL), 카이텍스(Kydex), 상표 등록된 아크릴릭/PVC 알로이, 액정 중합체 (LCP), 폴리아세탈(POM 또는 아세탈), 폴리아크릴레이트(아크릴릭), 폴리아크릴로니트릴(PAN 또는 아크릴로니트릴), 폴리아미드(PA 또는 나일론), 폴리아미드-이미드(PAI), 폴리아크릴에테르케톤(PAEK 또는 케톤), 폴리히드록시알카노에이트(PHAs), 폴리케톤(PK), 폴리에스테르, 폴리에테르에테르케톤(PEEK), 폴리에테르이미드(PEI), 폴리에테르설폰(PES) - 폴리설폰, 폴리에틸렌클로리네이트(PEC), 폴리이미드(PI), 폴리메틸펜텐(PMP), 폴리페닐렌 옥사이드(PPO), 폴리페닐렌 설파이드(PPS), 폴리프탈아미드(PPA), 폴리스티렌(PS), 폴리설폰(PSU), 폴리비닐 아세테이트(PVA), 폴리비닐 클로라이드(PVC), 폴리비닐이텐 클로라이드(PVDC), 스펙트라론(Spectralon), 스티렌-아크릴로니트릴(SAN), 폴리디메틸실록산(PDMS), 및 폴리우레탄(PU) 참조. 광범위한 폴리우레탄이 단단한 분절, 연한 분절, 및 사슬 연장제 구성요소(chain extender compositions)를 변화하면서 이용될 수 있다(본원에 기재될 것임).
- [0035] 본 발명의 일 양태는 일부 개질가능한 열경화성 또는 열가소성 소수성 중합체의 특징을 이용한다: 중합체 내의 정연하고 비정연한(무정형) 도메인의 존재. 예를 들어, 일부 소수성 열경화성 또는 열가소성 중합체, 예컨대, 폴리우레탄은 상-분리되는데, 이는 단량체의 상호 침투에 대하여 상이한 용해도 특성을 보이는 두개의 도메인, 단단한 분절의 제 1 도메인 및 연한 분절의 제 2 도메인을 포함한다. 폴리우레탄에서, 단단한 분절은 정연한 도메인 내에 주로 배치되고, 연한 분절은 비정연한(무정형) 도메인 내에 주로 배치된다. (출발 중합체는, 물론 본 발명의 범위를 벗어나지 않고, 두개 이상의 도메인을 포함할 수 있다.) 상-분리된 중합체의 두개의 도메인 사이에 특성 면에서의 이러한 차이는 본 발명의 방법이 대부분의 물질을 통해 또는 단지 물질의 일부분을 통해, 예를 들어, 특정 영역 또는 구배로 연장될 수 있는 중합체에 새로운 특성을 부여하게 할 수 있다. 예를 들어, 비-윤활성 중합체를 윤활성으로 만들 수 있고; 그렇지 않으면, 비-전도성 중합체를 전도성으로 만들 수 있으며; 그렇지 않으면, 비-침투성 중합체를 침투성으로 만들 수 있다. 더욱이, 상기 방법은 출발 중합체에 대해 하나 이상의 새로운 특성을 도입하도록 반복적으로 수행될 수 있다.
- [0036] 일부 구체예에서, 중합체 내의 상 분리는 예를 들어, 용매 및/또는 단량체를 이용하여 중합체 내의 하나 이상의 분리된 상의 차별적인 팽윤을 가능케 하며, 이후 새로운 특성을 부여하는데 이용된다. 본 발명에 따라, 예를 들어, 이온성 단량체를 중합하고 첨가함으로써, 다른 비-윤활성 물질에 윤활성이 도입될 수 있다. 일 구체예에서, 높은 기계적 강도 및 윤활성 표면을 지닌 중합체 물질이 이온화가능, 다른 비-윤활성, 소수성 중합체 및 비닐 단량체에서 유래된 친수성 중합체로부터 만들어질 수 있다. 다른 소수성 물질을 고체 및 액체(물) 상 둘 모두를 지닌 이중상으로 변환시킴으로서, 본 발명은 의학, 상업 및 산업 적용 분야에서 이용되기 위한 윤활성, 고강도 물질에 대한 당업계의 필요성을 다루고 있다.
- [0037] 도 1A-D는 단단한 분절(10)(열린 사각형으로 나타냄) 및 연한 분절(12)(선으로 나타냄)의 네트워크를 포함하는 열가소성 폴리우레탄-기초 중합체에 관한 과정을 도시한다. 도 1B에서, 연한 분절(12)은 개시제 및 가교제(도시되지 않음)와 함께, 비닐-기초 단량체(14)(원으로 나타냄) 및 임의의 용매로 팽윤되어 있는 반면, 단단한 분절 물질은 대부분 영향을 받지 않는다. 이러한 팽윤 과정은 중합체의 분해가 아니며; 연한 분절이 단량체(들) 및 임의의 용매(들)를 흡수하기 때문에, 단단한 분절이 물리적 가교로서 역할을 하여 물질들을 서로 붙잡는다. 단량체의 중합체화 및 가교 후, 제 1 네트워크의 존재하에 제 2 네트워크(16)(도 1C 및 1D에서 어두운 색의 선으로 도시함)가 형성되어, 제 2 중합체(즉, 중합된 단량체)가 주로 제 1 중합체의 연하고, 무정형의 도메인 내에 격리되어 있는 IPN을 형성시킨다. 어느 정도의 분자 재배열 및 추가 상 분리에도 불구하고, 단단한 분절 대부분은 정연하고 결정질로 남아있으며, 이는 물질에 대해 구조와 강도를 제공한다.
- [0038] 상기 IPN에 의해 제공된 새로운 특성은, 도입된 중합화된 단량체의 특성 및 임의의 선택적 포스트-중합체화(post-polymerization) 과정에 의존한다. 이러한 새로운 특성의 예는 윤활성, 전도성, 경도, 흡수성, 투과성, 광활성(photoreactivity) 및 열 반응성을 포함한다. 예를 들어, 도 1D에 도시된 바와 같이, 완충화된 수용액에서의 선택적 팽윤 후, 도 1C의 IPN의 제 2 네트워크는 이온화(18)되며, IPN은 수-팽윤성 및 윤활성이다. 따라

서, 친수성(즉, 물 흡수성)이 다른 소수성 물질에 도입될 수 있다. 소수성 중합체 물질, 예컨대, 폴리우레탄 또는 ABS는 물을 흡수하도록 다양한 이온성 중합체, 예컨대, 폴리아크릴산 및/또는 폴리(설포프로필 메타크릴레이트)에 침윤될 수 있다.

[0039] 흡수성뿐만 아니라, 다양한 수준의 투과성(물, 이온, 및/또는 용질 수송)이 다른 비-투과성 물질에 도입될 수 있다. 예를 들어, 소수성 중합체 물질, 예컨대, 폴리우레탄 또는 ABS는 상기 기술한 바와 같이, 물을 흡수하도록 이온성 중합체, 예컨대, 폴리아크릴산 및/또는 폴리(설포프로필 메타크릴레이트)에 침윤될 수 있다. 상기 대량의 물질의 이러한 수화는 용질 및 이온의 수송을 가능케 한다. 용질 및 이온의 수송 및 물에 대한 투과성은 IPN의 수화된 상의 상 연속성(phase continuity)에 의해 가능하게 된다. 이는 약물 전달, 분리 과정, 양성자 교환막, 및 촉매 과정을 포함하는 다양한 적용 분야에서 유용하다. 이러한 투과성은 또한 물질을 거친, 또는 물질을 통한 액체 흐름으로서, 포획, 필터 또는 키레이트 용질을 위해 이용된다. 더욱이, 이러한 투과성 때문에, 본 발명의 물질은 지속적이거나 반복적인 로딩 후에, 유체를 재-흡수하는 이들의 능력에 의해, 이들의 구성요소 소수성 중합체에 비해 크리프(creep) 및 피로에 대해 증가된 저항성을 가질 수 있다.

[0040] 다른 비-전도성 물질은 전도성이 도입될 수 있다. 예를 들어, 절연 중합체 물질, 예컨대, 폴리우레탄은 전도성 중합체(다가전해질(polyelectrolyte))로 침윤되어 혼성 물질의 적어도 일부가 전류에 대해 전도성이 되도록 한다.

[0041] 본 발명은 또한 제 2 중합체의 화학적 기의 변경 및 또 다른 중합체, 분자 또는 생체 분자에 대한 제 2 중합체에서의 한계점(tethering points)의 이용을 포함한다. 또한, 임의의 도메인은 임의의 수의 물질, 예컨대, 항산화, 이온, 이오노머, 조영제, 입자, 금속, 안료, 염료, 생체분자, 중합체, 단백질 및/또는 치료제로 도핑될 수 있다.

[0042] 제 1 중합체는 예를 들어, 아크릴록시(acryloxy), 메타크릴옥시-아크릴아미도-, 알릴 에테르, 또는 비닐 작용기가 폴리우레탄 예비중합체(prepolymer)의 한쪽 말단 또는 양쪽 말단에 통합될 경우, 추가적으로 제 2 중합체와 가교되거나, 공중합될 수 있고, 그 후 개시제의 존재하에서 UV 또는 온도에 의해 경화될 수 있다. 이를 테면, 폴리우레탄 디메틸아크릴레이트 또는 폴리우레탄 비스아크릴아미드가 용매(예컨대, 디메틸아세트아미드)의 존재하에서 경화되고 그 다음 용매를 증발시킴으로서, 제 1 네트워크에서 이용될 수 있다. IPN에 화학적 가교를 첨가하는 것은(단순히 물리적 가교에 비해) 지속적이고 동적인 로딩에 의해 발생하는 크리프 또는 피로에 대하여 기계적 안정성의 수준을 제공한다.

[0043] 더욱이, 다가(multi-arm)(다작용기(multifunctional)) 폴리올 또는 이소시아네이트가 사용되어 폴리우레탄 내에 가교를 형성한다. 이 경우, 충분한 상호 침투 중합체 네트워크가 형성된다(세미-상호 침투 중합체 네트워크보다는). 상기 생성물은 폴리(아크릴산)의 이중상 벌크(bulk) 양태 및 윤활성 표면 및 폴리우레탄의 고강도 및 인성을 지닌 혼성 물질이다. 대안적으로, 감마 또는 전자-빔 조사를 포함하나 이에 제한되지 않는 다른 가교 방법이 사용될 수 있다. 이러한 특성은 특히 베어링 적용분야, 예컨대, 인공 관절 표면, 또는 신체, 예컨대, 혈관계 또는 피부의 다른 영역에 더욱 생체 적합성, 응고-내성(thrombo-resistant), 장기적 임플란트에 특히 중요하다. 물을 동반한 팽윤은 또한 용질, 예컨대, 신체의 표적 영역에 대한 국부적 전달을 위한 치료제 또는 약물의 흡수(imbibement)를 가능케 한다.

[0044] 본 발명의 또 다른 구체예에서, 제 1 중합체는 제 2 중합체에 연결될 수 있다. 예를 들어, 폴리우레탄은 비닐-말단기를 통해 연결될 수 있다. 중합화된 단량체와 말단기 사이의 반응비에 따라, 상이한 사슬 구성이 산출될 수 있다. 예를 들어, 단량체와 자기 자신과의 반응성이 단량체와 말단기의 반응성 보다 훨씬 더 높을 경우, 제 2 중합체는 제 1 중합체를 사슬에 첨가하기 이전에 거의 완전히 형성될 것이다. 한편, 단량체와 말단기와의 반응성이 유사할 경우, 무작위 그래프팅-유형 공중합이 발생할 것이다. 단량체와 말단기가, 예를 들어, [The Polymer Handbook]에서 공개된 상대적 반응비의 표를 이용하여, 이들의 반응비에 기초하여 선택될 수 있다. 그 결과 혼성 공중합체/상호 침투 중합체 네트워크가 생성될 것이다.

[0045] 임의의 수의 에틸렌화(ethylenically) 불포화 단량체 또는 거대단량체(즉, 이중결합/비닐 기에 반응성을 지님) 또는 이들의 조합이 단독으로 또는 다양한 용매와 결합하여 이용될 수 있고, 즉 카복실산 및/또는 황산 작용기를 포함하는, 이러한 단량체의 적어도 2%가 이온화 가능한 이상, 중합체의 하나 이상의 상에 선택적으로 도입될 수 있다. 기타 단량체는 디메틸아크릴아미드, 아크릴아미드, NIPAAm, 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 히드록시에틸 아크릴레이트/메타크릴레이트 및 설포산기를 포함하는 임의의 비닐-기초 단량체(예를 들어, 아크릴아미도 메틸 프로판 설포산, 비닐 설포산, 3-설포프로필 아크릴레이트(또는 메타크릴레이트), 2-메틸-2-프로펜-1-설포산 소듐 염 98%), 또는 설포산이 컨쥬게이션된 임의의 단량체(알릴 에테르, 아크릴레이트/메타

크릴레이트, 비닐기, 또는 아크릴아미드)를 포함하나 이에 제한되지는 않는다. 또한, 단량체는 알릴 에테르, 아크릴레이트/메타크릴레이트, 비닐기, 또는 아크릴아미드에 컨주게이션된 카르복실산기를 포함하는 임의의 단량체를 포함할 수 있다. 더욱이, 상기 단량체는, 예컨대, 단량체를 포함하는 카르복실산 및 설폰산 둘 모두, 조합하여 이용되어, 카르복실레이트/설포네이트 공중합체를 형성할 수 있다. 이러한 단량체와 단량체 조합체로부터 생성된 중합체 상에 매달린 작용기는 후속 화학 반응을 적용하여 최종 중합체를 위한 다른 작용기(functionalities)를 산출시킬 수 있다.

[0046] 일 구체예에서, 수행된, 열가소성 중합체를 단량체에 대하여 약 0.1% v/v의 가교제(예를 들어, 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 또는 N,N 메틸렌 비스아크릴아미드) 및 단량체에 대하여 약 0.1% v/v의 광개시제(예를 들어, 2-히드록시-2-메틸 프로피오페논)와 함께, 아크릴산(또는 아크릴산 용액(1% - 100%) 또는 다른 비닐 단량체 용액)에 담글 수 있다. 아크릴산 용액은 물, 염완충액, 또는 유기 용매, 예컨대, 디메틸아세트아미드, 아세톤, 에탄올, 메탄올, 이소프로필 알코올, 톨루엔, 디클로로메탄, 프로판올, 디메틸설폭시드, 디메틸 포름아미드, 또는 테트라히드로퓨란을 기초로 할 수 있다. 중합체는 중합체 내의 연한 분절의 용매화 때문에, 단량체에 의해 팽윤될 수 있다. 팽윤된 중합체 중 단량체 함량은 약 1%와 같이 소량에서 최대 약 90%까지 될 수 있다.

[0047] 그 다음, 단량체-팽윤 중합체는 제거될 수 있으며 유리, 석영 또는 투명한 중합체로 제작된 틀에 놓여진 후, 자외선(또는 증가된 온도)에 노출되어, 단량체의 중합 및 가교가 시작되게 할 수 있다. 대안적으로, 틀을 이용하는 대신, 단량체-팽윤 중합체를 공기 또는 비활성 대기(예를 들어, 질소 또는 아르곤)에 전체적 또는 부분적으로 노출시키면서, 또는 대안적으로는 또 다른 액체, 예컨대, 오일(예를 들어, 파라핀, 미네랄, 또는 실리콘 오일)의 존재하에서 중합시킬 수 있다. 의학 분야의 적용의 경우, 상기 중합 단계는 틀 없이 생체 내에서 수행될 수 있다.

[0048] 사용된 개시제에 따라, 자외선, IR, 또는 가시광선에의 노출, 화학적, 전기적 변화, 또는 증가된 온도가 소수성 중합체 내에서 이온화가능 단량체의 중합 및 가교를 유발시킨다. 일 예로서, 산성 단량체(예를 들어, 아크릴산)가 중합되어, 미리 형성된 열가소성 내에서 이온성 중합체, 소수성 매트릭스를 형성시키고, 이는 상호 침투 중합체 네트워크("IPN")를 형성시킨다. 용매는 열 및 대류에 의하여, 또는 용매 추출에 의하여 추출될 수 있다. 용매 추출은 중합체로부터 용매를 추출하기 위한 상이한 용매(예컨대, 물)의 이용과 관련이 있는 반면, 열 또는 대류는 용매의 증발에 의존한다. 이온성 중합체의 pKa에 따라(예를 들어, PAA의 pKa = 4.7), 산성 pH는 이온성 중합체를 더욱 양성자화되도록 하는 반면, 더 염기성 pH는 이온성 중합체를 더욱 이온화되도록 만든다.

[0049] 중성 pH에서, 수성 용액, 예컨대, 인산염 완충 식염수(또는 다른 완충염 용액) 중의 IPN의 팽윤은 폴리(아크릴산)의 이온화를 유발할 것이며, 추가적으로 물 및 염과 함께 팽윤시킬 것이다. 생성된 팽윤 IPN은 친수성에 의해 부여된 윤활성 표면, 열가소성에 의해 부여된 하전된 폴리(아크릴산) 및 고강도 및 기계적 강도를 가질 것이다. 폴리우레탄-기초 IPN의 경우, IPN은 폴리우레탄 내 결정질 단단한 분절이 제 1 네트워크에서 물리적 가교 역할을 하고, 반면, 제 2 네트워크 내에 화학적 가교가 존재하는, 구조를 가질 것이다.

[0050] 물질은 또한 감마 방사선 또는 전자 빔 방사선을 이용한 합성 후 가교될 수 있다. 일 예에서, 폴리우레탄/폴리아크릴산이 합성된 후 감마 방사선에 의해 가교될 수 있는데, 용량을 예로 들자면, 예를 들어, 5, 10, 15, 20, 또는 25 kGy이다. 이러한 경우, 폴리아크릴산의 중합은 가교제 없이 수행될 것이며, 중합체 혼합(물리적 IPN)의 형성 후, 상기 물질은 감마 방사선에 노출될 것이다. 이는 폴리우레탄의 멸균 및 가교의 이중 목적을 가질 것이다. 감마 방사선을 이용한 폴리(아크릴산) 히드로겔의 가교가 중합체의 가교에 대해 용량-의존성(dose-dependence)을 보임은 당업계에 공지된 사실이다. 이 방법은 또한 제 1 및 제 2 네트워크 중합체의 다른 조합체, 예를 들어, 폴리우레탄 및 폴리메틸 메타크릴레이트, ABS 및 폴리아크릴산 등에도 적용될 수 있다.

[0051] 상기 확인된 출발 열경화성 및 열가소성 소수성 중합체에 추가하여, 이러한 중합체에 대한 개질 및 이러한 중합체의 유도체가 이용될 수 있다(예를 들어, 설폰화된 폴리우레탄). 폴리우레탄의 경우, 폴리우레탄 중합체는 상업적으로 이용가능한 물질, 상업적으로 이용가능한 물질의 개질이 될 수 있거나, 새로운 물질이 될 수 있다. 임의의 수의 화학 물질 및 화학량론 물질이 폴리우레탄 중합체를 형성시키는데 이용될 수 있다. 단단한 분절의 경우, 사용된 이소시아네이트는 1,5 나프탈렌 디이소시아네이트(NDI), 이소포론(IPDI), 3,3-비톨루엔 디이소시아네이트(TODI), 메틸렌 비스(p-사이클로헥실 이소시아네이트)(H₁₂MDI), 사이클로헥실 디이소시아네이트(CHDI), 2,6 톨릴렌 디이소시아네이트 또는 2,4 톨루엔 디이소시아네이트(TDI), 헥사메틸 디이소시아네이트, 또는 메틸렌 비스(p-페닐 이소시아네이트)이다. 연한 분절의 경우, 이용된 화학 물질은, 예를 들어, 폴리에틸렌 옥사이드(PEO), 폴리프로필렌 옥사이드(PPG), 폴리(테트라메틸렌 옥사이드)(PTMO), 히드록시 말단 부타디엔, 히드록시

부틸 말단 폴리디메틸실록산(PDMS), 폴리에틸렌 아디페이트, 폴리카프로락톤, 폴리테트라메틸렌 아디페이트, 히드록실 말단 폴리이소부틸렌, 폴리헥사메틸렌 카보네이트 글리콜, 폴리(1,6 헥실 1,2-에틸 카보네이트, 및 수소화된 폴리부타디엔을 포함한다. 이소시아네이트와 반응하는 말단기가 이용될 경우, 임의의 수의 텔레켈릭(telechelic) 중합체가 연한 분절에서 이용될 수 있다. 예를 들어, 히드록실- 또는 아민- 말단 폴리(비닐 피롤리돈), 디메틸아크릴아미드, 카복실레이트 또는 설포화된 중합체, 텔레켈릭 탄화수소 사슬(히드록실 및/또는 아민 말단기를 지님), 디메틸올프로피온산(DMPA), 또는 이들 서로의 조합 또는 상기 언급된 다른 연한 분절(예를 들어, PDMS)과의 조합이 이용될 수 있다. 이온성 연한 분절(또는 사슬 연장제), 예컨대, 디히드록시에틸 프로피온산(DMPA)(또는 이의 유도체)은 이온성 사슬 연장제가 상기 물질의 2%를 초과하여 포함하지 않는 한, 물-불산성 폴리우레탄을 만드는데 이용될 수 있다.

[0052] 사슬 연장제(chain extenders)는, 예를 들어, 1,4 부탄디올, 에틸렌 디아민, 4,4'-메틸렌 비스(2-클로로아닐린)(MOCA), 에틸렌 글리콜, 및 헥산 디올을 포함한다. 임의의 다른 호환가능한 사슬 연장제가 단독으로 이용되거나 조합하여 이용될 수 있다. 이소시아네이트-반응성 말단기(예를 들어, 히드록실 또는 아민)를 포함하는 가교 사슬 연장제(Crosslinking chain extenders)가 이용될 수 있고, 비닐-기초 작용기(예를 들어, 비닐, 메타크릴레이트, 아크릴레이트, 알릴 에테르, 또는 아크릴아미드)가 사슬 연장제의 일부 또는 전부를 대신하여 이용될 수 있다. 예는, 1,4 디히드록시부텐 및 글리세롤 메타크릴레이트를 포함한다. 대안적으로, 가교는 이소시아네이트와 반응하기 위해 두개를 초과하는 히드록실기를 포함하는, 폴리올, 예컨대 글리세롤의 이용을 통해 달성될 수 있다

[0053] 일부 구체예에서, 제 2 네트워크 내의 적어도 2%의 친수성 단량체가 이온화가능하고, 음이온(음으로 하전 가능함)이다. 이러한 일 구체예에서, 폴리(아크릴산)(PAA) 히드로겔이, 아크릴산 단량체의 수성 용액으로부터 형성된 제 2 중합체 네트워크로서 이용된다. 다른 이온화가능 단량체는 음으로 하전된 카르복실산 또는 설포산기, 예컨대, 메타크릴산, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판설포산, 설포프로필 메타크릴레이트(또는 아크릴레이트), 비닐 설포산, 또는 히알루론산의 비닐-컨쥬게이션된 버전, 헤파린 설페이트, 및 콘드로이틴 설페이트를 비롯하여 유도체, 또는 이의 조합체를 포함하는 것을 포함한다. 제 2 네트워크 단량체는 또한 양으로 하전될 수 있거나 양이온이다. 이러한 다른 단량체는 또한 물 또는 유기 용매에서 1% - 99%의 범위로 존재할 수 있거나, 순수하다(100%). 제 2 네트워크를 형성시키는데 이용된 단량체의 일 구체예는 하기 특성으로 상술될 수 있다: (1) 이것은 폴리우레탄을 팽윤시킬 수 있고, (2) 중합시킬 수 있으며, (3) 이온화가능하다.

