



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101273070 B

(45) 授权公告日 2011. 11. 16

(21) 申请号 200680035563. 8

G01N 33/50 (2006. 01)

(22) 申请日 2006. 09. 11

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

11/239, 875 2005. 09. 30 US

W0 2005/066121 A2, 2005. 07. 21, 权利要求
12.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 03. 26

W0 2005/066092 A3, 2005. 07. 21, 说明书第
21 页第 18 行至说明书第 22 页第 11 行.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2006/035145 2006. 09. 11

审查员 贺峥

(87) PCT申请的公布数据

W02007/040914 EN 2007. 04. 12

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 乔治·G·I·摩尔

拉胡尔·R·沙阿 卡尔·E·本松

查尔斯·M·利尔

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 郇春艳 郭国清

(51) Int. Cl.

C08F 220/00 (2006. 01)

权利要求书 8 页 说明书 26 页

(54) 发明名称

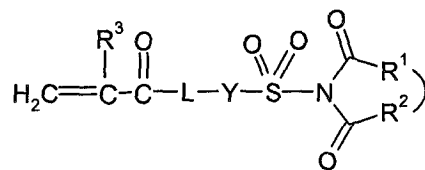
具有胺键合基团的交联聚合物

(57) 摘要

本文描述了含有胺捕获侧基的交联聚合材料。所述胺捕获基团包括可经由开环反应与含胺材料反应的 N-磺酰基二羧酰亚胺基。本文还描述了用于制备交联聚合材料的反应混合物、包含所述交联聚合材料的制品、制备制品的方法、以及固定含胺材料的方法。

1. 一种反应混合物, 包含:

a) 具有化学式 I 的胺捕获单体:



I

其中

L 是氧基或 $-\text{NR}^4-$;

R^1 和 R^2 和它们连接其上的二羧酰亚胺基一起形成四元至八元杂环或杂二环基团, 所述杂环或杂二环基团可与可选的芳族基团、可选的饱和或不饱和环基、或可选的饱和或不饱和二环基稠合;

R^3 为氢或甲基;

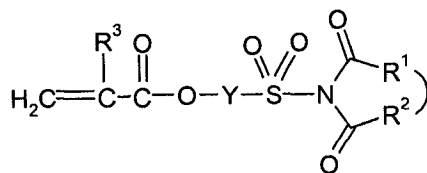
R^4 为氢、烷基、芳基、芳烷基、酰基、芳基磺酰基、或烷基磺酰基;

Y 为包括亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、或它们的组合的二价基团, 该二价基团任选还包含羰基、羰氧基、羰基亚胺基、氧基、硫基、 $-\text{NR}^4-$ 或其组合;

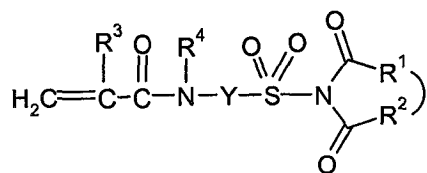
化学式 I 的单体未被取代或者被卤素、烷基、烷氧基或者它们的组合取代; 以及

b) 包含至少两个 (甲基) 丙烯酰基的交联单体。

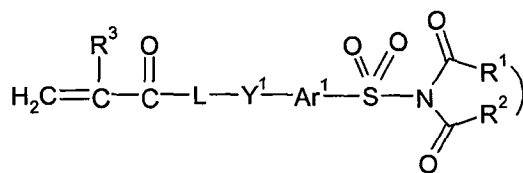
2. 根据权利要求 1 所述的反应混合物, 其中所述胺捕获单体具有化学式 I(a)、化学式 I(b) 或化学式 I(c)



I(a)



I(b)



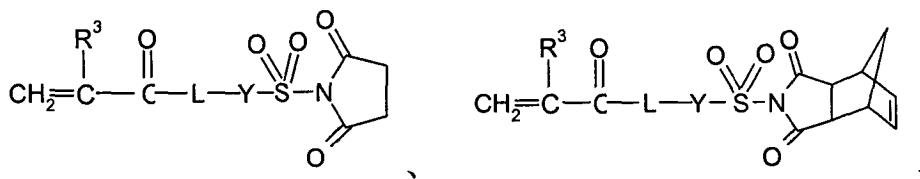
I(c)