[0054] 또 다른 구체예는 이온성 중합체외에도 공-단량체를 이용하며, 이는 비-이온성, 예컨대, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-히드록시에틸 아크릴아미드, N-이소프로필아크릴아미드, 메틸메타크릴레이트, N-비닐 피롤리돈, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 2-히드록시에틸 아크릴레이트 또는 이의 유도체일 수 있다. 이것은 덜 친수성인 중, 예컨대, 메틸메타크릴레이트 또는 기타 더 소수성인 단량체 또는 거대단량체와 함께 공중합될 수 있다. 또한, 이것은 단독으로 중합되거나, 앞서 언급한 친수성 및/또는 이온화가능 단량체와 함께 공중합될 수 있다.

[0055] 이러한 단량체에 기초한 가교된 선형 중합체 사슬(즉, 거대분자)을 비롯하여, 생체거대분자(선형 또는 가교됨), 예컨대, 단백질 및 폴리펩티드(예를 들어, 콜라겐, 히알루론산, 또는 키토산)가 또한 제 2 네트워크에서 이용될 수 있다. 제 2 물질의 선택은 표적 적용분야, 예를 들어, 정형외과 적용분야에 의존할 것이며, 히알루론산은 관절 연골의 주요 구성요소이기 때문에 유용할 것이다. 더욱이, 생물학적 분자는 특성 이점, 예컨대, 고유의 생체 적합성 또는 치료적(예를 들어, 상처 치료 및/또는 항균성) 특성을 포함할 수 있어, 이들을 물질 구성요소로서 유용하게 한다.

[0056] 호환성 가교제의 임의의 유형이 앞서 언급한 제 1 네트워크, 예컨대, 예를 들어, 에틸렌 글리콜 메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트(또는 디아크릴레이트), 메틸렌 글리콜 디메타크릴레이트(또는 디아크릴레이트), 테트라에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트(또는 디아크릴레이트), 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 또는 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 메틸렌 비스아크릴아미드, NN'-(1,2-디히드록시에틸렌) 비스아크릴아미드, 유도체 또는 이들의 조합 중 어느 하나의 존재하에서 제 2 네트워크를 가교하는데 이용될 수 있다. 또한 임의의 수의 광개시제가 전구체 용액/물질과 함께 이들의 용해도에 따라 이용될 수 있다. 이것은 2-히드록시-2-메틸-프로피오페논 및 2-히드록시-1-[4-(2-히드록시에톡시)페닐]-2-메틸-1-프로판올을 포함하나 이에 제한되지 않는다. 더욱이, 다른 개시제, 예컨대, 벤조일 퍼옥사이드, 2-옥소글루타르산, 아조비스이소부틸로니트릴, 또는 포타슘 펄설페이트(또는 소듐 펄설페이트)가 이용될 수 있다. 예를 들어, 벤조일 퍼옥사이드는 온도-개시 중합에 유용한 반면, 아조비스이소부틸로니트릴 및 소듐 펄설페이트는 라디칼 개시제로서 유용하다.

- [0057] 또 다른 구체예에서, 용매는 "트로이 목마(trojan horse)"로서 이용되어, 단량체를 전달할 수 있는데, 그렇지 않을 경우 중합체를 혼합(또는 용해)시켜 중합체의 하나(또는 이상)의 상을 만들 수 없다. 용매는 중합체 및 단량체의 상 및 특정 질에 기초하여 신중하게 선택되어야 한다. 예를 들어, 아세트산은 많은 폴리우레탄을 팽윤시킬 수는 있으나 용해시킬 수는 없다. 따라서, 다른 단량체, 예컨대, 아크릴아미드 용액을 대량의 폴리우레탄으로 전달하도록 아세트산을 이용할 수 있다(그렇지 않으면 폴리우레탄에 들어가지 않을 것임). 이는 아크릴아미드가 폴리우레탄의 한 상 내부에서 선택적으로 중합되는 것을 가능케 한다. 그 다음 아세트산이 뒤에 하나 이상의 신규한 특성을 지니는 폴리우레탄을 남겨두고 세척될 수 있다. 사용될 수 있는 다른 용매는 디클로로메탄, 메탄올, 프로판올, 부탄올, (또는 임의의 알킬 알코올), 아세톤, 디메틸아세트아미드, 디메틸포름아미드, 디메틸설폭사이드, 테트라히드로퓨란, 디에틸에테르, 또는 이들의 조합을 포함하나 이에 제한되지 않는다. 중합체의 상 내의 용해도를 고려하여, 다양한 정도의 팽윤을 지니는 용매가 선택될 수 있다. 용매의 용해도 및 팽윤될 물질의 구성요소는 중합체 교과서, 예컨대, [The Polymer Handbook]으로부터 획득될 수 있거나, 실험적으로 측정될 수 있다.
- [0058] 본 발명은 중합체 물질 상에 벌크-상호침투된 코팅을 형성시키는데 이용될 수 있다. 이 코팅은 불가분하게 근본적인 중합체 매트릭스에 관련되며, 물질이 표면에 그래프팅되거나 속박된 종래의 표면 코팅과 대조적이다. 벌크-상호침투된 코팅의 일 예에서, 열가소성 중합체는 광개시제 및 가교제의 존재하에 하나 이상의 측면에 코팅되거나, 이온화가능 단량체, 예컨대, 아크릴산에 담구어진다. 그 다음, 열가소성이 틀에 놓여진 후, 미리 결정된 시간 동안 광개시제(예컨대, 자외선 또는 열)에 노출된다. 틀은 전체적 또는 부분적으로 투명일 수 있고/있거나 단량체의 특이적 경화가 국부적으로 유리하도록 가려질 수 있다. 그 다음, 개질된 물질을 완충 식염수 용액에 담구어 이온성 중합체를 중화시키고 표면이 윤활성 및 친수성이 되게 한다. 그 다음, 개질된 플라스틱을 열, 용매 및/또는 압력을 적용시켜 추가적으로 재 구조(remolded)할 수 있고, 그 다음 원하는 치수로 형상화할 수 있다. 그 다음, 비개질된 플라스틱 표면에 열 또는 용매(예컨대, 아세톤)를 적용시키고, 상기 표면을 관심있는 표면과 접촉시킴으로서, 개질된 플라스틱을 다양한 표면, 예컨대, 금속, 유리, 플라스틱, 또는 다른 물질에 결합시킬 수 있다.
- [0059] 본 발명의 적용분야 가운데, 친수성, 윤활성 사이딩 또는 코팅의 형성으로 두개의 베어링 표면 사이에 정적 및 동적 마찰 계수를 감소시키고, 선박, 다이빙 또는 수영복, 기타 수중 작업 또는 물에 뜨는 개체 또는 파이프에서 드래그 및/또는 생물막 형성 및/또는 바나클 형성을 감소시키는 것이 존재한다. 더욱이, 본 발명은 적용, 예컨대, 엔진, 피스톤, 또는 기타 기계 또는 기계부를 위한 작동부 및 베어링의 제작 방법으로서 이용될 수 있다. 또한, 본 발명은 신체의 여러 영역에서 인공 관절 시스템 또는 장기 임플란트, 예컨대, 혈관 또는 비뇨기계통에 대한 스텐트 및 카테터, 또는 임플란트, 패치, 또는 피부에 대한 드레싱에서 이용될 수 있다.
- [0060] 도 2 및 3은 어떻게 본 발명이 출발 단일 중합체에서 조성 구배를 형성하는데 이용될 수 있는지 도시한다. 도 2에서는, 구배가 또 다른 면(24)에 대해 감소하는 농도로 확장하면서, 한쪽 면(22) 상에 형성된 DPN를 지니며, 두께 방향을 따라 물질(20)에서 형성된다(예를 들어, 실질적으로 단일 중합체만). 도 3에서는, IPN 농도 구배가 물질(30)에서 방사상이며, 외부 표면(32)은 IPN의 농도가 가장 높으며, 중앙 또는 중심(34)은 IPN의 가장 낮은 농도를 지닌다. 또한 실린더 또는 구형의 경우 역방향 구배가 만들어질 수 있는데, IPN은 형상의 가운데에 배치되며, 소수성 중합체는 형상의 외부 양태에 배치된다. 이것은 구배 조성을 통해 절연 소수성 물질 내에 캡슐화된, 전도성 세미-IPN 선(wire)의 생성에 유용하다.
- [0061] 도 4A는 본 발명을 통해, 열가소성 구배 IPN을 제작하는 방법을 도시한다. 열가소성 물질(40)의 한 면을 광개시제(도시하지 않음) 및 가교제(도시하지 않음)와 함께 단량체 용액(42)에 흡수시킨 후, 상기 단량체를 열가소성 내에서 중합 및 가교(예를 들어, 자외선(44) 이용)시켜 구배 IPN(46)을 형성시킨다. pH를 중성까지 증가(47)시키고 염을 주변 유체에 도입(48)시키는 것은 제 2 중합체 네트워크의 이온화를 유발한다. 대안적으로, 비-이온성 단량체를 (공중합체를 형성시키기 위한)일부 기초로 이용할 수 있다. 비-이온성 중합체는 완충 용액에 의해 이온화되지 않을 것이나, 친수성 표면을 여전히 형성할 것이다. 단량체 시스템의 어느 두가지 유형은 물 또는 유기용매와 결합하여 이용될 수 있다.
- [0062] 일 구체예에서, 폴리우레탄("PU")이 오직 한 단면 상에서 AA 내에서 팽윤된 경우, 또는 대량의 TP를 통한 단량체의 확산이 완전하지 않도록 팽윤 시간이 제한된 경우, TP/PAA IPN가 구배에서 형성될 수 있다. 이것은 정형 외과적 관절 대체 물질을 위한 골연골 그래프트의 형성에서 특히 유용하다. 예를 들어, 연골 대체 물질의 경우, 물질의 한면은 윤활성 및 수 팽윤성으로 제작되는 반면, 다른 한면은 고체(순수 열가소성)으로 남는다. 한 표면에서 다른 표면으로 PAA 함량을 감소시키면서, TP/PAA IPN와 TP 사이에 전이(transition)가 존재한다. 대안적으로, 벌크 물질로의 단량체의 침입을 타이밍함으로써, TP로의 AA의 확산이 정확하게 조절된다면, TP/PAA

IPN 외부 양태를 지닌 벌크 물질 및 PU 단독 "중심"이 만들어질 수 있다. 이러한 구조로부터 생성된 차별적 팽윤은 물질의 기계적 및 피로 거동을 강화시키는데 도움이 될 수 있는, 잔여 응력(팽윤 면에 대한 압축, 비-팽윤 면에 대한 인장)을 유발할 수 있다. 두께 구배를 지닌 물질의 경우, 열가소성 기저부-단지 물질은 해부학적 영역 또는 관심 영역에 장치를 고정, 부착, 또는 봉합시키기 위해 이용될 수 있다. 이러한 기저부는 작은 영역에 국한되거나 커질 수 있으며(예를 들어, 스커트) 단일 구성요소 또는 다중 구성요소(예를 들어, 스트랩)와 같이 외부로 확대될 수 있다. 가공 중에 또는 팽윤 후에 열가소성 내에 가득한 내부 응력은 온도-유도 어닐링(temperature-induced annealing)에 의해 감소될 수 있다. 예를 들어, 섭씨 60-120도의 온도가 다양한 시간 동안(30분 내지 수시간) 중합체를 어닐링하는데 이용될 수 있고, 뜨거운 표면에 의해, 방사선에 의해, 또는 열선총(heat gun)에 의해, 오븐에서 열이 적용될 수 있다. 상기 열가소성은 이후에, 예를 들어, 감마 또는 전자빔 방사선을 이용하여 가교될 수 있다.

[0063] 도 4B는 구배 IPN's의 특성이 원하는 조성을 생산하기 위해 어떻게 변할 수 있는지를 도시한다. 도 4C는 소수성 중합체 및 이온성 중합체의 농도 구배가 구배 IPN의 두께에 따라(두 표면 사이) 어떻게 변할 수 있는지를 도시한다. 조성 구배는 IPN이 수화되고 한 면 상에 더욱 순응하며, 덜 수화되고(또는 수화되지 않은) 다른 면에서 딱딱한, 특성 구배를 산출한다.

[0064] 본 발명의 IPN's 및 세미-IPN's으로부터 제작된 물품은 또한 도 5에 도시된 바와 같이, 적층 구조로 형성될 수 있다. 일 예에서, IPN 구조(50)는 제 2 열가소성(TP2), 예컨대, 폴리카보네이트 우레탄의 상단에서 형성되는, 제 1 열가소성(TP1), 예컨대, 폴리에테르 우레탄을 상호침투하는, 친수성 중합체(P), 예컨대, 폴리(아크릴산)으로 구성된다. 상기 TP1 및 TP2 둘 모두는 다양한 경도 및 특성의 다중 상 자체로 구성될 수 있다. 더욱이, 많은 둘 이상의 열가소성 층이 이용될 수 있고, 하나 이상의 열가소성이 가교될 수 있다. 마지막으로, 비-열가소성 요소가 이러한 작제물에 통합될 수 있다.

[0065] 본 발명의 동종 IPN's 및 세미-IPN's 또는 구배로부터 형성된 물품은 원하는 대로 형상화될 수 있다. 도 6은 구배 IPN 물품의 형상화를 도시한다. 이러한 방법은 또한 동종 IPN 또는 세미-IPN을 형상화하는데 이용될 수 있다.

[0066] 도 6에 도시한 바와 같이, 열(61)은 구배 IPN의 열가소성 측면(50)에서 중합체(예를 들어, 폴리우레탄 내 단단한 분절) 중 물리적 가교를 재-어닐링하여, 구부림(bendint)(예를 들어, 틀 또는 주형 위로) 및 냉각 후, 서로 다른 원하는 곡률을 유발하는데 이용될 수 있다. 도 6은 구배 IPN의 열가소성 측면 상의 볼록(62) 및 오목(64) 곡률을 도시한다. 원한다면, 물론, 다른 형태도 형성될 수 있다. 열가소성의 이용은, 예를 들어, 사출 성형(injection molding), 반응 사출 성형, 압축 몰딩(compression molding), 또는 대안적으로, 딥-주조(dip-casting)에 의해, 원하는 형상을 위한 장치의 몰딩(molding)을 유리하게 한다. 그 다음 몰딩된 장치에 후속 네트워크 침투 및 중합 단계를 적용시켜 새로운 IPN 물질을 산출시킬 수 있다.

[0067] 본 발명에 따른 IPN 및 세미-IPN 물품의 형상화는 원위치에서, 예컨대, 인체 내에서 형성될 수 있다. 예를 들어, 도 7A-B는 열가소성 구배 IPN(70)가 대퇴골두(femoral head)(72)의 곡률 주변을 감싸게 할 수 있게 열가소성 구배 IPN를 가열(71)하는 것을 도시한다. 도 7C-D는 열가소성 구배 IPN(73)가 고관절 소켓(75)의 곡률에 적응할 수 있도록 열가소성 구배 IPN에 열(74)을 적용시키는 것을 도시한다.

[0068] 본 발명에 따라 만들어진 형상화된 또는 비형상화된 IPN 및 세미-IPN 물품은 다른 표면에 부착될 수 있다. 도 8A-D는 결합체(81), 예컨대, 용매, 시멘트, 또는 접착제가 열가소성 구배 IPN 물품(80)을 결합된 표면(83)에서 표면(82)에 부착시키는데 어떻게 이용될 수 있는지 나타낸다. 용매의 첨가는, 예를 들어, 물질을 지역적으로 용해시키고, 표면과 접촉 및 용매의 건조 후, 열가소성은 표면에 부착한다. 이러한 방법은 본 발명의 다양한 개체(해양 선박 선체 표면을 포함하나 이에 제한되지는 않음)의 "패널링(paneling)"을 형성하는데 이용될 수 있다. "코팅"은 선박의 윤곽 또는 선박의 일부분을 거쳐 상기 물질을 형성하는, 진공에 의해 적용될 수 있다. 구배 IPN을 관절의 골 표면에 부착시키기 위해 유사한 접근법이 사용될 수 있다.

[0069] 예를 들어, 본 발명의 방법에 의해 형성된, 본 발명의 조성은 다양한 세팅에 이용될 수 있다. 한가지 특별한 용도는 골연골 그래프트에서 인공 연골로서의 이용이다. 본 발명은 분자 구조, 및, 차례로, 탄성률, 파괴 강도, 및 천연 연골의 윤활성 표면을 모방한 상호 침투 중합체 네트워크에 기초한 골-보존 관절성형 장치(bone-sparing arthroplasty device)를 제공한다. 천연 연골의 이러한 구조 및 기능적 양태의 적어도 일부를 모방한, 본 발명의 세미-IPNs 및 IPNs은 신규한, 골-보존, "생체모방 재생(biomimetic resurfacing)" 관절성형술 절차의 기초를 형성한다. 단지 연골을 대체하도록 설계된, 이러한 장치는 윤활성 관절 표면 및 골결합가능 골-인터페이스(osteointegrable bone-interfaces)를 특징으로 하는 유연하고, 이식가능한 장치의 세트로서 제작된다.

- [0070] 원칙적으로, 상기 장치는 신체의 임의의 관절 표면을 위해 만들어질 수 있다. 예를 들어, 경골 플라토우(tibial plateau)를 감싸기 위한 장치는 유사한 골-제조 및 중합체-사이징 공정을 필요로 할 것이다. 고관절에서 대퇴골두를 감싸기 위한 장치의 경우, 캡 모양의 장치가 대퇴골두의 윤곽을 걸쳐 편안하게 맞춰진다. 비구를 정렬(line)하기 위한 장치의 경우, 반구형 컵 모양의 장치는 입술을 거쳐 뺏어나가고, 소켓 내의 장소로 스냅핑되어, 표면과 대퇴골두와의 메이팅을 제공할 수 있다. 이러한 방식에서, 환자의 고관절 양쪽이 보정될 수 있고, 이는 캡-온-캡 관절(cap-on-cap articulating)을 형성한다. 그러나, 오직 한쪽 면만이 손상된 경우, 오직 한쪽 면이 캡핑될 수 있고, 이는 캡-온-연골(cap-on-cartilage) 관절을 형성시킨다. 더욱이, 본 발명의 물질은 또 다른 관절 대체물의 관절 표면 또는 재생 장치(전형적으로 금속으로 구성됨)를 씌우거나 정렬하는데 이용되어, 대안적인 베어링 표면 역할을 할 수 있다.
- [0071] 견관절(소위, 볼-및-소켓 관절)을 위한 본 발명을 이용한 캡 모양의 장치를 생성하기 위해, 고관절과 유사한 공정이 이용된다. 예를 들어, 얇은 컵이 관절와의 내부 양태를 정렬하기 위해 형성될 수 있다. 더욱이, 손, 손가락, 팔꿈치, 발목, 팔 및 척추간 단면 내의 다른 관절을 위한 장치는 이 "캡핑" 컨셉을 이용해 형성될 수 있다. 원위 대퇴골(distal femur)에서의 일 구체예에서, 원위 대퇴골 장치 부피는 앞부분 및 뒷부분의 십자 인대를 보존하면서, 골의 골격을 따른다.
- [0072] 본 발명에 따라 형성된 보철 연골의 일 구체예에서, 75D의 쇼어 경도(shore hardness)를 지니는 미리-형성된 폴리에테르 우레탄 장치를 사출 성형 시켰다. 그 다음, 이 장치를 55D의 건조 쇼어 경도로 제형화된 폴리에테르 우레탄을 포함하는 비타민 E-함유 용액 중에 용액 주조하였다(예를 들어, 디메틸아세트아미드 중 25% Elasthane™ 55D). 그 다음, 주조된 층을 대류식 오븐에서 건조시켜 용매를 제거할 수 있다. 그 후, 상기 장치를 24시간 동안 아크릴산 용액, 광개시제, 및 가교제에 담글 수 있고, 그 다음 유리 몰드 위에 놓고, 자외선에 노출시킨다. 그 다음, 생성된 장치를 인산염 완충 식염수에 담그고 세척할 수 있다. 이 과정은 관절성형술 적용을 위한 볼록 또는 오목 장치를 형성하는데 이용된다. 상기 사출 성형된 프리폼(preform)은 이의 양면 중 어느 한 면에 종래 정형외과적 골 시멘트와 함께 골에 부착되게 할 수 있는 다수의 공간(구멍 또는 특징)을 갖는다.
- [0073] 장치의 또 다른 구체예에서는, 한쪽 면에 표면 특징을 지닌 미리 형성된 폴리카보네이트 우레탄을 제작한 후, 이의 양면 중 어느 한 면을 폴리에테르 우레탄 용액 중에 딥-주조시킨 다음, 상기와 유사한 공정을 적용한다. 또 다른 구체예에서, 쇼어 경도 55D(예를 들어, Elasthane™ 55D)의 폴리에테르 우레탄 프리폼을 사출 성형한 뒤, 상기와 같이 단량체 용액에 담근다. 제 2 중합체 네트워크의 경화 후, 상기 장치를 쇼어 경도 75D의 폴리카보네이트 우레탄과 함께 한 면 상에서 딥-주조시킨다. 임의의 이러한 구체예에서, 기계 가공(machining)(선반 및 엔드-밀), 용액 주조, 용매-용접, 초음파 용접, 또는 열-용접을 포함하나 이에 제한되지 않는, 수많은 수단을 통해 추가 표면 특징을 상기 장치의 골 경계 면에 첨가할 수 있다.
- [0074] 다공성 폴리카보네이트 우레탄 IPN 및 세미-IPN 구조가 본 발명에 따라 제작될 수 있다. Bionate® 55D, Bionate® 65D, 및 Bionate® 75D를 포함하나 이에 제한되지 않는, 폴리카보네이트 우레탄의 입자(크기 범위: 250-1500 μm)가 열(220-250℃), 압력(0.001-100 MPa), 및/또는 용매를 이용하여 10-30분 동안 틀에서 소결될 수 있다. 이 구조는 50-2000 μm의 최종 구멍 크기, 15-70%의 간극률, 및 10 MPa를 초과하는 압축 강도를 가질 것이다. 최종 구조는 의학적 및 수의학적 적용에서 조직 내장장/통합을 촉진하기 위한 간극률을 갖는다. 이러한 작제물은 단독으로 또는 본 발명에서 기술된 윤활성 중합체 중 어느 하나로부터 제작된 상부(overlying) 베어링 표면과 함께 이용될 수 있다. 이 물질은 하기 기술된 바와 같이, 연골이 손상된 신체의 관절에서 연골 대체 플러그로서 이용될 수 있다.
- [0075] 예를 들어, 본 발명의 방법에 따라, 제작된, 본 발명의 조성은 전체적 또는 부분적 합성 골연골 그래프트로서 이용될 수 있다. 상기 골연골 그래프트는 다공성 골 또는 합성, 다공성 골-유사 구조에 부착될 수 있는, 윤활성, 연골-유사 합성 베어링 층으로 이루어진다. 상기 베어링 층은 두 영역을 갖는다: 윤활성 표면층 및 단단한 골 부착 층. 일 구체예에서, 베어링 층의 상부, 윤활성 영역은 두 개의 중합체로 이루어진 상호 침투 중합체 네트워크로 구성된다. 제 1 중합체는 높은 기계적 강도를 지닌 소수성 열가소성일 수 있는데, 이는 폴리에테르 우레탄, 폴리카보네이트 우레탄, 실리콘 폴리에테르 우레탄, 및 실리콘 폴리카보네이트 우레탄, 또는 통합된 요소 연결을 지니는 이러한 물질, 또는 요소 연결(예컨대, 폴리우레탄 요소)을 지니는 이러한 물질을 포함하나 이에 제한되지 않는다. 제 2 중합체는 이온화가능, 비닐 단량체에서 유래한 친수성 중합체일 수 있는데, 이는 아크릴산 및/또는 설포프로필 메타크릴레이트를 포함하나 이에 제한되지 않는다. 베어링 층의 하단 영역(골 부착 층)은 초음파 용접 진동, 초음파 에너지, 레이저 에너지, 열, RF 에너지 및 전기 에너지를 지닌 흐름을 발생시킬 수 있는, 단단하고 비-분해성 열가소성일 수 있다. 골 부착 층은 상기 베어링층을 골 또는 골-유사 다공성

구조에 부착시키는데 이용된다. 다공성 골이 이용될 경우, 이는 인간 또는 동물로부터의 해면골일 수 있다. 합성 골-유사 물질이 이용될 경우, 이는 다공성 인산칼슘(및/또는 다공성 탄산화 인회석, 베타-트리인산칼슘, 또는 수산화인회석을 포함하나 이에 제한되지 않는, 다른 물질), 또는 폴리카보네이트 우레탄, 폴리에테르 우레탄, PLA, PLLA, PLGA, 및/또는 PEEK를 포함하나 이에 제한되지 않는, 본원에 기술된 바와 같은 다공성 분해성 또는 비-분해성 열가소성으로 이루어질 수 있다. 상기 베어링층은, 골 부착 물질이 녹거나 구멍 또는 골 또는 골-유사 구조의 공간으로 흐르게 유발시키는 에너지와 결합된 압력의 적용을 통해, 상기 에너지원이 제거되고 물질이 재응고된 후, 다공성 골 또는 골-유사 구조에 부착될 수 있다. 상기 에너지원은 진동, 초음파 에너지, 레이저 에너지, 열, RF 에너지, 및 전기에너지를 포함할 수 있으나 이에 제한되지 않는다.

[0076] 하기 도면은 포유동물(동물 또는 인간)의 신체에서 손상된 관절을 부분적 또는 완전히 재생시킬 수 있는 장치와 같은 본 발명의 다양한 구체예를 도시한다. 이러한 장치는 임의의 수의 수단, 예컨대, 프레스-핏(press-fit), 나사(금속 또는 플라스틱, 분해 또는 비분해성), 봉합선(분해 또는 비분해성), 접착제, 점착제, 광-경화가능 점착제(예를 들어, 폴리우레탄 또는 수지-기초), 또는 시멘트(예컨대, 폴리메틸메타크릴레이트 또는 인산칼슘, 또는 치과용 시멘트)를 통해 골에 고정될 수 있다.

[0077] 도 9A-D는 본 발명의 IPN 또는 세미-IPN로부터 형성된 골연골 그래프트 임플란트가 관절, 예컨대, 고관절 또는 견관절에서 연골을 대체 또는 증대시키는데 어떻게 이용될 수 있는지 도시한다. 도 9A에 도시되었듯이, 보철 연골(90)은 캡 부분(91) 및 임의적 깃(92)을 지닌 양말과 같은 형성된다. 보철(90)은 도 9B에 도시된 바와 같이, 상완골 또는 대퇴골의 두부(94)를 거쳐 반대로 슬리핑될 수 있다. 도 10A-B에 도시된 대안적 구체예에서, 보철(90)은 개구부(95)를 포함하여 인대(96) 또는 다른 해부학적 구조를 수용할 수 있다.

[0078] 임플란트 및 다른 물품은 본 발명에 따라 다양한 복합 형성으로 제작될 수 있다. 도 11A-E는 무릎 관절에서 연골을 대체 또는 증대하기 위해 필요한 임의의 조합으로 또는 단독으로 이용될 수 있는, 본 발명의 IPN 또는 세미-IPN으로부터 형성된 골연골 그래프트를 나타낸다. 도 11A는 대퇴관절구(또는 대안적으로는, 관절구만)를 맞물리게 하도록 변형된 골연골 그래프트(110)를 나타낸다. 도 11B는 경골 플라토우(113)의 한쪽 또는 양쪽 면을 맞물리게 하도록 변형된 골연골 그래프트(111 및 112)를 나타낸다. 도 11C는 슬개골(114)을 맞물리도록 및 슬개대퇴 홈(115)을 맞물리게 하도록 변형된 골연골 그래프트(119)와 연계되도록 변형된 골연골 그래프트(118)를 나타낸다. 도 11D는 외측 및 내측 반월판을 맞물리게 하도록 변형된 골연골 그래프트 (116 및 117)을 나타낸다. 도 11E는 이러한 보철물 일부가 무릎 관절에서 어떻게 적소에서 조립될 수 있는지를 나타낸다.

[0079] 골연골 그래프트는 다른 관절, 예컨대, 손가락, 손, 발목, 팔꿈치, 발 또는 척추골에서 이용될 수 있다. 예를 들어, 도 12A-B는 본 발명의 IPN's 또는 세미-IPN's로부터 형성되고, 손가락 관절에서의 이용을 위해 형상화된 골연골 그래프트(121 및 122)를 나타낸다. 도 13A-B는 견관절 또는 고관절의 상순을 대체 또는 재생하는데 이용되기 위한 본 발명의 IPN 또는 세미-IPN에서 형성된 상순 보철물(131)을 나타낸다. 도 14는 활액낭 골연골 그래프트(141), 상순 골연골 그래프트(142), 관절와 골연골 그래프트(143) 및 상완골 두 골연골 그래프트(144)로서의 본 발명의 IPN 또는 세미-IPN의 이용을 나타낸다. 도 15는 척추간 단편을 재생하기 위한, 보철물(151 및 152)로서의 본 발명의 IPN 또는 세미-IPN의 이용을 나타낸다.

[0080] 본 발명의 IPN's 및 세미-IPN's 조성은 관절 표면의 부분적 재생을 위한 보철 연골 플러그로서 형성될 수 있다. 도 16A는 본 발명의 구배 IPN 조성으로부터 형성된 보철 연골 플러그(160)를 나타낸다. 플러그(160)는 물품의 열가소성 면에서 형성되고, 골 내의 구멍 또는 개구부에 삽입되도록 변형된 기둥 부분(161)을 갖는다. 플러그의 머리 부분(162)은, 상술한 바와 같이, 윤활성 IPN 또는 세미-IPN이 되도록 형성된다. 도 16B는 다공성 표면이 머리(162)의 하면(163) 및 기둥(161)의 하단(164)에서 형성된 변종을 나타낸다. 도 16C-D의 구체예에서, 다공성 표면은 하단(164)의 중심부(165)에서만 형성된다. 모든 구체예에서, 기둥(161)은 골 내 구멍 또는 개구부에 프레스 핏 될 수 있으며, 이는 상기 윤활성 IPN 표면이 보철 연골로서 역할을 하도록 노출되게 한다.

[0081] 도 17은 보철 연골 플러그(170)의 구체예를 나타내는데, 기둥(171)은 나선형 릿지(173)를 장착하여, 플러그를 골에 고정시키기 위한 나사를 형성한다. 머리(172)의 상단 표면은 상술된 바와 같이, 윤활성 IPN 또는 세미-IPN이다.

[0082] 도 18은 고정을 위해 골에서 구멍으로 프레스 핏 삽입을 위한 세계의 기둥(181)을 지닌 보철 연골 플러그(180)의 구체예를 나타낸다. 플러그 머리(182)의 상단 표면은 상술된 바와 같이, 윤활성 IPN 또는 세미-IPN이다.

[0083] 도 19는 보철 연골 플러그(190)의 구체예를 나타내는데, 노출된 머리 부분(192)은 기둥(191)과 실질적으로 직경이 동일하다. 기둥(191)은 고정을 위해 골 내 구멍에 프레스 핏 될 수 있다. 플러그 머리(192)의 상단 표면은

상술된 바와 같이, 윤활성 IPN 또는 세미-IPN이다.

- [0084] 도 20은 노출된 머리 부분(202)이 기둥(201)보다 좁고, 기둥(201)이 하단(203)을 향해 넓어지는, 보철 연골 플러그(200)의 구체예를 나타낸다. 기둥(201)은 고정을 위해 골 내 구멍에 프레스 핏 될 수 있다. 플러그 머리(202)의 상단 표면은 상술된 바와 같이, 윤활성 IPN 또는 세미-IPN이다.
- [0085] 도 21은 보철 연골 플러그(210)의 구체예를 나타내는데, 기둥(211)은 고정을 돕는 원주형 릿지를 갖는다. 기둥(211)은 고정을 위해 골 내 구멍에 프레스 핏 될 수 있다. 플러그 머리(212)의 상단 표면은 상술된 바와 같이, 윤활성 IPN 또는 세미-IPN이다.
- [0086] 도 22는 기둥(221)에 거친 다공성 표면을 첨가한, 도 19와 유사한 구체예를 나타낸다. 플러그 머리(222)의 상단 표면은 상술된 바와 같이, 윤활성 IPN 또는 세미-IPN이다.
- [0087] 도 23은 추가 고정, 예컨대 나사 또는 기둥 없이, 골을 물리적으로 잡도록 형성된 골연골 그래프트(230)의 구체예를 나타낸다. 이러한 구체예에서, 보철물의 윤활성 IPN 또는 세미-IPN 부분은 장치의 오목 표면(231) 상에 존재한다. 상기 장치의 반대편 볼록 표면(232)은 보철물(230)이 부착될, 골의 형상에 부합되도록 형상화된다. 표면(232)은 뼈의 내성장을 유리하게 하도록 다공성이다. 이러한 경우, 상기 다공성 물질은 본 발명에 기술된 바와 같은 포로젠 방법(porogen)으로부터 제작될 수 있는데, 포로젠은 소듐 클로라이드, 트리인산칼슘, 수산화 인회석, 당, 및 유도체 또는 이들의 조합일 수 있다. 대안적으로, 간극물은 열 또는 용매를 함께 이용하여, 중합체 비드(예를 들어, 폴리에테르 우레탄 또는 폴리카보네이트 우레탄)의 소결로부터 유래될 수 있다.
- [0088] 나사구멍은 골에 고정을 위해 골연골 그래프트에 제공될 수 있다. 도 24에서, 보철물(240)은 나사(242)를 위한 두개의 구멍(241)을 장착하고 있다. 보철물(240)의 골-접촉 오목면(244)은 골의 내성장을 촉진하기 위해 다공성(상기 기술함)이고, 물리적으로 골을 잡도록 변형된 형상을 갖는다. 보철물의 외부 볼록면(243)은 상술된 바와 같이, 윤활성 IPN 또는 세미-IPN이다.
- [0089] 도 25에서, 골연골 그래프트(250)는 나사 구멍(251)을 비롯하여 나사의 머리(253)를 수용하기 위한 함몰부(252)를 장착하고 있다. 보철물(250)의 골-접촉 오목면(254)은 골의 내성장을 촉진하기 위해 다공성(상기 기술함)이고, 물리적으로 골을 잡도록 변형된 형상을 갖는다. 보철물의 외부 볼록면(255)은 상술된 바와 같이, 윤활성 IPN 또는 세미-IPN이다.
- [0090] 도 26은 골 내 구멍으로 삽입을 위한 기둥(261)을 갖는 골연골 그래프트(260)의 구체예를 나타낸다. 보철물(260)의 골-접촉 오목면(262)은 골의 내성장을 촉진하기 위해 다공성(상기 기술함)이고, 물리적으로 골을 잡도록 변형된 형상을 갖는다. 보철물의 외부 볼록면(263)은 상술된 바와 같이, 윤활성 IPN 또는 세미-IPN이다.
- [0091] 도 27A-B는 양면 윤활성 임플란트를 만드는데 이용된 본 발명의 조성의 구체예를 나타낸다. 도 27A에서, 임플란트(270)는 척추간 디스크를 재생하도록 구성되고 사이징된다. 임플란트(270)는 상단 및 하단면에 윤활성 IPN 또는 세미-IPN 표면(271 및 272)(예를 들어, 상기 기술한 바와 같이 형성됨)을 갖는다. 도 27B는 뼈기-모양의 횡단면을 갖는 무릎 공간(273)을 나타낸다. 디스크 보철물(270)과 같이, 공간(273) 또한, 상단 및 하단면에 윤활성 IPN 또는 세미-IPN 표면(274 및 275)(예를 들어, 상기 기술한 바와 같이 형성됨)을 갖는다.
- [0092] 상기 기술된 많은 골연골 그래프트 및 다른 임플란트는 단일 골 표면에 부착된다. 도 28 및 29는 두개의 골 또는 서로에 대하여 움직이는 해부 요소(예컨대, 관절)의 표면에 부착되는, 정형외과적 임플란트를 나타낸다. 도 28에서는, 임플란트(280)는 골의 내성장을 촉진하기 위해 다공성(상기 기술함)으로 형상화된 상단 및 하단 골 접촉 영역(281 및 282)을 갖는다. 임플란트(280)의 내부는 유체로 채워진 캡슐(283)이다. 안으로 향하는 베어링 표면(284 및 285)은 윤활성 IPN 또는 세미-IPN 표면(상술됨)이다. 임플란트(280)는, 예를 들어, 간치 공간으로서, 및 관절의 연골 및 활액 캡슐을 위한 대체물로서 이용될 수 있다. 도 29의 임플란트(290)는 도 28의 임플란트와 유사하지만, 관절을 한정된 골 내에 구멍에 상응하는 삽입 및 고정을 위해 상단 및 하단 기둥(291 및 292)을 추가로 갖는다.
- [0093] 도 30A-B는 시간에 따라, 골 내로 삽입하는 본 발명의 골연골 그래프트와 다른 임플란트의 통합을 도시한다. 도 30A에서는, 상술한 바와 같이 형성된 골연골 그래프트 임플란트(300)가 골(301) 위에 놓여있다. 임플란트(300)는 윤활성 IPN 또는 세미-IPN 표면(302) 및 상기 기술한 바와 같이 선택적으로 다공성인, 열경화성 또는 열가소성 소수성 중합체로부터 형성된 골 접촉 면(303)만을 갖는다. 표면(302)과 표면(303) 사이는 IPN 또는 세미-IPN과 소수성 중합체 사이의 구배 또는 전이 영역(304)이다. 시간을 거쳐, 골 조직은 도 30B에 도시한 바와 같이, 골(301)로부터 골 접촉 면(303)으로 및 골 접촉 면(303)을 통해 성장할 것이다.

[0094] 도 31A-C는 본 발명에 따른 연골성 관절면을 보정하기 위한 골연골 임플란트의 세가지 가능한 구성을 도시한다. 도 31A에서, 임플란트(310)는 상기 기술된 바와 같이, 열경화성 또는 열가소성 소수성 중합체로부터 형성된 골-접촉 면(312)으로 전이하는 윤활성 IPN 또는 세미-IPN 표면(311)을 갖는 캡으로서 형성된다. 이식될 때, 임플란트(310)는 골(313)의 외부 표면을 덮는다.

[0095] 도 31B 및 31C는 임플란트(314)가 상기 기술된 바와 같이, 열경화성 또는 열가소성 소수성 중합체로부터 형성된 골-접촉 면(316)으로 전이하는 윤활성 IPN 또는 세미-IPN 표면(315)을 갖는 패치 또는 플러그(각각)로서 형성된 조성을 나타낸다. 이식될 때, 임플란트(314)는 골(313)의 제조된 개구부(317) 내에 맞는다.

[0096] 본 발명은 비-의학적 적용을 갖는다. 예를 들어 도 32는 해양 선박의 선체를 재생시키기 위한, 본 발명의 윤활성 IPN 또는 세미-IPN 조성의 용도를 나타낸다. 열가소성 구배 IPN의 패널(320)(상기 기술된 바와 같이)은 선체(322)의 표면에 부착되어, 드래그 및 생물막 형성을 감소시킨다. 대안적으로, IPN 물질은 일부 구체예에서 액체로서 선체 위에 페인팅될 수 있고 경화 또는 강화되도록 할 수 있다. 구배 IPN은 이의 표면에서 음으로 하전 또는 비하전될 수 있고, 하나 이상의 단량체 중 유형으로부터 제작될 수 있다. 다양한 UV 보호제 및 항-산화제 또는 다른 첨가제가 또한 이러한 물질에 통합되어 이들의 성능을 향상시킬 수 있다.

[0097] 도 33은 서로에 대해 움직이는 기계부의 경계면, 예컨대 회전 및 병진부(330)의 표면(331) 및 고정 부분(332)의 표면(333)을 개질시키기 위한 윤활성 열가소성 또는 열경화성 IPN(상기 기술된 바와 같음)의 이용을 나타낸다. 도 34는 파이프(342)의 내부 표면(340)에서 유체 드래그를 감소시키기 위한 윤활성 열가소성 또는 열경화성 IPN(상기 기술된 바와 같음)의 이용을 나타낸다.

[0098] 본 발명의 물질은 전기화학적 전도를 필요로 하는 적용분야에서 유용성을 갖는다. IPNs 및 세미-IPNs의 전도성은 물질의 수화된 매트릭스를 통한 이온의 흐름에 기초한다. 폴리에테르우레탄의 박막은 아크릴산과 물의 혼합물(물 중 15, 30, 50, 및 70% 아크릴산)의 4개의 상이한 조성을 이용해 팽윤되었다. 그 다음, 각각의 팽윤된 막을 자외선 내에서 경화시켜 세미-IPN을 형성시켰다. 그 다음 상기 막을 PBS에서 중화시켰다. 상기 물질의 전기 저항을 오옴 미터를 이용해 측정하였다. 저항을 측정하기 위해, IPN 막을 종이 타월로 가볍게 쳐서 남은 PBS를 제거하였고, 오옴 미터 프로브를 60-70 mm의 막의 폭을 거쳐 막에 클리핑하였다. 초기 및 정상-상태의 저항값을 기록하였다. 또한, 비개질된 폴리에테르우레탄 막 및 액체 PBS의 저항을 측정하였다. 프로브 사이에 대략 60mm의 거리에서, 오옴 미터 프로브를 PBS 배스에 직접적으로 두어, PBS의 저항을 측정하였다. 저항 측정은 하기 표에 나타내었다.

[0099] 표 1

물질	최저 저항 판독 (k Ω)	정상-상태 저항 판독 (k Ω)
PEU 단독 (0% AA)	범위 외(유전체)	범위 외(유전체)
PEU/PAA (15% AA)	175	200
PEU/PAA (30% AA)	132	177
PEU/PAA (50% AA)	150	161
PEU/PAA (70% AA)	110	141
PBS 배스	300	600

[0100]

[0101] 상기 결과는 세미-IPNs의 저항이 순수 PBS 액체 단독보다 낮음(그러나, 동일한 자리수 이내임)을 나타낸다. 오옴 미터의 한도는 40,000 ohms이었다. 절연체(폴리우레탄 포함함)에 대한 전형적인 값은 $10^{14} - 10^{16}$ ohms이므로, PEU만의 저항값은 사용된 미터의 범위 외였다. 문헌 [Maroudas et al. in Permeability of articular 연골. Nature, 1968. 219(5160): p. 1260-1]에 기재된 것과 유사한 장치를 이용하여, PEU/PAA 세미-IPN의 투과성을 측정하였다. 투과성을 다르시의 법칙(Darcy's Law)($Q = KA\Delta p/L$, Q는 유속[mm³/sec], A는 플러그의 단면적[mm²], Δp 는 적용된 압력 구배[MPa](압축유체), L은 히드로겔의 두께임)에 따라 계산하였다. 70% 아크릴산으로부터 제조된 PEU/PAA 세미-IPN의 투과성은 $K = 1.45 \times 10^{-17} \text{ m}^4/\text{N} \cdot \text{sec}$ 인 것으로 나타났다. 천연 연골의 경우, 문헌적 값은 1.5×10^{-16} 내지 $2 \times 10^{-15} \text{ m}^4/\text{N} \cdot \text{sec}$ 이다. 따라서, PEU/PAA는 연골보다 10-100배 덜 투과적이며, 이는 천연 연골에 비해 장기적 압축 로드하에서 적게 탈수하는 경향으로 만들 수 있다. IPN의 투과성은 팽윤 용액에서 AA의 농도를 변하게 함으로써 바뀔 수 있고; AA의 함량이 높아질수록 투과성이 높아진다. 반면에, 비개질된 PEU 물질 단독은 용매에 대해 실제로 비투과적이다; 이것이 일부 수분을 유지하고 있을지라도(~ 1%), 실제로 이는 용매-투과성 매트릭스로서 역할을 하지 않는다.

- [0102] 상기 조성, 물품 및 방법에 대한 다른 변화 및 개질은 하기를 포함한다:
- [0103] 제 1 중합체는 상업적으로 이용가능하거나 주문 제작될 수 있으며 다양한 방법(예를 들어, 압출(extruded), 사출 성형, 압축 몰딩, 반응 사출 성형(RIM) 또는 용액-주조)으로 만들어질 수 있다. 제 1 중합체는 다양한 수단에 의해 비가교되거나 가교될 수 있다. 어느 한 중합체는, 예를 들어, 감마 방사선 또는 전자 빔 방사선에 의해 가교될 수 있다.
- [0104] 임의의 수의 에틸렌화 불포화 단량체 또는 거대단량체(예를 들어, 반응성 이중 결합 포함) 또는 이들의 조합은, 전체가 적어도 2 중량%의 이온화가능 화학 그룹을 포함하는 한, 제 2 또는 후속 네트워크의 기초로서 이용될 수 있다. 이들은, 비닐, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 알릴 에테르, 또는 아크릴아미드기를 포함하는 것을 포함하나 이에 제한되지 않는다. 또한, 달려있는 작용기들은 카르복실산, 설펡산, 아세테이트, 알코올, 에테르, 페놀, 방향족 그룹, 또는 탄소 사슬을 포함하나 이에 제한되지 않는, 이러한 에틸렌화 불포화기에 컨쥬게이션될 수 있다.
- [0105] 폴리우레탄-기초 중합체는 하기의 것이 될 수 있다(제한되지는 않음): 폴리에테르 우레탄, 폴리카보네이트 우레탄, 폴리우레탄 요소, 실리콘 폴리에테르 우레탄, 또는 실리콘 폴리카보네이트 우레탄. 단단한 분절, 연한 분절, 및 사슬 연장제를 지닌 기타 폴리우레탄이 가능하다.
- [0106] 다른 중합체는 제 1 네트워크, 예컨대, 실리콘의 단일중합체 또는 공중합체(폴리디메틸실록산) 또는 폴리에틸렌에서 이용될 수 있다.
- [0107] 폴리우레탄-기초 중합체가 제 1 중합체로 이용된 경우, 폴리우레탄-기초 중합체의 물리적 및 화학적 가교의 정도는 단지 물리적 가교(열가소성) 사이에서 광범위한 화학적 가교까지 다양할 수 있다. 화학적 가교의 경우, 가교가능한 폴리우레탄은 열가소성(비가교된) 폴리우레탄과 혼합물로서 또는 단독으로 이용될 수 있다.
- [0108] 중합 조건(즉, 주위 탄소, UV 강도, UV 파장, 노출 시간, 온도)은 변할 수 있다.
- [0109] 조성 구매의 방향 및 기술기는 다양한 수단, 예컨대, 단량체 중에서의 담금 방법 및/또는 시간 및 외부 정수 압 또는 음압의 적용에 의해 변할 수 있다.
- [0110] 열가소성은 다양한 기법, 예컨대, 발포 또는 침염법(salt-leaching)을 이용해 다공성으로 제작될 수 있다. 단량체(예컨대, AA)에 뒤이은 중합 또는 AA와 함께 다공성 중합체(예컨대, PU)의 팽윤 후, 다공성 IPN이 형성된다.
- [0111] 열가소성의 추가 층은 신규한 열가소성을 표면에 경화 또는 건조시켜, IPN 양면에서 또는 열가소성 면에서만 물질에 첨가될 수 있다. 상기 층은 전체가 동일한 물질로 될 수 있거나, 상이한 물질(예를 들어, ABS + 폴리우레탄, 폴리에테르 우레탄 + 폴리카보네이트 우레탄 등)이 될 수 있다.
- [0112] 다수의 상이한 용매가 폴리우레탄, 제 2 네트워크 또는 둘 모두의 합성 중에 이용될 수 있는데, 이는 디메틸아세트아미드, 테트라히드로퓨란, 디메틸포름아미드, 에탄올, 메탄올, 아세톤, 물, 디클로로메탄, 프로판올, 메탄올, 또는 이들의 조합을 포함하나 이에 제한되지 않는다.
- [0113] 임의의 수의 개시제, 예컨대, 광개시제(예를 들어, 페논-함유 화합물 및 Irgacure[®] 상품), 열개시제, 또는 화학물질 개시제가 이용될 수 있다. 열개시제의 예는 아조-화합물, 퍼옥사이드(예를 들어, 벤조일 퍼옥사이드), 펄설페이트(예를 들어, 포타슘 펄설페이트 또는 암모늄 펄설페이트), 유도체, 또는 이들의 조합을 포함하나 이에 제한되지 않는다.
- [0114] 가교 강도 및 밀도의 변화량(예를 들어, 단량체에 관하여 물 가교제 기준으로 0.0001% - 25%), 전구체 중합체의 개시제 농도(예를 들어, 단량체에 관하여 물 기준으로 0.0001% - 10%) 물 중량, 중합체의 상대적 중량 퍼센트, 광 파장(UV 내지 가시광선 범위), 광 강도(0.01 mW/cm^2 - 1 W/cm^2), 온도, pH 및 팽윤 액체의 이온 강도, 및 수화 수준.
- [0115] 제 2 네트워크 물질은 가교제 없이 합성될 수 있다.
- [0116] 이러한 물질의 물 함량은 2% 내지 99% 범위일 수 있다.
- [0117] IPN의 상이한 구성성분은 이온화가능 단량체, 예컨대, 폴리(비닐 알코올), 폴리(에틸렌 글리콜)-아크릴레이트, 폴리(2-히드록시에틸아크릴레이트), 폴리(2-히드록시에틸메타크릴레이트), 폴리(메타크릴산), 폴리(2-아크릴아미도-2-메틸 프로판 설펡산), 기타 비닐-기 함유 설펡산, 폴리(아크릴아미드), 폴리(N-이소프로필아크릴아미

드)폴리(디메타크릴아미드), 및 이들의 조합 또는 유도체와 결합하여 통합될 수 있다. 예를 들어, 아크릴산의 공중합체 및 비닐 설폰산 또는 2-아크릴아미도-2-메틸 프로판 설폰산은 제 2 네트워크를 위해 생성되어 폴리우레탄 제 1 네트워크 및 폴리(아크릴산-코-아크릴아미도-메탈-프로판 설폰산) 공중합체 제 2 네트워크를 형성할 수 있다. 임의의 단량체 또는 단량체 조합은 이들이 적어도 2 중량%의 이온화가능 단량체를 포함하고 제 1 중합체에 들어갈 수 있는 한(평균), 적합한 용매와 결합하여 이용될 수 있다

[0118] IPN은 화학적 또는 물리적으로 이들의 벌크 또는 이들의 표면 특정 첨가제, 예컨대, 항산화제(예를 들어, 비타민 C, 비타민 E, Irganox[®], 산토화이트 가루(santowhite powder)) 및/또는 항균제(예를 들어, 항생물질) 내에 통합될 수 있다. 이들은 예를 들어, 임의의 비닐-기 함유 단량체, 예컨대, 메타크릴레이트, 아크릴레이트, 아크릴아미드, 비닐, 또는 알릴 에테르를 이용하여 항산화제를 에스테르화함으로써, 화학적으로 상기 물질에 연결될 수 있다

[0119] 두개 이상의 네트워크(예를 들어, 3개 이상)가 또한 형성될 수 있다(이들 각각은 가교되거나 비가교됨).

[0120] 폴리우레탄 자체는 다수의 방법, 예컨대, 소듐 히드라이드의 존재하에 1,3 프로판 설폰의 반응에 의한 우레탄기에서의 설폰화, 또는 과량의 이소시아네이트기와 반응에 의한 우레탄기에서의 알로파네이트 연결의 형성으로 개질될 수 있다. 예를 들어, 과량의 이소시아네이트에틸 메타크릴레이트는 디부틸틴 디라우레이트의 존재에서 2.5시간 동안 톨루엔 중에 폴리우레탄과 반응시켜, 메타크릴옥시-진주게이트된 폴리우레탄 표면을 산출할 수 있다. 메타크릴옥시기는 그 다음 후속하여 자유 라디칼 중합을 통해 테터 기타 메타크릴옥시(또는 기타 비닐기)-함유 단량체 또는 거대단량체를 묶는데 이용될 수 있다. 이러한 개질은 IPN의 제 2 네트워크의 형성 전 또는 후에 수행될 수 있다.

[0121] 다른 개질은 당업자에게 명백할 것이다.

[0122] 실시예

[0123] **실시예 1** 일 예에서, 폴리카보네이트 우레탄(Bionate 55D)을 단량체에 대하여 0.1% v/v 2-히드록시-2-메틸 프로피오페논 및 0.1% v/v 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트를 포함하는 물에서, 70% 아크릴산에 밤새 담구었다. 상기 폴리카보네이트 우레탄을 용액에서 제거하고, 두개의 유리 슬라이드 사이에 두었으며, 자외선(2 mW/cm^2)에 15분 동안 노출시켰다. 생성된 세미-IPN을 제거하고, 세척하였으며, 인산염 완충 식염수에서 팽윤시켰다. 상기 물질이 팽윤하였고, 수 시간 이내에 윤활성이 되었다. 또 다른 예에서, 분절된 폴리우레탄 요소를 비롯하여 실리콘 폴리에테르 우레탄 및 실리콘 폴리카보네이트 우레탄을 아크릴산 용액에 두고, 중합하였으며, 동일한 방식으로 세척하여, 윤활성 IPN을 산출시켰다.

[0124] **실시예 2** 또 다른 예에서, 폴리에테르 우레탄(Elasthane[™] 55D)을 단량체에 대하여 0.1% v/v 2-히드록시-2-메틸 프로피오페논 및 0.1% v/v 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트를 포함하는 물에서, 70% 아크릴산에 밤새 담구었다. 상기 폴리에테르 우레탄을 용액에서 제거하고, 두개의 유리 슬라이드 사이에 두었으며, 그 뒤 자외선(2 mW/cm^2)에 15분 동안 노출시켰다. 생성된 세미-IPN을 제거한 뒤, 세척하였으며, 인산염 완충 식염수에서 팽윤시켰다. 상기 물질이 팽윤하였고, 수 시간 이내에 윤활성이 되었다. 또 다른 예에서, 폴리카보네이트 우레탄, 분절된 폴리우레탄 요소를 비롯하여 실리콘 폴리에테르 우레탄 및 실리콘 폴리카보네이트 우레탄을 아크릴산 용액에 두고, 중합하였으며, 동일한 방식으로 세척하여, 윤활성 IPNs을 산출시켰다.

[0125] **실시예 3** 또 다른 예에서, 실리콘 폴리에테르 우레탄 및 실리콘 폴리카보네이트 우레탄을, 단량체에 대하여 0.1% v/v 2-히드록시-2-메틸 프로피오페논 및 0.1% v/v 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트가 첨가된 100% 아크릴산 용액 중에 개별적으로 밤새 두었다. 중합 및 가교 후, 세미-IPNs가 팽윤하였고, 윤활성이 되었다. 폴리우레탄 내에서 실리콘(폴리디메틸실록산)의 첨가는 상기 물질에 생체안정성 외적 수준뿐만 아니라 잠재적으로 유용한 표면 화학 및 특성을 추가한다.

[0126] **실시예 4** 또 다른 예에서, 메타크릴옥시-작용기화된 폴리카보네이트 우레탄을 자외선에 노출시켜 폴리카보네이트 우레탄을 가교시킨 뒤, 단량체에 대하여 0.1% v/v 2-히드록시-2-메틸 프로피오페논 및 0.1% v/v 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트와 함께 70% 아크릴산에서 밤새 팽윤시켰다. 상기 물질을 용액에서 제거하고, 두개의 유리 슬라이드 사이에 두었으며, 그 뒤 자외선(2 mW/cm^2)에 15분 동안 노출시켜, 폴리카보네이트 우레탄 및 폴리(아크릴산)의 충분한 상호 침투 중합체 네트워크를 산출시켰다. 그 다음 IPN을 수성 염 용액에서 세척하여, 폴리(아크릴산)을 중화시키고, 평형 팽윤을 달성하였으며, 비반응한 임의의 단량체를 제거하였다.

- [0127] **실시예 5** 또 다른 예에서, 메타크릴옥시-작용기화된 폴리에테르우레탄을 자외선(0.1% 2-히드록시-2-메틸 프로피오페논 및 0.1% 메틸렌 글리콜 디메타크릴레이트의 존재하에서)에 노출시켜, 폴리에테르우레탄을 가교하였고, 그 다음 상기 언급한 광개시제 및 가교제와 함께 70% 아크릴산에서 팽윤시킨 후, UV-개시 가교하여, 폴리에테르우레탄 및 폴리(아크릴산)의 충분한 상호 침투 중합체 네트워크를 산출시켰다. 그 다음 IPN을 수성 염 용액에서 세척하여, 폴리(아크릴산)을 중화시키고, 평형 팽윤을 달성하였으며, 비반응한 임의의 단량체를 제거하였다.
- [0128] **실시예 6** 또 다른 예에서, 앞서 언급한 0.1%의 광개시제와 함께 DMAC 중에서 메타크릴옥시-작용기화된 폴리카보네이트 우레탄의 25% 용액을 자외선에 노출시켜 폴리카보네이트 우레탄을 가교하였다. 가열된(60℃) 대류식 오븐에서 상기 용매를 제거한 후, 폴리카보네이트 우레탄의 추가 층을 가교된 폴리카보네이트 우레탄의 한 면에서 주조하여, 적층 구조를 생성하였고, 그 다음 가교된 면만을 0.1% 2-히드록시-2-메틸 프로피오페논 및 0.1% 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트와 함께 70% 아크릴산에서 팽윤시킨 뒤, UV-개시 가교하여, 폴리카보네이트 우레탄 및 폴리(아크릴산)의 충분한 상호 침투 중합체 네트워크를 산출시켰다. 그 다음 IPN을 수성 염 용액에서 세척하여, 폴리(아크릴산)을 중화시키고, 평형 팽윤을 달성하였으며, 비반응한 임의의 단량체를 제거하였다.
- [0129] **실시예 7** 또 다른 예에서, 앞서 언급한 0.1%의 광개시제와 함께 DMAC 중에서 메타크릴옥시-작용기화된 폴리카보네이트 우레탄의 25% 용액을 자외선에 노출시켜 폴리에테르 우레탄을 가교하였다. 가열된(60℃) 대류식 오븐에서 상기 용매를 제거한 후, 폴리에테르 우레탄의 추가 층을 가교된 폴리카보네이트 우레탄의 한 면에서 주조하여, 적층 구조를 생성하였고, 그 다음 가교된 면만을 0.1% 2-히드록시-2-메틸 프로피오페논 및 0.1% 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트와 함께 70% 아크릴산에서 팽윤시킨 뒤, UV-개시 가교하여, 폴리에테르 우레탄 및 폴리(아크릴산)의 충분한 상호 침투 중합체 네트워크를 산출시켰다. 그 다음 IPN을 수성 염 용액에서 세척하여, 폴리(아크릴산)을 중화시키고, 평형 팽윤을 달성하였으며, 비반응한 임의의 단량체를 제거하였다.
- [0130] **실시예 8** 실시예의 또 다른 양태에서, 메타크록시-작용기화된 폴리에테르 우레탄 층을 사출 성형된 폴리에테르 우레탄의 층에 주조하고, 개별적으로, 또 다른 층을 사출 성형된 폴리카보네이트 우레탄 층에 주조하였다. 각각을 자외선에 노출시켜 적층 구조를 산출하였다. 가교된 면만을 0.1% 2-히드록시-2-메틸 프로피오페논 및 0.1% 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트와 함께 70% 아크릴산에서 팽윤시킨 뒤, UV-개시 가교하여, 충분한 상호 침투 중합체 네트워크를 산출시켰다. 그 다음 IPNs를 수성 염 용액에서 세척하여, 폴리(아크릴산)을 중화시키고, 평형 팽윤을 달성하였으며, 비반응한 임의의 단량체를 제거하였다.
- [0131] **실시예 9** 일 예에서, 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌(ABS)을 단량체에 대하여 0.1% v/v 2-히드록시-2-메틸 프로피오페논 및 0.1% v/v 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트를 포함하는 물에서 100% 아크릴산에 15분 동안 노출시켰다. 상기 단량체 용액을 ABS 표면에 30분 동안 드롭-주조(drop-casting)하여 표면-노출을 달성하였다. 그 다음, 상기 ABS를 두개의 유리 슬라이드 사이에 둔 뒤, 자외선(2 mW/cm^2)에 15분 동안 노출시켰다. 생성된 ABS/PAA 구배 IPN을 제거한 뒤 세척하고 인산염 완충 식염수에서 팽윤시켰다. 상기 IPN을 수성 염 용액에서 세척하여, 폴리(아크릴산)을 중화시키고, 평형 팽윤을 달성하였으며, 비반응한 임의의 단량체를 제거하였다. 상기 물질이 팽윤하였고 수시간 내에 윤활성이 되었다.
- [0132] **실시예 10** 열가소성 구배 IPNs를 재형상화하기 위해, 열을 가하였다. ABS/PAA 구배 IPN을 히트건(heat gun)을 이용해 가열한 뒤, 원통형 폴리프로필렌 튜브에 넣었다. 상기 물질을 실온에서 식제한 뒤, ABS/PAA와 폴리프로필렌 사이에 아세톤을 주입하였다. 수동 압력을 적용한 뒤 및 상기 샘플을 건조시킨 뒤, 생성물은 폴리프로필렌 튜브에 결합되고 주변이 감싸진 열가소성 구배 IPN이었다.
- [0133] **실시예 11** 또 다른 예에서, 열가소성 구배 ABS/PAA IPN은 ABS와 폴리카보네이트우레탄 사이에 아세톤을 주입시키고, 수동 압력을 적용하여, 폴리카보네이트 우레탄에 부착되어, 폴리카보우레탄에 결합된 열가소성 구배 IPN을 산출시켰다.
- [0134] **실시예 12** 또 다른 예에서, 구부러진 폴리카보네이트 우레탄 IPN을, 히트 건을 이용하여 폴리우레탄 면에 열을 적용하고, 수동으로 상기 물질의 곡률을 되돌리고, 물에서 IPN을 냉각시켜, 다시 직선으로 만들었다.
- [0135] **실시예 13** 또 다른 예에서, 폴리에테르 우레탄 용액(예를 들어, 디메틸아세트아미드 ("DMAC") 중 20%)을 적층 구조에서 폴리카보네이트 우레탄의 상단에 주조하고, 가열된(60℃) 대류식 오븐에서 건조시킨 뒤, 폴리에테르우레탄 표면만을 단량체에 대하여 0.1% v/v 2-히드록시-2-메틸 프로피오페논 및 0.1% v/v 메틸렌 글리콜 디메타크릴레이트를 포함하는 물에서 70% 아크릴산에 15분 동안 노출시켰다. 적층 물질 폴리에테르 우레탄-면을 상기 언급한 단량체 용액에서 흡수된 직물의 베드 아래 내려놓아, 표면-노출을 달성하였다. 상기 물질을 직물 매트로부터 제거하고, 두개의 유리 슬라이드 사이에 둔 후, 자외선(2 mW/cm^2)에 15분 동안 노출시켰다. 생성된 구

배 세미-IPN을 제거하고, 세척하고, 인산염 완충 식염수에서 팽윤시켰다. 상기 물질이 팽윤하였고 수시간 내에 윤활성이 되었다. 또 다른 예에서, 폴리에테르 우레탄, 분절된 폴리우레탄 요소, 실리콘 폴리에테르 우레탄, 및 실리콘 폴리카보네이트 우레탄도 동일한 방식으로 다루어져 윤활성 세미-IPNs을 산출한다.

[0136] **실시예 14** 또 다른 예에서, 50 중량% 염화나트륨을 포함하는 폴리카보네이트 우레탄(DMAC 중 20%) 층을 미리 제작한 폴리에테르 우레탄-폴리카보네이트 우레탄 상에 용액 주조하고, 대류하에 80℃에서 건조하였다. 염을 물에서 세척하여 적층된 폴리우레탄 상에 다공성 면을 산출하였다. 10% 내지 80%로 변하는 염화나트륨 농도를 이용해 또 다른 물질을 제작하였다.

[0137] **실시예 15** 또 다른 예에서, 20% 트리인산칼슘을 포함하는 폴리카보네이트 우레탄(DMAC 중 20%) 층을 미리 제작한 폴리에테르 우레탄-폴리카보네이트 우레탄 상에 용액 주조하고, 대류하에 80℃에서 건조하였다. 트리인산칼슘을 골전도제(osteoconductive agent)로서 폴리우레탄 내에 깊숙이 넣어두었다. 0.001% - 20%로 변하는 트리인산칼슘 농도를 이용해 다른 물질을 제작하였다.

[0138] **실시예 16** 또 다른 예에서, 폴리우레탄 요소(예를 들어, 디메틸아세트아미드 중 20%)를 적층 구조에서 폴리카보네이트 우레탄의 상단에 주조한 뒤, 폴리우레탄 요소 표면만을, 단량체에 대해 0.1% v/v 2-히드록시-2-메틸프로피오페논 및 0.1% v/v 메틸렌 글리콜 디메타크릴레이트를 포함하는 물에서 70% 아크릴산에 15분 동안 노출시켰다. 적층 물질 폴리우레탄 요소-면을 상기 언급한 단량체 용액에서 흡수된 직물의 베드 아래 내려놓아, 표면-노출을 달성하였다. 상기 폴리카보네이트 우레탄을 직물 매트로부터 제거하고, 두개의 유리 슬라이드 사이에 둔 후, 자외선(2 mW/cm²)에 15분 동안 노출시켰다. 생성된 구배 세미-IPN을 제거한 뒤, 세척하고, 인산염 완충 식염수에서 팽윤시켰다. 상기 물질이 팽윤하였고 수시간 내에 윤활성이 되었다. 상기 물질을 PBS로 세척하여 폴리(아크릴산)을 중화하고, 평형 팽윤을 달성하였으며, 비반응한 임의의 단량체를 제거하였다.

[0139] **실시예 17** 또 다른 예에서, 용액(디메틸아세트아미드 중 25%)에서 열가소성 폴리에테르 우레탄과 혼합된 메타크릴옥시-작용기화된 폴리에테르 우레탄을 자외선에 노출시켜 폴리카보네이트 우레탄을 가교하였다. 그 다음, 폴리에테르 우레탄의 추가 층을 가교된 폴리에테르 우레탄의 한 면에 주조하여 적층 구조를 산출하였고, 그 다음 가교된 면만을 상기 언급한 광개시제 및 가교제와 함께 70% 아크릴산에서 팽윤시킨 후, UV-개시 가교하여, 폴리에테르 우레탄 및 폴리(아크릴산)의 충분한 상호 침투 중합체 네트워크를 산출시켰다. 그 다음 IPN을 수성 염 용액에서 세척하여, 폴리(아크릴산)을 중화시키고, 평형 팽윤을 달성하였으며, 비반응한 임의의 단량체를 제거하였다.

[0140] **실시예 18** 일 예에서, 디메틸아세트아미드(DMAC)에서 열가소성 폴리우레탄의 용액 주조에 의해 플랫 시트(flat sheets)를 생성하였다. 제조업자에 의해 약 25%의 고체 농도로, 디메틸아세트아미드 (DMAC) 중에서 폴리에테르 우레탄(Elasthane™)의 폴리우레탄 용액, 폴리카보네이트 우레탄(Bionate), 폴리에테르 우레탄 요소(Biospan), 실리콘 폴리카보네이트 우레탄(Carbosil), 및 실리콘 폴리에테르 우레탄(Pursil)을 합성하였다.

[0141] **실시예 19** 구형 모양을 폴리우레탄 용액에서(DMAC 중) 딥-코팅 유리 및 실리콘 구형에 의해 주조하였다. 폴리카보네이트 우레탄(DMAC 중 20%)을 구형의 유리 틀(49.5 mm의 외부 직경) 및 실리콘 구에서 개별적으로 딥 코팅하였다. 대류식 오븐에서 80℃로 건조하여 용매를 제거하였다. 이러한 과정을 두 차례 더 반복하여 총 세개의 코팅을 생성하였다. 그 다음, 구를 폴리에테르 우레탄 (DMAC 중 20%)에서 딥 코팅한 뒤, 대류하에서 80℃로 건조하였다. 이러한 과정을 두 차례 더 반복하였다. 생성된 캡-형상의, 적층 폴리우레탄을 틀에서 제거하고, 이의 외부면을 0.1% 2-히드록시-2-메틸-프로피오페논 및 0.1% 메틸렌 글리콜 디메타크릴레이트를 포함하는 물에서 70% 아크릴산 용액에 1.5시간 동안 담구었다. 캡을 뒤집고, 다시 구형 유리 틀에 둔 뒤 자외선(2 mW/cm²)에 15분 동안 노출시켰다. 그 다음 캡을 틀에서 제거하고, 인산염 완충 식염수에 두었다. 생성물은 한쪽은 윤활성 표면이고, 한쪽은 순수한 열가소성 표면을 지닌 구형의 구배 IPN이었다. 다른 온도와 다른 용매뿐만 아니라, 다른 틀 물질 및 중합체 구성성분이 상기 과정을 수행하는데 또한 이용될 수 있다.

[0142] **실시예 20** 또 다른 예에서, 폴리에테르 우레탄을 0.1% 2-히드록시-2-메틸 프로피오페논 및 0.1% 메틸렌 비스아크릴아미드와 함께 70% 아크릴산에서 팽윤시켰다. 상기 물질의 한 면을 두들겨 건조시킨 뒤, 공기에 노출시키고, 자외선으로 처리하였다. 생성된 구배 세미-IPN을 그 다음 수성 염 용액에서 세척하여 폴리(아크릴산)을 중화시키고, 평형 팽윤을 달성하고, 비반응한 임의의 단량체를 제거하였다. 또 다른 실험에서는, 상기 물질을 경화 중에 질소 또는 아르곤에 노출시켰다.

[0143] **실시예 21** 또 다른 예에서, 폴리에테르 우레탄(Elasthane™ 55D)을 사출 성형한 뒤, 0.1% v/v 2-히드록시-2-메틸 프로피오페논 및 0.1% w/w 메틸렌 비스아크릴아미드와 함께 70% 아크릴산에서 팽윤시킨 다음, UV-개시 가교

하여, 폴리에테르 우레탄 및 폴리(아크릴산)의 충분한 상호 침투 중합체 네트워크를 산출시켰다. 그 다음, IPN을 수성 염 용액에서 세척하여 폴리(아크릴산)을 중화시키고, 평형 팽윤을 달성하고, 비반응한 임의의 단량체를 제거하였다.

[0144] **실시예 22** 또 다른 예에서, 폴리에테르 우레탄(Elasthane™ 75D)을 사출 성형하고, 폴리에테르 우레탄 용액(25% DMAC 중 Elasthane™ 55D) 중 한 면상에서 덩-주조(용액 주조)하고, 대류식 오븐에서 건조시켜, DMAC 용매를 제거하였다. 건조된 물질을 0.1% v/v 2-히드록시-2-메틸 프로피오페논 및 0.1% w/w 메틸렌 비스아크릴아미드와 함께 70% 아크릴산에서 팽윤시킨 뒤, UV-개시 가교하여, 폴리에테르 우레탄 및 폴리(아크릴산)의 충분한 상호 침투 중합체 네트워크를 산출시켰다. 그 다음, IPN을 수성 염 용액에서 세척하여 폴리(아크릴산)을 중화시키고, 평형 팽윤을 달성하고, 비반응한 임의의 단량체를 제거하였다.

[0145] **실시예 23** 또 다른 예에서, 폴리카보네이트 우레탄(Bionate 75D)을 사출 성형하고, 폴리에테르 우레탄 용액(25% DMAC 중 Elasthane™ 55D) 중 한 면상에서 덩-주조(용액 주조)하고, 대류식 오븐에서 건조시켜, DMAC 용매를 제거하였다. 건조된 물질을 0.1% v/v 2-히드록시-2-메틸 프로피오페논 및 0.1% w/w 메틸렌 비스아크릴아미드와 함께 70% 아크릴산에서 팽윤시킨 뒤, UV-개시 가교하여, 폴리에테르 우레탄 및 폴리(아크릴산)의 충분한 상호 침투 중합체 네트워크를 산출시켰다. 그 다음, IPN을 수성 염 용액에서 세척하여 폴리(아크릴산)을 중화시키고, 평형 팽윤을 달성하고, 비반응한 임의의 단량체를 제거하였다.

[0146] **실시예 24** 또 다른 예에서, 폴리에테르 우레탄(Elasthane™ 75D)을 사출 성형한 뒤, 메타크릴옥시-작용기화된 폴리에테르 우레탄 용액(25% DMAC 중 Elasthane™ 55D)에서 앞서 언급한 광개시제와 함께 덩-주조(용액 주조)한 뒤, 자외선에 노출시켜, 메타크릴옥시-작용기화된 폴리에테르 우레탄을 가교시켰다. 그 다음 상기 물질을 대류식 오븐에서 건조시켜 DMAC 용매를 제거하였다. 그 다음, 상기 건조된 물질을 0.1% v/v 2-히드록시-2-메틸 프로피오페논 및 0.1% w/w 메틸렌 비스아크릴아미드와 함께 70% 아크릴산에서 팽윤시킨 뒤, UV-개시 가교하여, 폴리에테르 우레탄 및 폴리(아크릴산)의 충분한 상호 침투 중합체 네트워크를 산출시켰다. 그 다음, IPN을 수성 염 용액에서 세척하여 폴리(아크릴산)을 중화시키고, 평형 팽윤을 달성하고, 비반응한 임의의 단량체를 제거하였다.

[0147] **실시예 25** 또 다른 예에서, 폴리카보네이트 우레탄(Bionate 75D)을 사출 성형한 뒤, 메타크릴옥시-작용기화된 폴리에테르 우레탄 용액(25% DMAC 중 Elasthane™ 55D)에서 덩-주조(용액 주조)한 뒤, 자외선에 노출시켜, 메타크릴옥시-작용기화된 폴리에테르 우레탄을 가교시켰다. 그 다음 상기 물질을 대류식 오븐에서 건조시켜 DMAC 용매를 제거하였다. 그 다음, 상기 건조된 물질을 0.1% v/v 2-히드록시-2-메틸 프로피오페논 및 0.1% v/v 메틸렌 글리콜 디메타크릴레이트와 함께 70% 아크릴산에서 팽윤시킨 뒤, UV-개시 가교하여, 폴리에테르 우레탄 및 폴리(아크릴산)의 충분한 상호 침투 중합체 네트워크를 산출시켰다. 그 다음, IPN을 수성 염 용액에서 세척하여 폴리(아크릴산)을 중화시키고, 평형 팽윤을 달성하고, 비반응한 임의의 단량체를 제거하였다.

[0148] **실시예 26** 또 다른 예에서, 폴리에테르 우레탄(Elasthane™ 55D) 용액을 주조한 뒤, 0.1% v/v 2-히드록시-2-메틸 프로피오페논 및 0.1% w/w 메틸렌 비스아크릴아미드와 함께 아세트산에서 35% 설포프로필 메타크릴레이트에서 팽윤시킨 후, UV-개시 가교하여, 폴리에테르 우레탄 및 폴리(아크릴산)의 충분한 상호 침투 중합체 네트워크를 산출시켰다. 그 다음, 세미-IPN을 물로 세척하여 아세트산을 제거하고, 수성 염 용액으로 세척하여 폴리(아크릴산)을 중화시키고, 평형 팽윤을 달성하고, 비반응한 임의의 단량체를 제거하였다.

[0149] **실시예 27** 또 다른 예에서, 폴리에테르 우레탄(Elasthane™ 55D) 용액을 주조한 뒤, 0.1 % v/v 2-히드록시-2-메틸 프로피오페논 및 0.1% w/w 메틸렌 비스아크릴아미드와 함께 물에서 35% 설포프로필 메타크릴레이트 및 35% 아크릴산에서 팽윤시킨 후, UV-개시 가교하여, 폴리에테르 우레탄 및 폴리(아크릴산)의 충분한 상호 침투 중합체 네트워크를 산출시켰다. 그 다음, 세미-IPN을 수성 염 용액으로 세척하여 폴리(아크릴산)/폴리(설포프로필 메타크릴레이트) 공중합체를 중화시키고, 평형 팽윤을 달성하고, 비반응한 임의의 단량체를 제거하였다.

[0150] **실시예 28** 또 다른 예에서, PMMA (플렉시글라스(plexiglass))의 직사각형 샘플을 0.1% v/v 2-히드록시-2-메틸 프로피오페논 및 0.1% w/w 메틸렌 비스아크릴아미드와 함께 물에서 100% 아크릴산에서 간단히 팽윤시킨 뒤, UV-개시 가교하여, PMMA 및 폴리(아크릴산)의 충분한 상호 침투 중합체 네트워크를 산출시켰다. 그 다음, IPN을 수성 염 용액으로 세척하여 폴리(아크릴산)을 중화시키고, 평형 팽윤을 달성하고, 비반응한 임의의 단량체를 제거하였다.

[0151] **실시예 29** 또 다른 예에서, 폴리디메틸 실록사이드(PDMS, Sylgard® 184)의 직사각형 건본을 제조업자의 지시에 따라 제조한 뒤, 0.1% v/v 2-히드록시-2-메틸 프로피오페논 및 0.1% v/v 메틸렌 글리콜 디메타크릴레이트와

함께 테트라히드로퓨란에서 35% 아크릴산 용액에서 간단히 팽윤시킨 뒤, UV-개시 가교하여, PDMS 및 폴리(아크릴산)의 충분한 상호 침투 중합체 네트워크를 산출시켰다. 그 다음, IPN을 수성 염 용액으로 세척하여 폴리(아크릴산)을 중화시키고, 평형 팽윤을 달성하고, 비반응한 임의의 단량체를 제거하였다.

[0152] **실시예 30** 도 35는 수화된 관절성형 장치의 횡단면이며, 관절성형 장치는, 사실상, 한쪽 면은 천연 연골의 구조, 탄성률, 파괴 강도 및 윤활성 표면을 모방하고, 다른 면은 해면골의 강성, 강도 및 간극물을 모방한, 골연골 그래프트의 합성 버전임을 나타낸다. 상기 장치는 단단하고, 다공성이며, 골-유사 부착 표면으로 매끄럽게 전이하는 윤활성, 연골-유사 중합체를 특징으로 하는, 혼성 구매 물질로 이루어진다. 상기 구매는 순응하고, 미끄러운 연골이 두께 방향을 따라 얇은 곳에서 두꺼운 곳으로 점차적으로 더욱 단단해지고, 골-유사해지는, 천연 관절 고유의 조성 구매를 모방하도록 설계되었다. 실제로, 이 "생체 모방의" 구매는 상기 장치의 강성과 골을 이들의 접촉 지점에서 효과적으로 매칭시킴으로서, 골 경계에서 미세동작을 최소화하면서도, 근본이 되는 골을 거쳐 생리학적 응력 분배를 산출해야 한다. 적합한 물질은, 예를 들어, 하기 문헌(참조문헌으로서 본원에 통합됨)에 기재되어 있다: 미국특허출원 SN 61/079,060(7/8/2008 출원됨); 미국특허출원 SN 61/095,273(9/8/2008 출원됨); 및 미국특허출원 SN 12/148,534(4/17/2008 출원됨).

[0153] **실시예 31** 도 36은 본 발명의 물질이 매우 친수성임을 나타내는 접촉각 분석을 나타낸다. 물방울이 표면에 놓일 때, 방울의 갖는 모양은 표면의 조성에 의존한다. 친수성 표면은 물을 끌어당기고 납작한 방울을 형성하는 반면, 소수성 표면은 물을 밀어내고 둥근 방울을 형성시킨다. 표면의 친수성 정도는 표면과 물방울 사이에 형성된 각을 측정함으로써(접촉각을 참고로) 추론된다. 전형적으로, 더 친수성인 표면은 물과 약 0-45°의 접촉각을 가질 것이고, 반면 더 소수성인 표면은 물과 약 45°를 초과하는 접촉각을 가질 것이다.

[0154] 본 발명에 의해 제작된 하전된 히드로겔 IPN과 물 사이의 접촉각이 측정되었다. 간략히, Elasthane™ 55D (폴리에테르우레탄) 시트를 개시제 및 가교제와 함께 아크릴산에 담그고, 경화시켜, 세미-IPN(PEU/PAA 세미 IPN)을 형성시켰다. 경화 후, 하전된 PEU/PAA 세미 IPN을 인산염 완충 식염수에서 수화시켰다. 상기 물질을 용액에서 제거하고, 이의 표면을 가볍게 두드려 임의의 잔여 액체를 제거하였다. 물방울을 상기 물질의 표면에 두었고, 각도계를 이용하여 접촉각을 측정하였다. 결과는 대략 8°의 접촉각으로 나타났다. 비교를 위해, 용액-주조된 폴리에테르우레탄 및 압출 성형된 폴리에테르우레탄의 출발물질로 수행한 판독 결과는 각각 대략 72° 및 69°의 접촉각을 가졌다. 이 결과는, 본 발명에 따른 폴리에테르우레탄에의 폴리(아크릴산) 네트워크의 통합이 친수성을 극적으로 증가시킴을 증명한다.

[0155] **실시예 32** 하전된 히드로겔 IPN과 폴리에테르우레탄 구조의 차이점을 투과 전자 현미경(Transmission Electron Microscopy, TEM)으로 나타내었다. TEM은 물질의 매우 확대된 영상을 형성한다. TEM를 본 발명의 폴리에테르우레탄/폴리(아크릴산) 세미 IPN(PEU/PAA 세미 IPN) 샘플과 비개질된 폴리에테르우레탄 샘플에서 수행하였다. 간략히, Elasthane™ 55D(폴리에테르우레탄)를 개시제 및 가교제와 함께 아크릴산에 담그고, 경화시켰다. TEM 분석을 수행하기 위해 표준 절차에 따라 오스뮴 테트록사이드(osmium tetroxide)로 염색하였다. 도 37A는 PEU의 34kX 확대 영상을 나타내는 반면, 도 37B는 PEU/PAA 세미-IPN를 나타낸다. 무정형(연한) 및 정연한(단단한) 도메인에 상응하는, 밝고 어두운 영역의 크기는 비개질된 PEU에 비해 PEU/PAA 세미-IPN의 TEM 영상에서 증가된다. PAA는 PEU 샘플에 비해 PEU/PAA 샘플에서 더 큰 도메인 크기를 기초로 하여, PEU 연한 분절내에 격리되어 있고, 상 분리 정도는 비개질된 PEU에 비해 PEU/PAA 샘플에서 더 큰 것으로 보인다.

[0156] **실시예 33** 도 38은 도 37에서와 동일한 PEU/PAA 세미-IPN 물질의 12.4 kX 배율의 TEM을 나타낸다. 도식도는 상호침투된 중합체 네트워크의 연한 분절로부터 단단한 분절이 어떻게 상분리되는지 도시하고 있다.

[0157] **실시예 34** 도 39는 정형외과적 임플란트의 대표적 관절 경계면을 포함하는 PEU/PAA IPN의 정적 기계적 특성을 나타낸다. 장력 내의 초기 영률(Young's modulus), 물질의 변형-후-휴식(strain-at-break) 및 응력-후-휴식(stress-at-break)을 측정하기 위해 단축 인장 시험을 수행하였다. 개 골 표본을 0.3%/sec의 변형 속도에서, ASTM D638에 따라 시험하였다. 평균 긴 응력 - 관절 경계 물질에 대한 긴 변형 곡선을 도 40에 나타내었다. 곡선의 선형 부분에서, 탄성률(긴 응력, 긴 변형 곡선으로부터 제공됨)은 천연 연골에 대해 보고된 인장 특성에

매우 가까운, $E = 15.3 \text{ MPa}$ 이다. 궁극적 긴 응력은 $\epsilon_{ult} = 143\%$ 긴 응력에서, 대략 $\sigma_{ult} = 52 \text{ MPa}$ 에서 발견되었다(중요한 것은, 연골은 약 65% 변형에서 실패한 것으로 나타남). 장력하에 변형 경화는 80% 이상의 긴변형에 대해 관찰되었다. 개 골 목 영역의 가로 수축을 측정함으로써 포아송비(Poisson's ratio)(평형)를 측정하였고, $\nu = 0.32$ 에서 변형 범위를 따라 일정한 것으로 나타났다. 따라서, 방정식 $K = E/3(1-2\nu)$ 으로부터 벌크 계수(bulk modulus)를 측정하였고, 이는 18.3 MPa 으로 나타났다. ASTM D695를 따른 비제한 압축 플러그

시험은, PEU/PAA 세미-IPN이 15.6 MPa(진 응력-변형에 기초한, 인장 계수와 동일함)의 압축 강성 계수 및 50 MPa보다 높은 파괴 강도를 갖는, 뛰어난 압축 특성을 갖는다는 사실을 나타낸다.

[0158]

실시예 35 도 40은 분당 40℃의 가열 속도에서 시차 주사 열량계(Differential Scanning Calorimetry, DSC)에 의해 측정된 PEU 및 PEU/PAA 세미-IPN 샘플의 열 곡선을 나타낸다. 도 41은 두개의 다른 가열 속도에서 DSC에 의해 측정된 PEU 및 PEU/PAA 세미-IPN 샘플의 열 전이를 비교하고 있다. 유리 전이 온도 Tg, 결정화 온도, 및 용융 온도 Tm을 포함하는 열 전이 온도를 측정하였다. Tg 아래에서, 중합체의 열 용량은 더 낮고 중합체는 더 단단하거나 더 유리성질이다. Tg 위에서, 중합체의 열 용량은 증가하며, 중합체는 더 유연해진다. 이 온도 이상에서, 일부 중합체의 경우 결정화 온도이며, 적어도 일부 분자 도메인은 더 유기적으로 되고, 본질적으로 결정질이 된다. 더 높은 온도에서는 결정질 부분이 완전히 녹을 때 용융 온도이다. 조절된 시차 주사 열량계를 지닌 TA 인스트루먼트 Q200 DSC 시스템 및 냉장 냉각 시스템(RCS90)을 이용한 ASTM D3418-03 시험 방법에 따라 절차를 수행하였다. 간략히, Elasthane™ 55D(폴리에테르우레탄) 시트를 개시제 및 가교제와 함께 아크릴산에 담근 뒤 경화시켰다. 소량의(2-6 mg) PEU/PAA 세미-IPN 샘플을 제 1 알루미늄 팬에 두었다. 덮개를 상기 팬의 상단에 두고 유니버설 클립핑(Universal Crimping)으로 클립핑하여 팬과 덮개 사이에서 샘플을 눌러도록 압박하였다. 제 1 팬과 참조용 팬에 개별적으로 열을 적용시키고, 각각에 대한 전류 흐름을 두 물질의 온도가 동일하게 유지되도록 바꾸었다. 시험되는 물질의 열 흐름을 온도에 대해 그래프화하였고, 곡선의 기울기는 열 전이 온도를 나타낸다(도 40). 상이한 가열 속도(분당 10℃ 및 40℃)를 이용하여 몇가지 시험을 수행하였다. 상기한 가열 속도로 시험을 수행함으로써, 도 41에 도시한 바와 같이, 열 전이에 대해 상이한 분석을 획득하였다. Tg는 물질의 이전 열적 히스토리에 의존할 수 있기 때문에, 상기 물질에 두가지 열 주기를 적용시킨다. 제 1 열 주기는 중합체가 이의 시험 상태에 도달하는 조건 하에서 표준화시키기 위해 이용되고, 제 2 시험 주기는 전이 온도를 생성하기 위해 이용된다. PEU/PAA 세미 IPN 및 PEU 둘 모두에 대한, 유리 전이 온도 Tg는 분당 10℃에서 가열 속도를 유지시켰을 경우, 약 21℃였다. 결정화 및 용융 온도는 PEU에 비해 PEU/PAA에서 더 낮았다. 분당 40℃의 가열 속도에서, 결정화 온도는 PEU의 경우 93℃인 것에 비해 PEU/PAA의 경우 90℃였다. 가열 속도가 분당 10℃까지 느려졌을 때, 관찰된 결정화 온도는 PEU의 경우 92℃인 것에 비해, PEU/PAA의 경우 79℃였다. 마지막으로, 분당 40℃의 가열 속도에서, Tm 온도는 PEU의 경우 178℃인 것에 비해, PEU/PAA의 경우 164℃였다. 가열 속도가 분당 10℃까지 느려졌을 때, 관찰된 Tm 온도는 PEU의 경우 176 및 186℃인 것에 비해, PEU/PAA의 경우 154℃였다. PEU의 일부 분석에서, 두 개의 Tm(176 및 186℃)이 관찰되었는데, 이는 중합체에서 서로 다른 분절에 의한 것일 수 있다. Tm의 변화는 적어도 PAA의 첨가에 의해 발생한 중합체 부피의 증가에 의한 것이며, 이는 중합체 부피당 더 적은 단단한 분절을 유발한다.

[0159]

실시예 36 본 발명의 PEU/PAA 세미-IPN의 그 자체에 대한 마찰 계수 μ 를 내장된 토크 셀(torque cell)을 이용한 마모 시험 중에 실시간으로 측정하였고, 도 42에 나타낸 바와 같이 0.015 내지 0.06 사이의 범위로 나타났으며, 연골-온-연골(Cartilage-온-Cartilage) μ 값과 유사하였다. 이의 낮은(연골에 비해) 투과성 때문에, 본 발명의 PEU/PAA 세미-IPN은 더 길고 더 높은 접촉 압력 동안 더 낮은 마찰 계수를 보존할 수 있다. 도 42는 2.4 MPa의 연속적(정적) 접촉 압력 하에서 관절 경계 물질(그래프에서 "PEU/PAA-on-PEU/PAA"으로 라벨링됨)의 마모 시험 중에 유효한 마찰 계수를 나타낸다. 천연 연골 값에 대한 문헌 보고 및 UHMWPE 온 CoCr에 대한 실험적 데이터/문헌 보고가 또한 플롯(plot)에 제시되어 있다(Mow, 2005; Wright 1982). 예측한대로, 마찰 계수는 로드가 1Hz의 주기에 적용되었을 때 시간의 과정을 거쳐 변하지 않은 채 유지되는 것으로 나타났고; 연골에 대해서도 유사한 결과가 보고된다. 물질의 낮은 마찰 계수는 (a) 수막현상(hydroplaning action), (b) 물질의 고체와 유체 상 사이의 로드 공유, (c) 물이 물질의 표면에 지속함으로 인한 박막 윤활의 용어로 설명될 수 있다. 정적 로드하에서 μ 의 적은 증가는 압력에 물질의 일부분의 탈수에 의해 설명될 수 있다. 비교에서, 천연 연골은 정적 로드하에서 이의 물 대부분을 손실할 것이며, 따라서 이의 마찰 계수는 더 높은 수준까지 빠르게 증가한다. 로드의 제거 및 후속 재수화는 천연 연골에 대한 최초 마찰 계수를 복구시킨다.

[0160]

실시예 37 마찰 계수는 물체의 측방 운동을 저항하는 힘을 나타내는 수치이다. 마찰 계수는 마찰력 대 수직력의 비율로서 단위 없이 표현된다. 폴리에테르 우레탄/폴리아크릴산(PEU/PAA) 세미-IPN에 대한 동적 마찰 계수를 금속하에서 시험하였고, 동적 마찰 계수를 시간의 함수로 나타내었다. 간략히, Elasthane™ 55D(폴리에테르우레탄)의 조각을 개시제 및 가교제와 함께 아크릴산에 담그고, 경화시켜, 본 발명의 수 팽윤성 세미-IPN을 형성하였다. 플러그를 8.8 mm 직경 및 1 mm 두께로 절단하고, PBS에서 팽윤시킨 뒤, PBS에 담겨지는 동안 2.0 MPa의 접촉 응력에서 3/16" 스테인리스 강철 디스크에 대해 1 Hz의 진동수에서 회전시켰다. 힘 로드 셀 및 토크 로드 셀 둘 모두를 장착한 ASTM F732 표준에 따라 제작된 주문-제작형 마모 시험기를 이용하여, 동적 마찰 계수를 마모 시험 실험 중에 실시간으로 측정하였다. 물질의 동적 마찰 계수는 36 시간 동안 0.005 내지 0.015

로 변화하였다.

- [0161] **실시예 38** 본 발명의 PEU/PAA 세미-IPN의 마모 실험을 핀-온-디스크(pin-on-disc) 구성을 이용하여 ASTM F732을 따라 수행하였다. 결과를 44, 45, 및 45에 도시하였다. 관절 경계 물질로부터 형성된 디스크 및 핀을 2,500,000 주기까지 시험하였다. 산업상 표준 물질과의 비교를 위한 기준으로서, CoCr 핀-온-UHMWPE(초-고 분자량 폴리에틸렌에 대한 코발트 크롬) 디스크 구성 또한 1,000,000 주기 동안 시험하였다.
- [0162] 본 발명의 PEU/PAA 세미 IPN의 시험에서, 상기 핀은 직경이 8.8 mm이었고, 두께가 2.5 mm이었다. 디스크는 직경이 88 mm이었고, 두께가 2.5 mm이었다. 상기 핀을 기하학적으로 적용된 주기 로드 하에서 반경 24mm에서 1.33 Hz 속도로 디스크 위에서 회전시켰다. 원하는 힘이 적용되도록, 공기 압력을 조절하기 위해 압력 조절기가 이용되었다. 로드 셀(Sensotec Honeywell, CA)을 이용하여 디스크 하에서 직접적으로 로드를 측정하였다. 디스크 및 핀을 기계적으로 분리하여 이들 사이에 생성된 마찰에 의해 발생한 토크를 데이터 수집 카드(National Instruments, TX)가 장착된 컴퓨터에 연결된 토크 셀(Transducer Techniques, CA)을 이용해 측정할 수 있도록 하였다. 상기 핀과 디스크를 PBS가 채워진 챔버에 넣었다. 온도를 조절하고 열전대-저항기-팬 시스템을 이용하여 37°C에서 일정하게 유지시켰다. 방정식 $\mu = T/r \cdot F$ (T는 측정된 토크, r은 회전 반경(= 24 mm) 및 F는 핀에 적용된 총 힘)을 이용하여, 마찰계수를 지속적으로 모니터링하였다. 마찰 계수는 0.016인 것으로 나타났으며, 접촉 압력(시험된 범위: 0.1-3.5MPa)에 관계없이, 무거운 정적 접촉 로드하에, 0.021까지 약간 증가하였으나, 유체 회복 후 기존 값으로 돌아갔다. 백만 주기마다 중량법을 이용하여 마모를 측정하였다: 디스크 및 핀을 3일 동안 진공 건조 후 개별적으로 무게를 측정하였다. 마모 시험 용액(PBS)을 수집하고, 시각적으로 실험하였다: 시험의 모든 단계에서, 시각화 마모 입자의 표시는 나타나지 않았다. 마모 시험 PBS 용액을 2.5 μ m 기공 필터를 이용하여 진공 필터링하여 임의의 마모 입자를 획득하고, 탈이온수로 가득 채워 남은 PBS 염을 제거한 뒤 진공 및 건조하에 밤새 건조시켰다. 대조군으로서, CoCr 핀(Fort Wayne Metals, IN) 온 UHMWPE(Orthoplastics, UK)을 이용하여, 유사한 시험을 수행하였다. 세 개의 연마된(Ra < 1.6 μ m) OD = 7 mm의 CoCr 플랫 핀을 2.5mm 두께 및 OD = 88mm (rotation radius = 24mm)의 연마된 UHMWPE 디스크에 대하여 동일한 기구로, 37°C의 독립된 환경에서 3.4 MPa 정적 접촉 로드하에서 1.2Hz에서 회전시키면서, 시험하였다.
- [0163] 시험 후의 본 발명의 PEU/PAA 세미-IPN로부터 형성된 디스크의 관찰(도 44A)은 핀-온-디스크 관찰 표면을 따라 거시적으로(macroscopically) 시각 가능한 마모 트랙이 없음을 나타내었다(도 44B는 마모 트랙의 장소를 클로즈업한 화면이다. 점선은 경로를 나타내기 위해 첨가된 것이며; 방사상 화살표는 디스크의 중심에서 시작된다). 비교에서, 도 44C에 도시한 바와 같이, CoCr 핀에 대한 마모의 2.0 M 주기 후의 UHMWPE 디스크는 126 μ m 깊이의 가시적 트랙을 갖는다.
- [0164] 0.01 mg 해상도(Mettler Toledo, OH)를 지닌 스케일을 이용한 마모 시험 용액 여과액의 무게측정은, PEU/PAA 세미-IPN의 용적 측정의 마모 속도가 대략 0.6 mg/10⁶ 주기 또는 0.63 mm³/106 주기 또는 0.63 mm³/150x10³ m임을 나타내었다. 그러나, 이러한 값은 상기 방법의 해상도(resolution)에 근접한 값이다. PEU/PAA 세미-IPN으로 이루어진 본 발명의 관절 경계 물질의 마모 시험으로부터의 마모시험 용액의 도식도를 도 45 A에 도시하였고, 이는 PBS 용액 중에 입자가 부재함을 입증한다. 도 45A와, 도 45B와 45C에 도시된 UHMWPE 디스크의 마모 시험 용액의 도식도와 비교는, 실질적 마모 잔해 입자가 CoCr-온-UHMWPE 마모 시험중에 생성되었음을 나타낸다.
- [0165] 결과의 정확도를 높이기 위해 외적 요소, 예컨대, 먼지, 수분 및 정전기(static)를 제거하는데 주의가 집중되었으나, 마모값은 이용가능한 방법의 통계적 및 실용적 검출 한계에 매우 근접하다. 이러한 결과는 본 발명에 따른 PEU/PAA 세미 IPN - 유사 천연 연골 -이 대부분 물로 구성되고, 표면이 물의 막과 함께 지속적으로 윤활성이며, 만약 있다면, 고체 매트릭스 사이에 매우 적은 접촉이 존재한다는, 가설과 일치한다.
- [0166] 또한, CoCr-온-UHMWPE 실험에 대해 마모 입자 측정을 수행하였는데, UHMWPE 디스크상에 가시적 마모 트랙(도 44B)을 생성하였을 뿐만 아니라, 실질적인 거시적 마모 잔해(도 45B 및 C)도 생성되었다. UHMWPE 디스크의 무게를 측정하였고, 무게 사이의 차이점은 64 mg/10⁶ 주기 또는 69 mm³/150x10³m의 평균 마모 속도를 산출하였다(도 46). 이러한 연구는 본 발명의 관절 경계 물질("PEU/PAA-온-PEU/PAA"로 라벨링됨)이 전체 관절 대체물에서 광범위하게 이용되는 종래 CoCr - UHMWPE의 조합에 비해 마모에 대해 적어도 100 이상 저항적임을 가르킨다.
- [0167] **실시예 39** 도 47은 다양한 수정 및 유기 용매에서 PEU/PAA 및 PEU의 팽윤 양태를 나타낸다. 간략히, Elasthane™ 55D(폴리에테르 우레탄)의 시트를 개시제 및 가교제와 함께 아크릴산에 담그고, 경화시켜, 세미 IPN을 형성시켰다. IPN 또는 Elasthane™ 55D의 작은 조각을 획득하고 무게를 측정하였다. 상기 샘플을 도면

에 나타난 용매를 함유하는 용액에 20 시간 동안 담그었다. (상기 샘플이 팽윤하였으나 분해되지 않음). 상기 샘플을 용매로부터 제거하고, 간략히, 가볍게 두들겨 건조한 뒤, 다시 무게를 측정하였다. 팽윤에 의한 무게의 변화를 % 차이로 표현하였다. Elasthane™ 55D이 자신에 대해 물을 흡수하지 않는 반면, 본 발명의 IPN은 물과 함께 쉽게 팽윤하여 윤활성, 수화된 IPN을 형성하였다. 더욱이, 본 발명의 IPN을 형성하기 위한 출발 중합체를 팽윤시키는데 다른 용매가 이용될 수 있다. 폴리우레탄의 경우, 물질을 팽윤시키기 위한 다양한 용매의 능력은 용매의 특성(예컨대, 이의 극성, 산성, 및 분자량)에 의존할 뿐만 아니라, 용매 중의 중합체 구성성분(예를 들어, 단단하고 연한 분질)의 상대적 용해도에 의존한다.

[0168] **실시예 40** 물 및 아세트산에서 아크릴산에 의한 폴리에테르우레탄의 팽윤을 시험하였다. 탈이온수(도 48A) 및 아세트산(도 48B)에서 10, 30, 50, 및 70 % 아크릴산 단량체를 포함하는 팽윤 용액을 제조하였다. Elasthane™ 55D(폴리에테르우레탄)의 작은 조각을 획득하고 측정하였다. Elasthane™의 샘플을 각 용액에 두었다. 상기 샘플을 용매로부터 제거하고, 표면을 살짝 두드려 건조시킨 뒤, 다시 측정하였다. 팽윤에 의한 차이를, 평형 팽윤(Lf)을 기존 길이로 나눈 뒤 1을 뺀, 표본의 최종 길이로 표현하였고; 동일한 방법으로, 초기 상태(y = 0)에 비해 길이 상 분자의 증가를 시간에 따라 플로팅하였다. Elasthane™ 55D의 팽윤을 물 또는 아세트산을 용매로서 이용하여 관찰하였다. 더 많은 양의 아크릴산을 팽윤 용액에서 이용하였을 때, 더 많은 팽윤이 관찰되었다. 중요한 것은, Elasthane™ 샘플의 팽윤에 대한 아크릴산의 농도 의존은 서로 다른 물 또는 아세트산이 용매로서 이용되었는지 여부에 의존하였다.

[0169] **실시예 41** 도 49는 경화 후 PEU/PAA 세미-IPN에 제시된 폴리(아크릴산)의 함량을 상이한 팽윤 용액 중의 아크릴산 단량체의 출발 농도의 함수로서 플로팅한 것이다.

[0170] 탈이온수 및 아세트산에서 10, 30, 50, 및 70 % 아크릴산 단량체를 포함하는 팽윤 용액을 제조하였다. Elasthane™ 55D(폴리에테르우레탄)의 작은 조각을 획득하고 무게를 측정하였다. 샘플을 각각의 물/아크릴산 또는 아세트산/아크릴산 용액에 가교제 및 개시제와 함께 두었다. 상기 샘플을 경화시키고, 물 또는 아세트산 중의 아크릴산에서 팽윤시키고, 용액으로부터 제거하고, 건조시킨 뒤, 다시 무게를 측정하였다. 세미-IPN를 형성하기 위한 Elasthane™ 55D로의 아크릴산의 통합을, 물 또는 아세트산을 용매로서 이용하여 관찰하였다. 팽윤 용액 중에 더 높은 농도의 아크릴산이 존재할 때, 아크릴산의 더 많은 통합이 관찰되었다.

[0171] **실시예 42** 세미 IPNs를 도 49에 기술한 바와 같이 본질적으로 제조하였고, IPNs의 폴리아크릴산 함량을 측정하였다. 건조된 물질의 무게를 측정하고, 식염수에서 평형상태에 도달할 때까지 팽윤시키고, 다시 무게를 측정하였다. 세미 IPN의 무게의 변화를 폴리아크릴산의 각각의 농도에 대한 팽윤 물질의 중량/건조 물질의 중량의 비로서 표현하였다. 중합체에서 폴리아크릴산의 증가된 함량을 수-팽윤성 세미-IPN으로의 식염수의 증가된 흡수(uptake)에 서로 관련시켰다. 이러한 실험에서 세미-IPNs은 pH 7.4까지 중화되었기 때문에, 이 실험에서, 세미-IPN의 건조 중량은 식염수 팽윤 용액 내에 존재하는 염을 포함하였고, 1가 양이온(주로 23 g/mol의 MW를 가지는 나트륨)은 물질 내의 카복실레이트 기에 반대 이온이기 때문이다.

[0172] **실시예 43** 도 51-54는 크리프(creep) 및 응력 이완/압축 시험의 결과를 나타낸다. 시험은 아크릴산에 개시제와 가교제와 함께 담겨진 뒤 경화된 Elasthane™ 55D(폴리에테르우레탄)으로부터 형성된 PEU/PAA 세미 IPNs에서 수행하였다.

[0173] 도 51은 사이클릭 압축 시험의 결과를 나타낸다. PEU/PAA 세미 IPN의 양태를 동적 압축 조건하에서 시험하여 영구적 크리프 및 크리프 복구를 측정하였다. 영구적 크리프를 일정한 로드하에서 물질의 시간-의존 변형시켰다. 크리프 복구는 로드가 제거된 후 적용된 변형에서 속도의 감소를 측정하였다. 압축 시험의 실험적 설정은 ASTM 표준 D695, 경질 플라스틱의 압축 특성에 대한 표준 시험 방법에 따랐으며, 상기 샘플에 보행 주기에서 관찰된 물리적, 사이클릭 압축 로드를 최소화하도록 설계된 정현파 로딩 계획을 적용시켰다.

[0174] PEU/PAA 세미 IPN의 샘플을 제거하고, 이의 두께 방향에서 측정하고, 60,000 주기에 거쳐 1 Hz 진동수에서 0-3 MPa로부터의 압축 응력의 주기를 적용시키고, 두께 방향에서 다시 측정하였으며, PBS에서 재-평형(릴렉싱)시켜 크리프로부터 복구가 가능케 한 뒤, 두께 방향에서 다시 측정하였다. 도 51A는 한 도면에 중첩된 1초 길이의 주기의 시험(1번째, 1000번째, 10,000번째, 20,000번째, 40,000번째, 및 60,000번째 주기)를 적용한 대표적 샘플에 대한 두께 측정 결과를 나타낸다. 도 51B는 물질의 두께가 시험의 모든 주기를 거쳐 어떻게 변화하는지를 나타낸다. 로드 후 측정된 물질의 두께는 주기 중에 제거하였고, 제 1 주기에서 2.160 mm의 초기값에서 60,000번째 주기에서 약 2.000 mm까지 속하였다. 그러나, PBS에서 재-평형(릴렉스) 후 및 마지막 주기에서 크리프 복구 후, 상기 물질은 2.135 mm의 두께로 되돌아 갔고, 영구적 크리프에 의한 1.1% 만의 두께의 총 손실이

있었다.

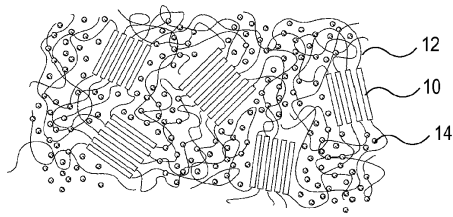
- [0175] 도 52는 다단계 응력 릴렉스 시험을 통해 측정된 것과 같이 PEU/PAA 세미 IPN의 평형 압축 양태를 나타내며, 주어진 변위를 적용한 뒤 물질이 릴렉스(평형)하게 하였다. 특히, 이러한 시험 조건 하에서, 상기 물질은 로드의 제거 후, 도 52에서 최종 데이터 지점으로 도시한 바와 같은(총 크리프 복구를 나타냄), 이의 평형 값으로 충분히 복구하였다. 2.20 MPa의 응력(4번째 데이터 지점)은 유한 요소 모델에 의해 예측된 엉덩이 장치에서의 최대 기능적 응력(체중 3배의 엉덩이를 통한 총 로드)에 비해 15% 높았다.
- [0176] 정적 크리프 시험을 또한 수행하였다(데이터는 도시되지 않음). 크리프는 일정한 로드하에서 물질의 시간-의존 변형시켰다. 정적 압축하에서 시험된 PEU/PAA 세미 IPN의 양태를 ASTM D2290-01 "Standard Test Methods for Tensile, Compressive, and Flexural Creep and Creep-Rupture of Plastics"에 따라 시험하였다. 최초 직경 9.525 mm 및 두께 1.115 mm를 지닌 PEU/PAA 세미 IPN의 플러그를 유체 PBS 배쓰 내에 초기 응력 4 MPa하에 두었다. 대략 20,000초 동안 응력을 적용시킨 후(총 14.29% 변형까지), 로드를 릴렉싱하고, 물질이 PBS 중에서 릴렉스(재-평형)되도록 하였다. 플러그의 최종 두께는 1.109 mm였다. 40,000 이상의 주기 후 최종 비복구된 크리프는 2.7%였다.
- [0177] 도 53은 ASTM D395에 따른 압축 세트 시험의 결과를 나타낸다. 이 시험에서, 초기 직경 9.525 mm 및 두께 2.13 mm를 지니는 PEU/PAA의 플러그에 PBS로 채운 유체 배쓰 내에서 실온에서 23시간 동안 15%의 일정한 압축 변형을 적용시켰다. 상기 물질이 릴렉스 및 PBS 중에서 재-평형되도록 한 후, 플러그의 최종 두께는 2.08 mm이었다. 이는 9.5%의 압축 세트 값을 산출한다. 비교 기준으로서, PEU(Elasthane™55D) 단독은 동일한 조건(22 시간, 실온) 하에서 약 45%의 압축 세트 값을 나타낸다. 따라서, PEU/PAA 세미-IPN에서 다가전해질의 존재는 음으로 하전된 다가 전해질의 친수성 및 높은 팽윤성에 의해, PEU 물질이 물과 매트릭스의 재수화를 통해 영속적 크리프를 지속할 수 있는 방법을 제공한다.
- [0178] **실시예 44** 도 54는 본 발명에 따라 제작된 물질의 일부 리스트를 나타낸다. 첫번째 컬럼은 사용된 소수성 중합체를 나타낸다. 두번째 컬럼에 제시된 바와 같이 소수성 중합체에 개질이 이뤄졌을 경우, 개질을 위한 물질은 물질과 함께 주조되었거나, 개질이 가교 작용기화(crosslinking functionality)였을 경우, 개질이 첨가되었고, 물질이 제조되고, 가교되며, 그 후에 반응한 가교와 함께 이용되었다. 단량체, 공단량체(만약 있다면), 가교제 및 개시제가 제조된 소수성 중합체를 팽윤시키기 위해 상기 도면에서 지정된 용매에 첨가되었다. 각각의 소수성 중합체 샘플을 최대 2일 동안 팽윤하게 하였으며, 용액으로부터 제거하였고, 표준 절차에 따라 지시된 방법을 이용해 경화하였다. 상기 물질을 세척하였고 PBS 중에서 팽윤시켰다. 사용된 약어는 하기와 같다: MBAA = 메틸렌 비스아크릴아미드, HMPP = 2-히드록시-2-메틸 프로피오페논, TEGDMA = 메틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 및 H₂O = 물.

도면

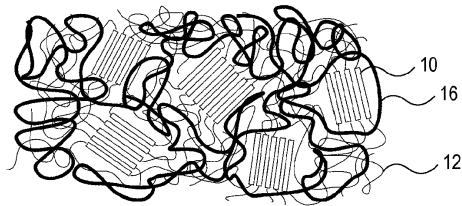
도면1a



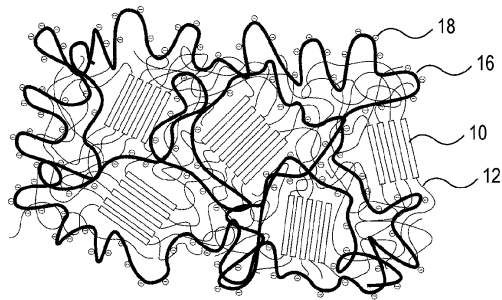
도면1b



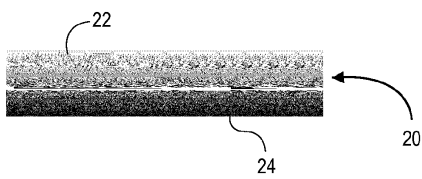
도면1c



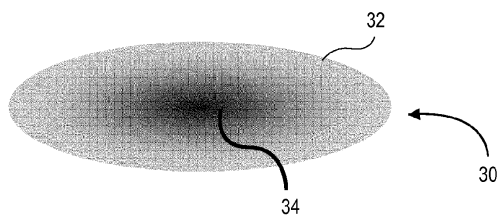
도면1d



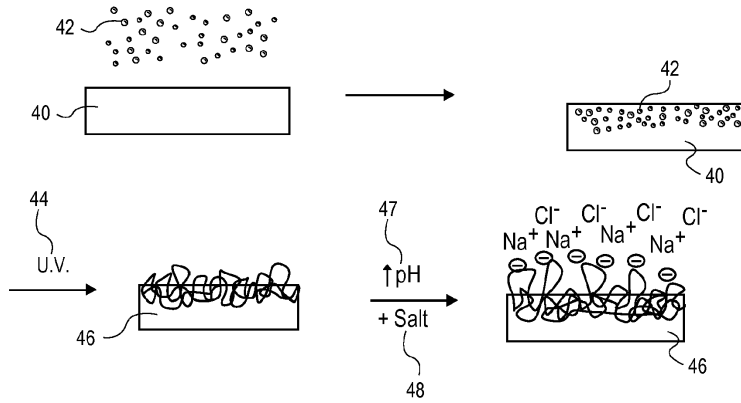
도면2



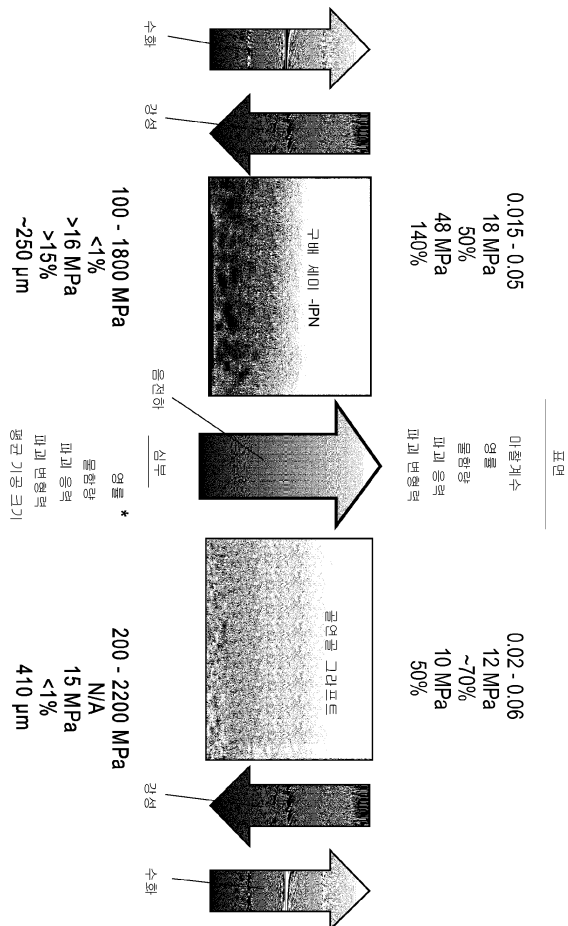
도면3



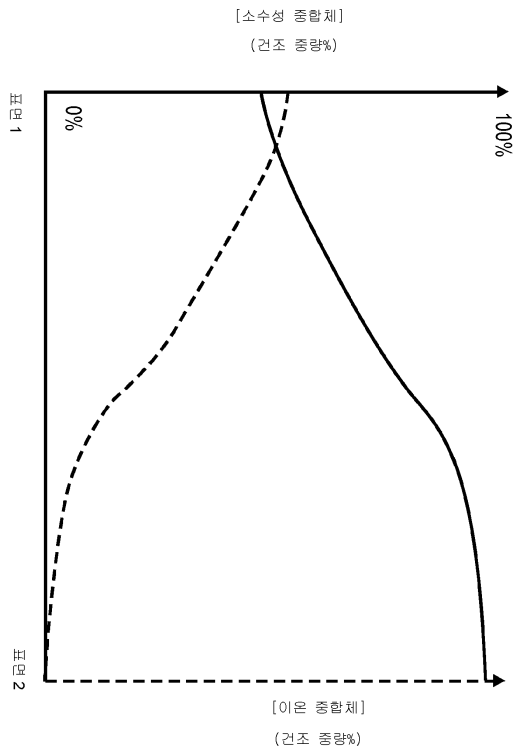
도면4a



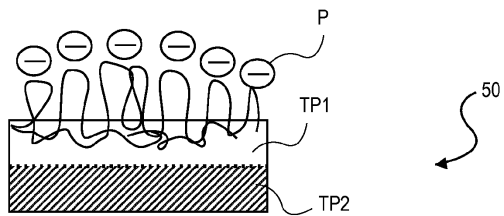
도면4b



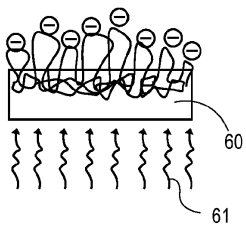
도면4c



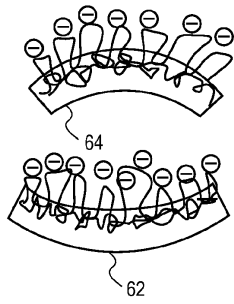
도면5



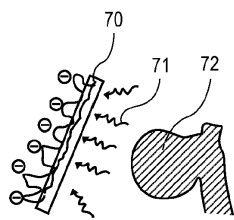
도면6a



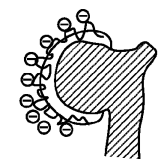
도면6b



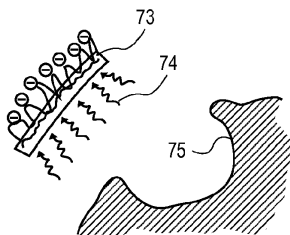
도면7a



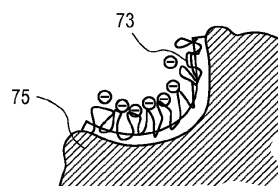
도면7b



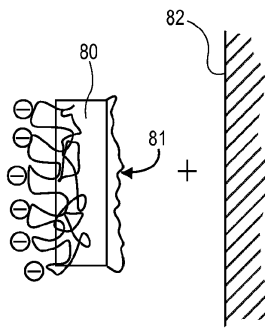
도면7c



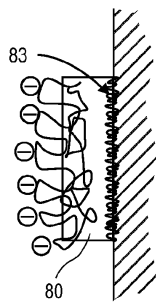
도면7d



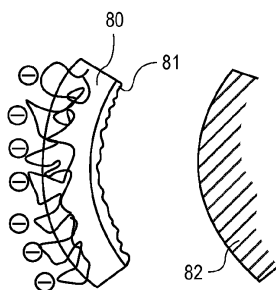
도면8a



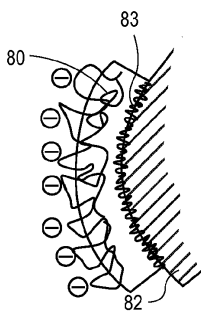
도면8b



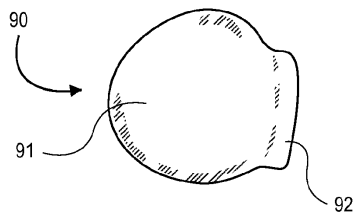
도면8c



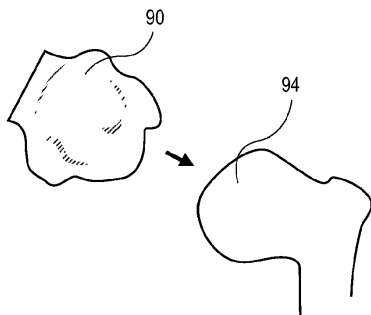
도면8d



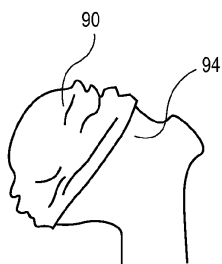
도면9a



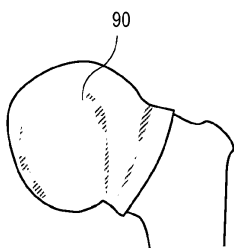
도면9b



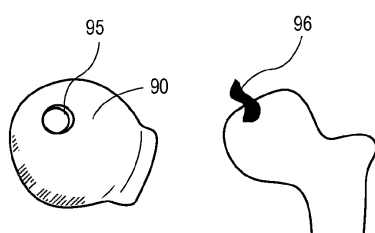
도면9c



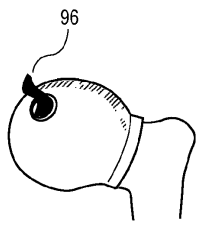
도면9d



도면10a



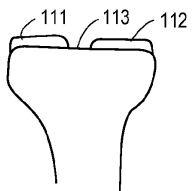
도면10b



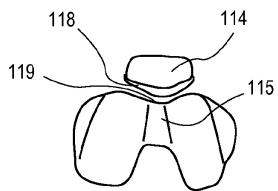
도면11a



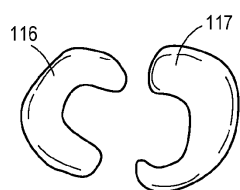
도면11b



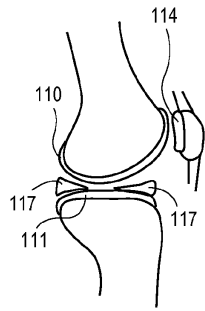
도면11c



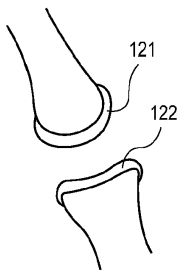
도면11d



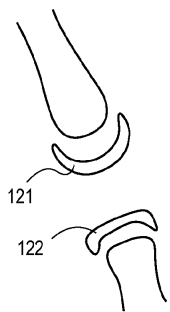
도면11e



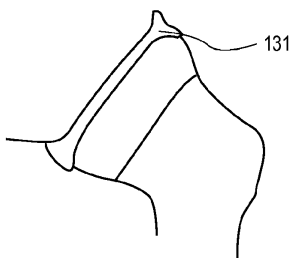
도면12a



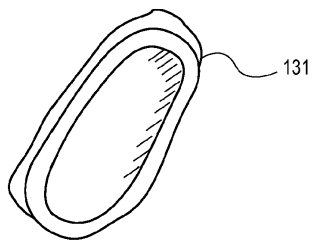
도면12b



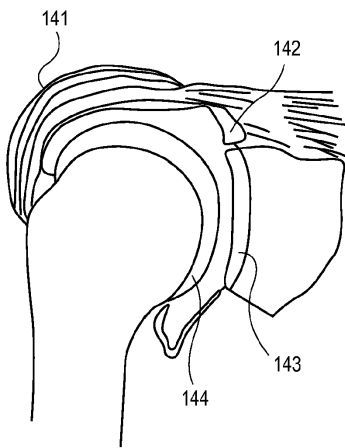
도면13a



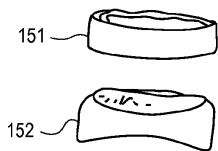
도면13b



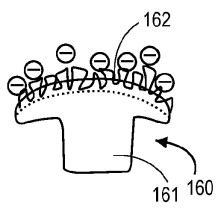
도면14



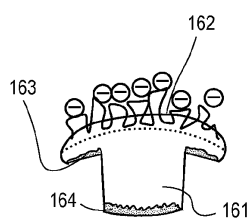
도면15



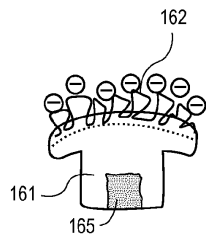
도면16a



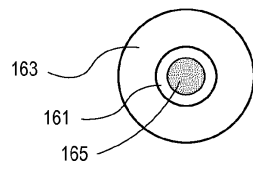
도면16b



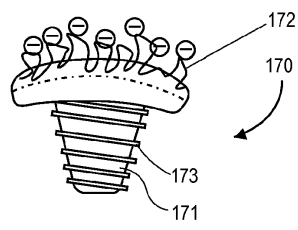
도면16c



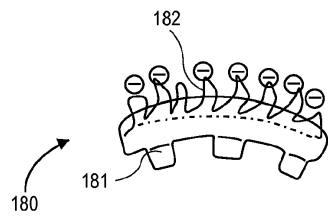
도면16d



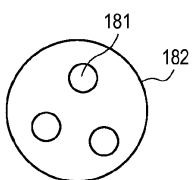
도면17



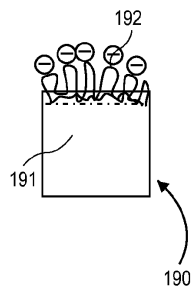
도면18a



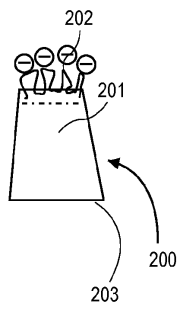
도면18b



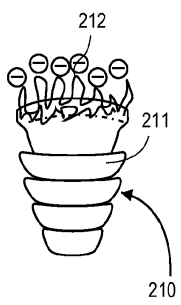
도면19



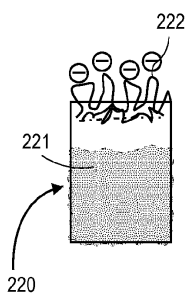
도면20



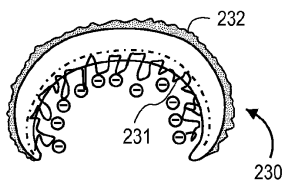
도면21



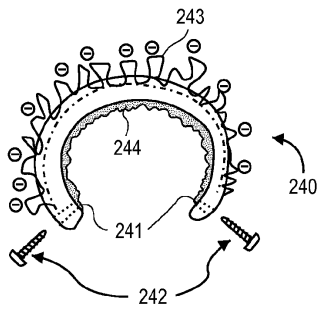
도면22



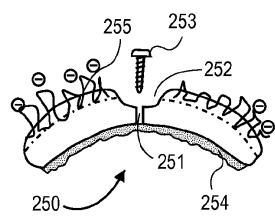
도면23



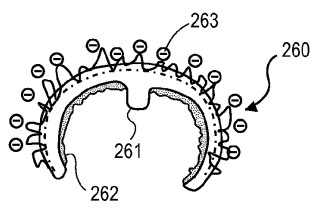
도면24



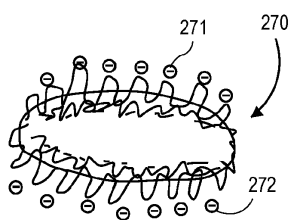
도면25



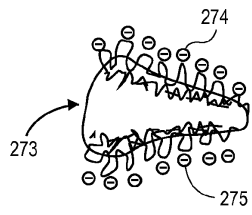
도면26



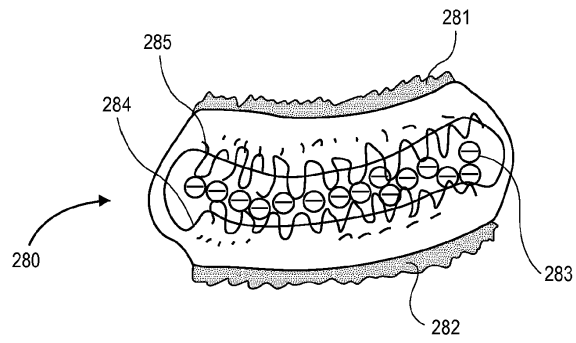
도면27a



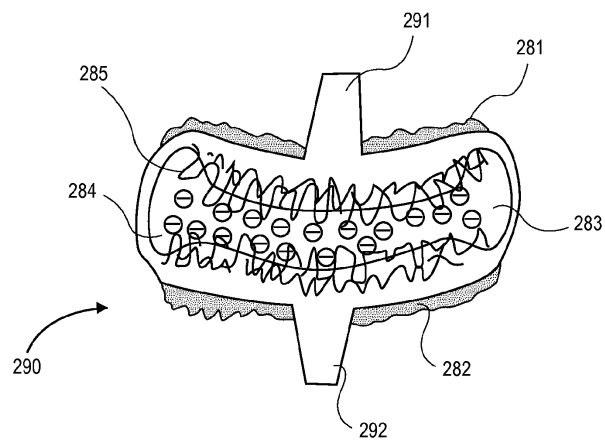
도면27b



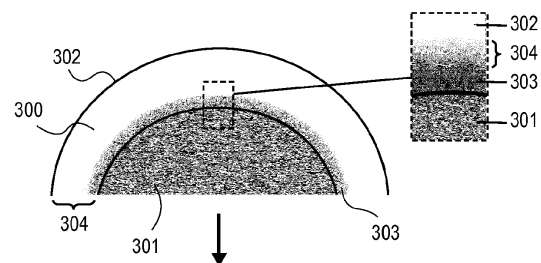
도면28



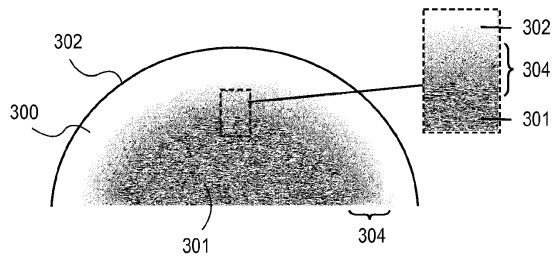
도면29



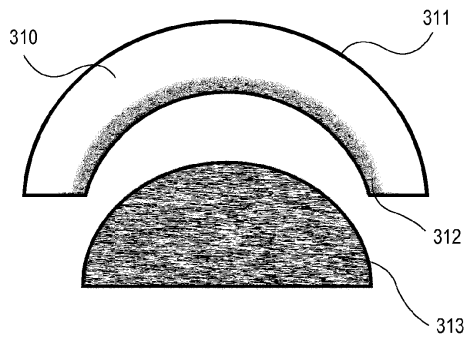
도면30a



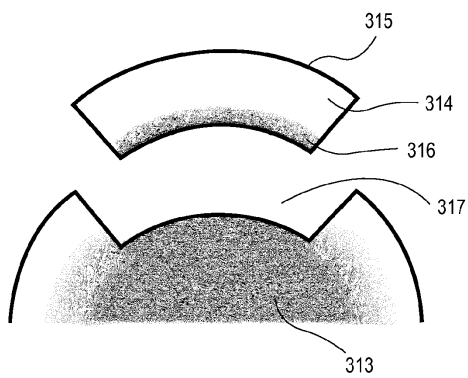
도면30b



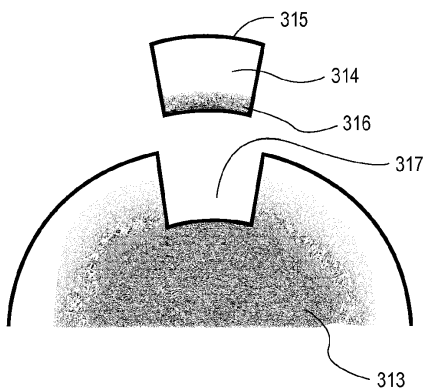
도면31a



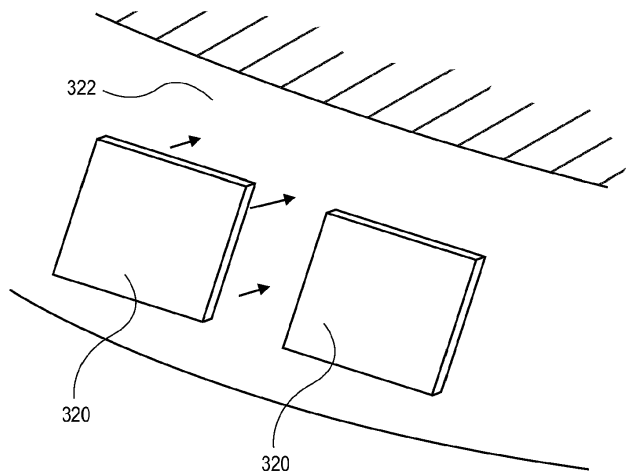
도면31b



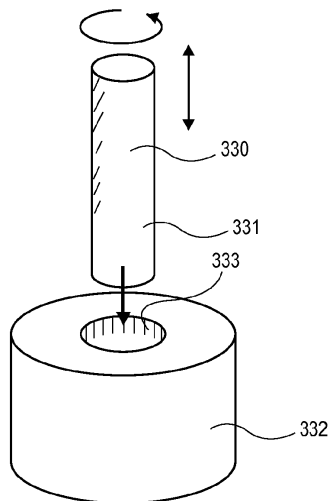
도면31c



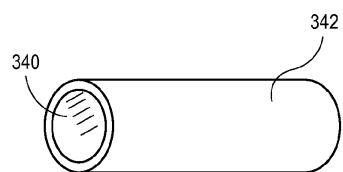
도면32



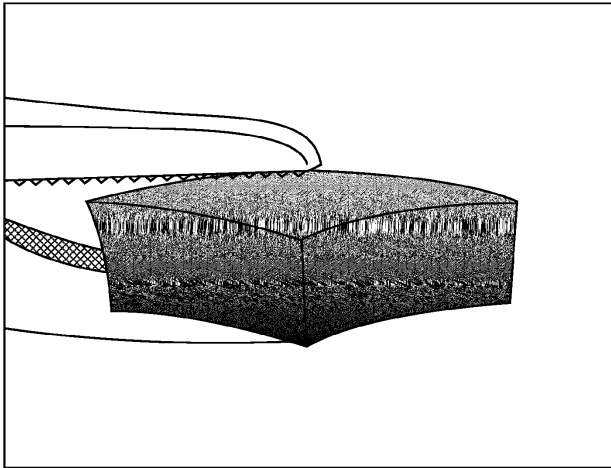
도면33



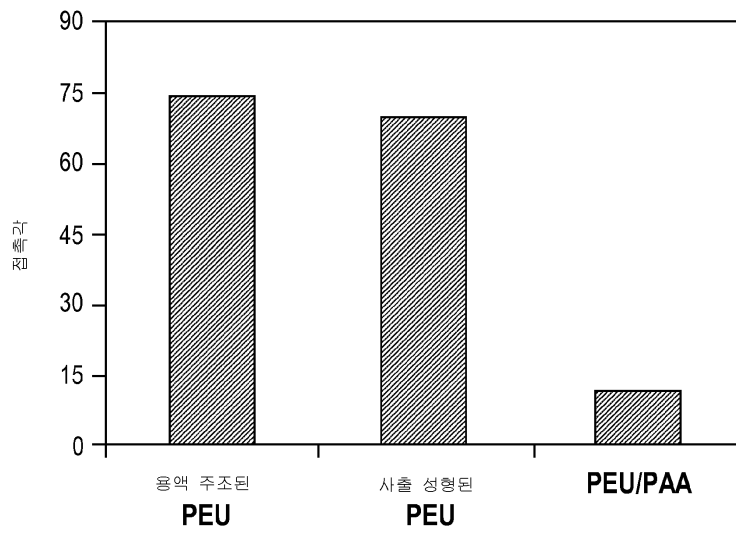
도면34



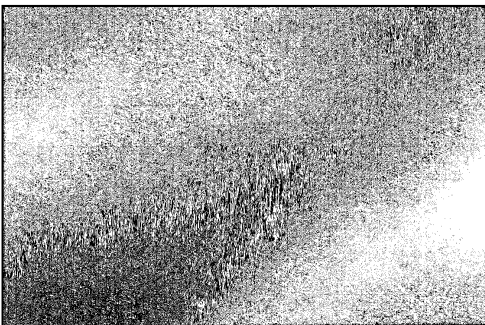
도면35



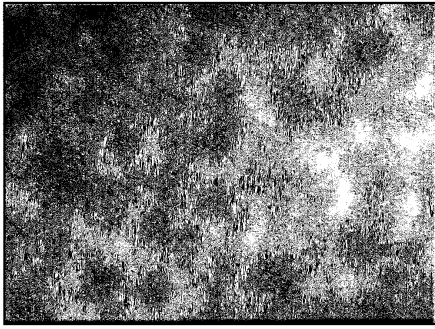
도면36



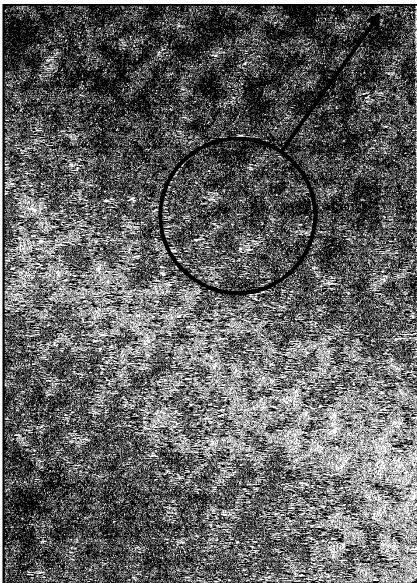
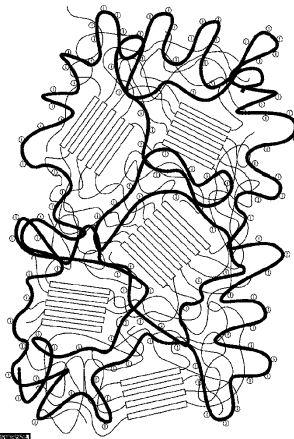
도면37a



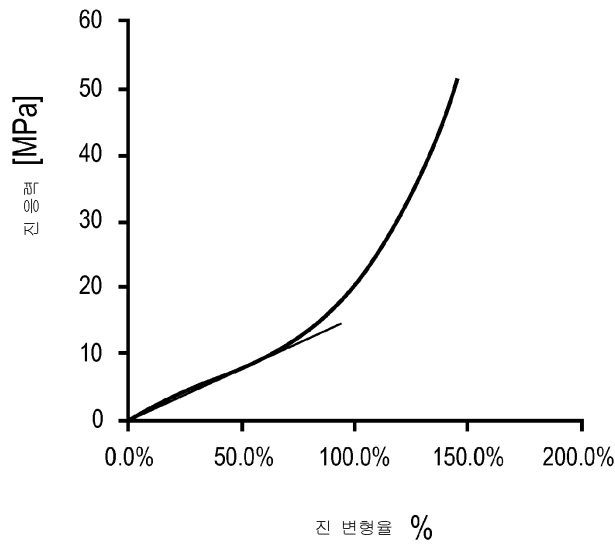
도면37b



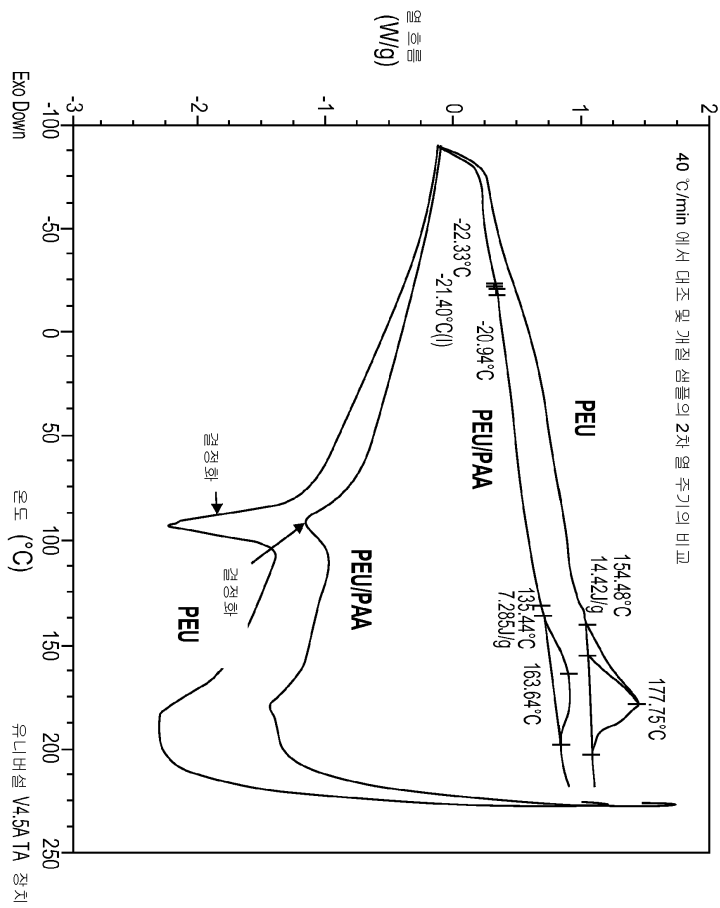
도면38



도면39



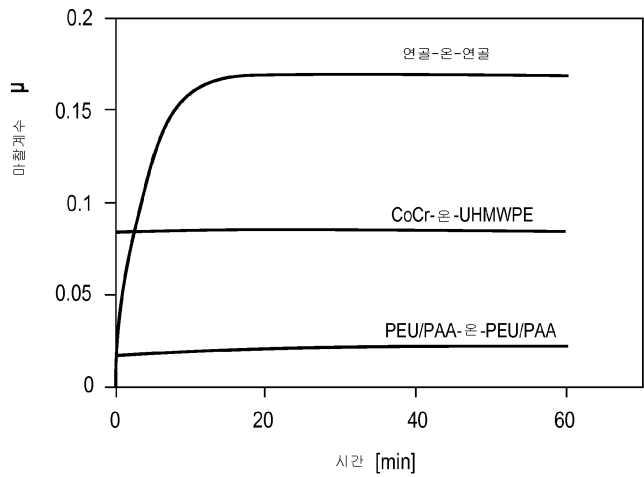
도면40



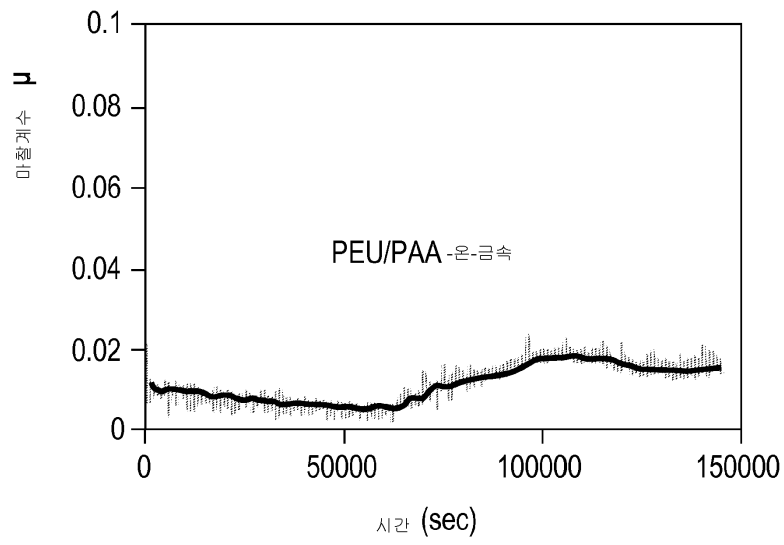
도면41

샘플 ID	ID	가열 속도 Rate (°C/h)	Tg (°C)	Tm (°C)	결정화 (%)
PEU (Control)		10	-	176 186	92
PEU/PAA (Sample)		10	-20	154	79
PEU (Control)		40	-22	178	93
PEU/PAA (Sample)		40	-21	164	90

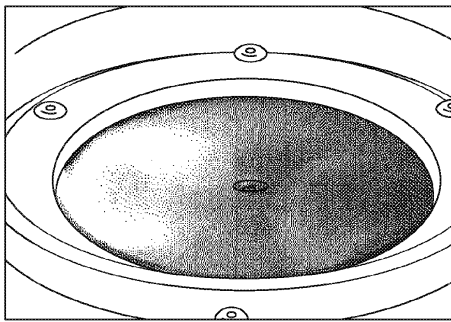
도면42



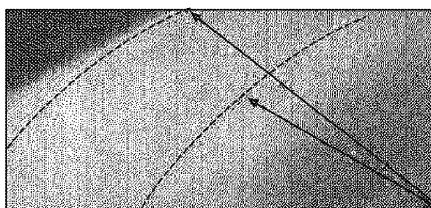
도면43



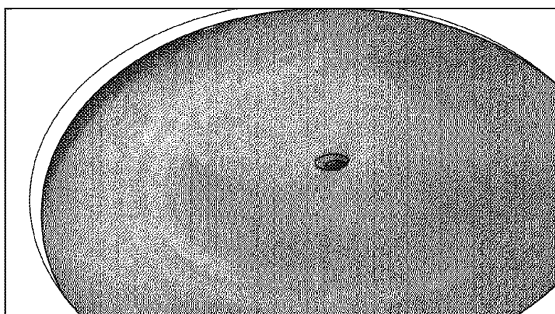
도면44a



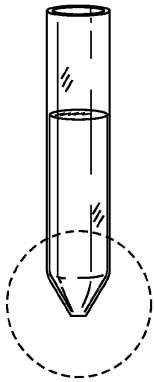
도면44b



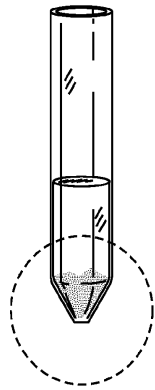
도면44c



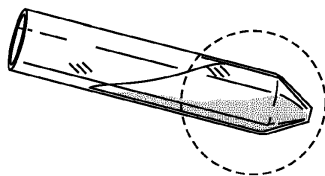
도면45a



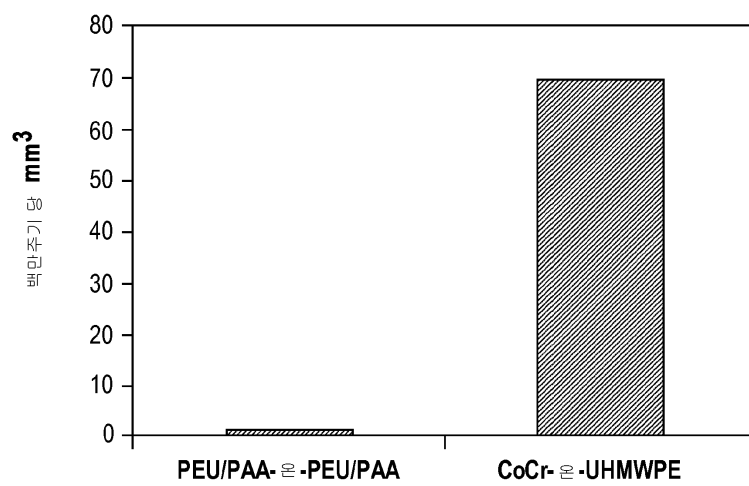
도면45b



도면45c



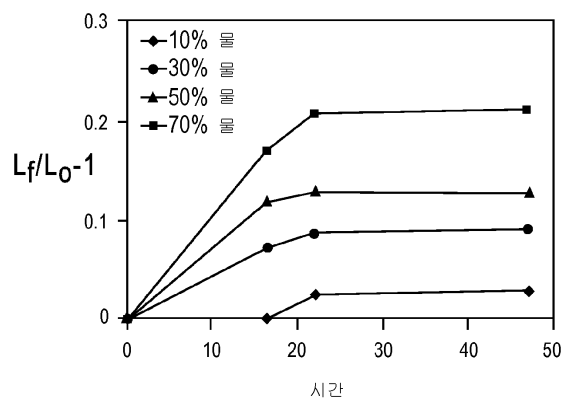
도면46



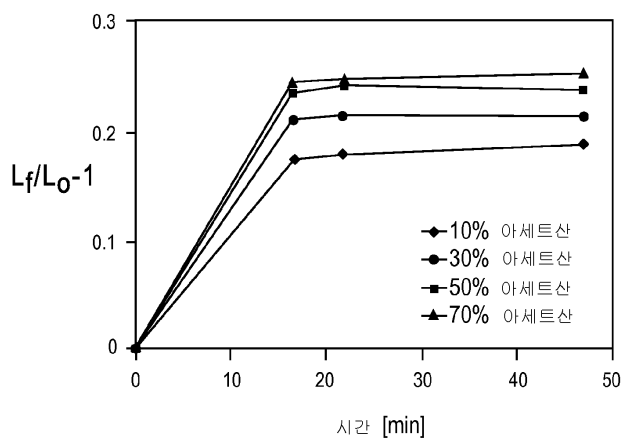
도면47

설명	용매	평유으로인한 질량변형률%
엘라스탄	CH_2Cl_2	150.6%
엘라스탄	$\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$	105.0%
엘라스탄	CH_3COOH	86.6%
엘라스탄	$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	41.3%
엘라스탄	$\text{O}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	40.8%
엘라스탄	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	19.5%
엘라스탄	CH_3OH	17.4%
엘라스탄	H_2O	1.0%
엘라스탄	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$	< 1.0%
엘라스탄 + PAA	H_2O	130.0%
엘라스탄 + PAA	CH_3OH	69.7%
엘라스탄 + PAA	CH_3COOH	65.3%
엘라스탄 + PAA	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	62.5%
엘라스탄 + PAA	CH_2Cl_2	60.4%
엘라스탄 + PAA	$\text{OC}(\text{CH}_3)_2$	49.0%
엘라스탄 + PAA	$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	20.2%
엘라스탄 + PAA	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$	3.4%

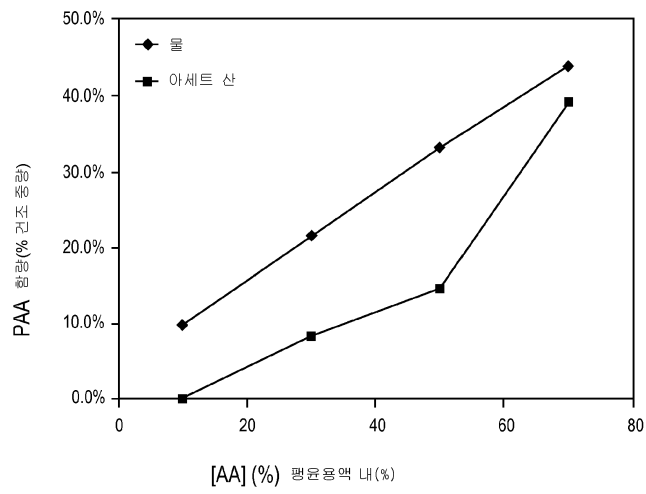
도면48a



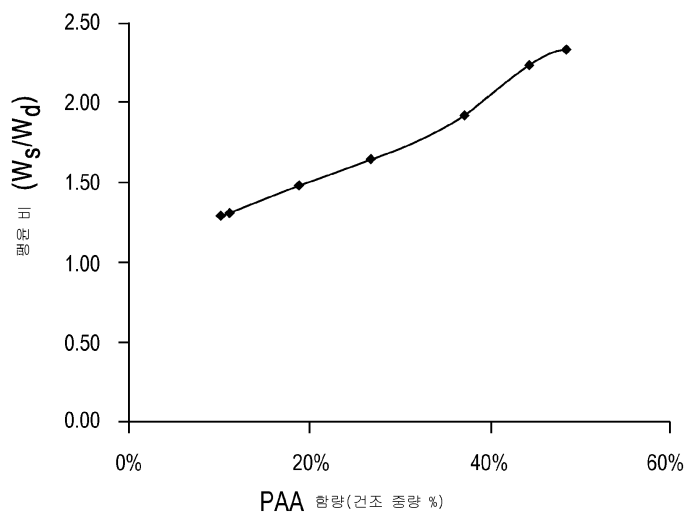
도면48b



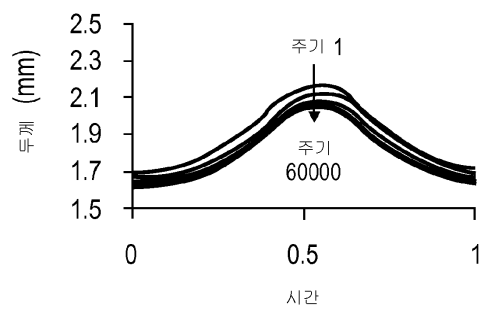
도면49



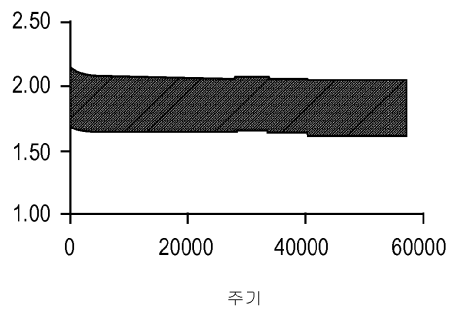
도면50



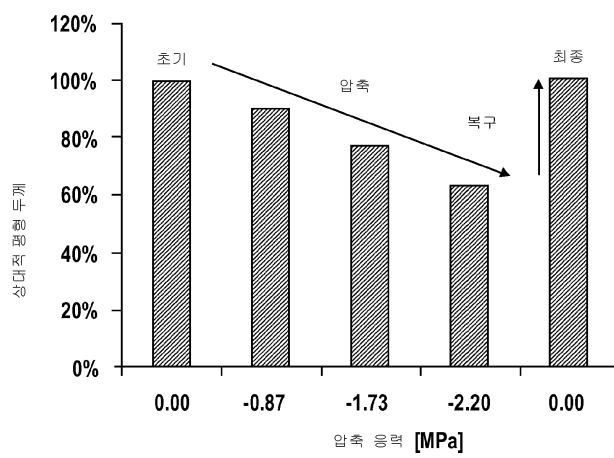
도면51a



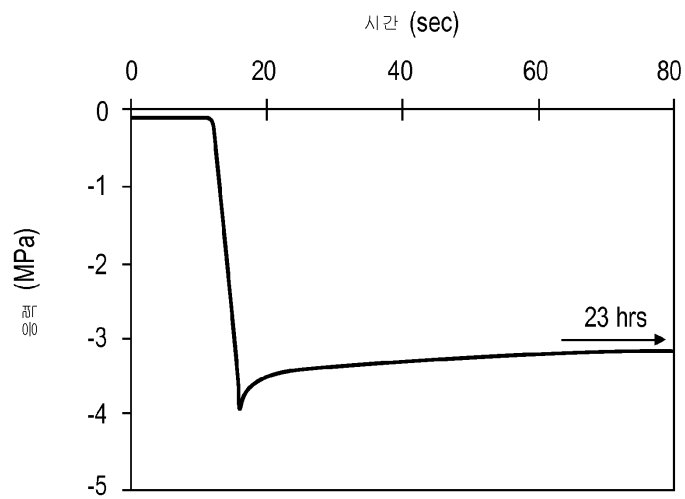
도면51b



도면52



도면53



도면54a

소수성 중합체	소수성 중합체로의 개질	단량체	공 단량체	용매	가교제	개시제 (경화방법)
폴리에테르 우레탄						
엘라스탄 TM 55D		70% 아크릴 산		H ₂ O	0.1% MBAA	0.1% HMPP (UV)
엘라스탄 TM 55D		70% 아크릴 산		H ₂ O	0.1% MBAA	0.1% 칼륨 퍼설페이트(열)
엘라스탄 TM 55D		70% 아크릴 산		H ₂ O	0.1% MBAA	0.1% AIBN (thermal)
엘라스탄 TM 55D		70% 아크릴 산		H ₂ O	0.01% MBAA	0.1% HMPP (UV)
엘라스탄 TM 55D		70% 아크릴 산		H ₂ O	none	0.1% HMPP (UV)
엘라스탄 TM 55D		70% 아크릴 산		H ₂ O	0.1% TEGMDA	0.1% HMPP (UV)
엘라스탄 TM 55D		100% 아크릴 산		none	0.1% MBAA	0.1% HMPP (UV)
엘라스탄 TM 55D		85% 아크릴 산		H ₂ O	0.1% MBAA	0.1% HMPP (UV)
엘라스탄 TM 55D		60% 아크릴 산		H ₂ O	0.1% MBAA	0.1% HMPP (UV)
엘라스탄 TM 55D		50% 아크릴 산		H ₂ O	0.1% MBAA	0.1% HMPP (UV)
엘라스탄 TM 55D		40% 아크릴 산		H ₂ O	0.1% MBAA	0.1% HMPP (UV)
엘라스탄 TM 55D		30% 아크릴 산		H ₂ O	0.1% MBAA	0.1% HMPP (UV)
엘라스탄 TM 55D		15% 아크릴 산		H ₂ O	0.1% MBAA	0.1% HMPP (UV)
엘라스탄 TM 55D		10% 아크릴 산		H ₂ O	0.1% MBAA	0.1% HMPP (UV)
엘라스탄 TM 55D		70% 아크릴 산		아세트산	0.1% MBAA	0.1% HMPP (UV)
엘라스탄 TM 55D		50% 아크릴 산		아세트산	0.1% MBAA	0.1% HMPP (UV)
엘라스탄 TM 55D		30% 아크릴 산		아세트산	0.1% MBAA	0.1% HMPP (UV)
엘라스탄 TM 55D		10% 아크릴 산		아세트산	0.1% MBAA	0.1% HMPP (UV)
엘라스탄 TM 55D		35% 아크릴아미도 메틸 프로필 설펜산	35% 아크릴 산	H ₂ O	0.1% MBAA	0.1% HMPP (UV)
엘라스탄 TM 55D		35% 비닐 설펜산	35% 아크릴 산	H ₂ O	0.1% MBAA	0.1% HMPP (UV)
엘라스탄 TM 55D		35% 비닐 설펜산	35% 아크릴 산	H ₂ O	0.1% MBAA	0.1% 양모늄 퍼설페이트(열)
엘라스탄 TM 55D		35% 설포 프로필 메타크릴레이트	35% 아크릴 산	H ₂ O	0.1% MBAA	0.1% HMPP (UV)
엘라스탄 TM 55D		35% 설포 프로필 메타크릴레이트		아세트산	0.1% MBAA	0.1% HMPP (UV)
엘라스탄 TM 55D		35% 아크릴아미도 메틸 프로필 설펜산		아세트산	0.1% MBAA	0.1% HMPP (UV)
엘라스탄 TM 55D		35% N-비닐 피롤리돈	35% 아크릴 산	H ₂ O	0.1% MBAA	0.1% HMPP (UV)

도면54b

소수성 중합체	소수성 중합체로의 개질	단량체	공 단량체	용매	가교제	개시제 (경화방법)
폴리에테르 우레탄						
엘라스탄 TM 55D		35% 2-히드록시에틸 아크릴레이트	35% 아크릴산	H ₂ O	0.1% MBAA	0.1% HMPP (UV)
엘라스탄 TM 55D		10% 아크릴아미드	50% 아크릴산	H ₂ O	0.1% MBAA	0.1% HMPP (UV)
엘라스탄 TM 55D		70% 아크릴산	0.5% 메타 크릴옥시 비타민C	H ₂ O	0.1% MBAA	0.1% HMPP (UV)
엘라스탄 TM 55D	1% 비타민 E	70% 아크릴산		H ₂ O	0.1% MBAA	0.1% HMPP (UV)
엘라스탄 TM 55D	0.25% 비타민 E	70% 아크릴산		H ₂ O	0.1% MBAA	0.1% HMPP (UV)
엘라스탄 TM 55D	1% 메타크릴옥시 비타민E 말단기	70% 아크릴산		H ₂ O	0.1% MBAA	0.1% HMPP (UV)
엘라스탄 TM 55D	1%디히드록시부텐 사슬중량제를 통해 가교됨	70% 아크릴산		H ₂ O	0.1% MBAA	0.1% HMPP (UV)
엘라스탄 TM 55D	5%디히드록시부텐 사슬중량제를 통해 가교됨	70% 아크릴산		H ₂ O	0.1% MBAA	0.1% HMPP (UV)
엘라스탄 TM 55D	1%글리세롤 메타 크릴레이트 사슬 중량제를 통해 가교됨	70% 아크릴산		H ₂ O	0.1% MBAA	0.1% HMPP (UV)
엘라스탄 TM 55D	5%글리세롤 메타 크릴레이트 사슬 중량제를 통해 가교됨	70% 아크릴산		H ₂ O	0.1% MBAA	0.1% HMPP (UV)
엘라스탄 TM 55D	디메타크릴레이트 말단기를 통해 가교됨	70% 아크릴산		H ₂ O	0.1% MBAA	0.1% HMPP (UV)
엘라스탄 TM 55D	디메타크릴아미드 말단기를 통해 가교됨	70% 아크릴산		H ₂ O	0.1% MBAA	0.1% HMPP (UV)
엘라스탄 TM 55D	열가소제 및 디아크릴 아미드 -가교된 중합체의 배합물	70% 아크릴산		H ₂ O	0.1% MBAA	0.1% HMPP (UV)
엘라스탄 TM 55D	메타크릴레이트 말단기를 통해 부분 가교됨	70% 아크릴산		H ₂ O	0.1% MBAA	0.1% HMPP (UV)
엘라스탄 TM 55D	아크릴아미드 말단기를 통해 가교됨	70% 아크릴산		H ₂ O	0.1% MBAA	0.1% HMPP (UV)

도면54c

소수성 중합체	소수성 중합체로의 개질	단량체	공 단량체	용매	가교제	개시제 (경화방법)
폴리에테르 우레탄						
엘라스탄™ 75D		70% 아크릴산		H ₂ O	0.1% MBAA	0.1% HMPP (UV)
엘라스탄™ 80A		70% 아크릴산		H ₂ O	0.1% MBAA	0.1% HMPP (UV)
엘라스탄™ 90A		70% 아크릴산		H ₂ O	0.1% MBAA	0.1% HMPP (UV)
펠레탄™ 55D		70% 아크릴산		H ₂ O	0.1% MBAA	0.1% HMPP (UV)
펠레탄™ 75D		70% 아크릴산		H ₂ O	0.1% MBAA	0.1% HMPP (UV)
폴리카르보 네이트 우레탄						
바이오네이트® 55D		70% 아크릴산		H ₂ O	0.1% MBAA	0.1% HMPP (UV)
바이오네이트® 55D		50% 아크릴산		H ₂ O	0.1% MBAA	0.1% HMPP (UV)
바이오네이트® 55D	디메타크릴 레이트 말단기를 통해 가교됨	70% 아크릴산		H ₂ O	0.1% MBAA	0.1% HMPP (UV)
바이오네이트® 55D	디메타크릴 아미드 말단기를 통해 가교됨	70% 아크릴산		H ₂ O	0.1% MBAA	0.1% HMPP (UV)
바이오네이트® 55D	메타크릴레이트 말단기를 통해 부분 가교됨	70% 아크릴산		H ₂ O	0.1% MBAA	0.1% HMPP (UV)
바이오네이트® 55D	아크릴 아미드 말단기를 통해 부분 가교됨	70% 아크릴산		H ₂ O	0.1% MBAA	0.1% HMPP (UV)
바이오네이트® 90A		70% 아크릴산		H ₂ O	0.1% MBAA	0.1% HMPP (UV)
바이오네이트® 80A		70% 아크릴산		H ₂ O	0.1% MBAA	0.1% HMPP (UV)
바이오 네이트 ® II 55D		70% 아크릴산		H ₂ O	0.1% MBAA	0.1% HMPP (UV)
바이오네이트® 75D		70% 아크릴산		H ₂ O	0.1% MBAA	0.1% HMPP (UV)
실리콘기재 폴리우레탄						
카르보실 ® 55D		70% 아크릴산		H ₂ O	0.1% MBAA	0.1% HMPP (UV)
카르보실 ® 80A		70% 아크릴산		H ₂ O	0.1% MBAA	0.1% HMPP (UV)
퍼실 ® 55D		70% 아크릴산		H ₂ O	0.1% MBAA	0.1% HMPP (UV)
퍼실 ® 80A		70% 아크릴산		H ₂ O	0.1% MBAA	0.1% HMPP (UV)
폴리우레탄 우레아						
바이오스판 ®		70% 아크릴산		H ₂ O	0.1% MBAA	0.1% HMPP (UV)

도면54d

소수성 중합체	소수성 중합체로의 개질	단량체	공 단량체	용매	가교제	개시제 (경화방법)
폴리에테르 우레탄						
바이오스판 ⑧		20% 아크릴산		H ₂ O	0.1% MBAA	0.1% HMPP (UV)
바이오스판 ⑧	디메타크릴 레이트 말단기를 통해 가교됨	70% 아크릴산		H ₂ O	0.1% MBAA	0.1% HMPP (UV)
바이오스판 ⑧	디메타크릴 아미드 말단기를 통해 가교됨	70% 아크릴산		H ₂ O	0.1% MBAA	0.1% HMPP (UV)
바이오스판 ⑧	메타크릴레이트 말단기를 통해 부분 가교됨	70% 아크릴산		H ₂ O	0.1% MBAA	0.1% HMPP (UV)
바이오스판 ⑧	아크릴 아미드 말단기를 통해 부분 가교됨	70% 아크릴산		H ₂ O	0.1% MBAA	0.1% HMPP (UV)
기타 중합체						
아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌		100% 아크릴산		none	0.1% MBAA	0.1% HMPP (UV)
아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌		100% 아크릴산		none	0.1% MBAA	0.1% HMPP (UV)
아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌		100% 아크릴산		none	0.1% MBAA	0.1% HMPP (UV)
폴리(메틸 메타 크릴레이트)		100% 아크릴산		none	0.1% MBAA	0.1% HMPP (UV)
폴리아릴에테르 에테르케톤(PEEK)		50% 아크릴산		DMAC	0.1% MBAA	0.1% HMPP (UV)
폴리디메틸 실록산 (PDMS)		50% 아크릴산		THF	0.1% MBAA	0.1% HMPP (UV)