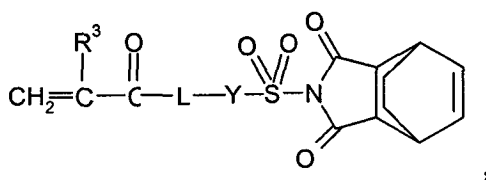
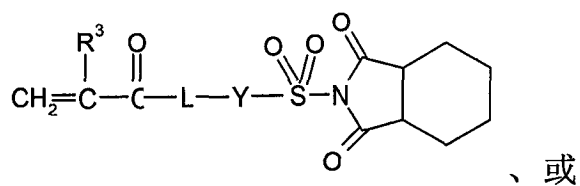
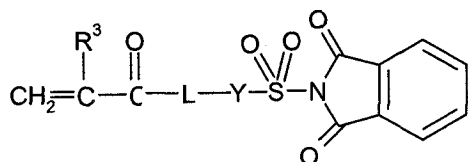
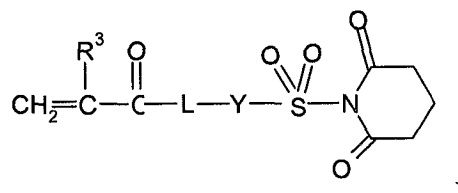
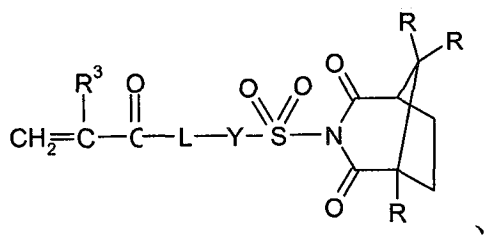
其中

Ar^1 是亚芳基 ;和

Y^1 是单键或选自亚烷基、杂亚烷基、羰基、羧基、羰基亚胺基、氧基、硫基、 $-\text{NR}^4-$ 、或它们的组合的二价基团。

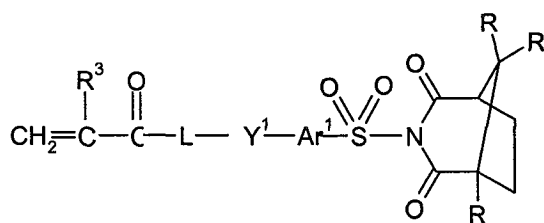
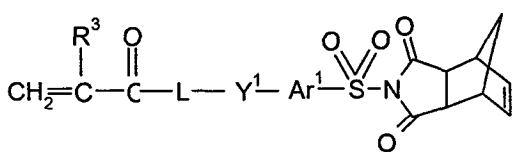
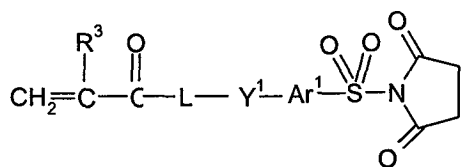
3. 根据权利要求 1 所述的反应混合物,其中所述胺捕获单体选自

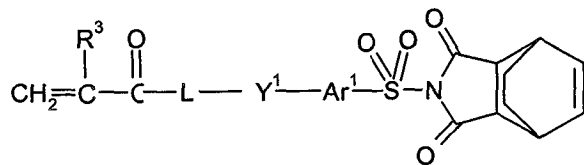
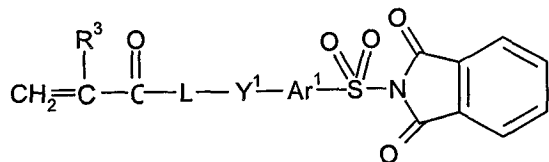
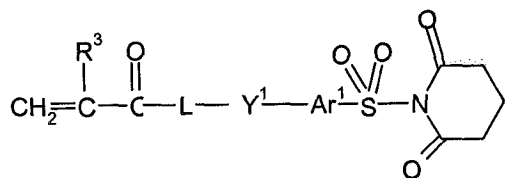




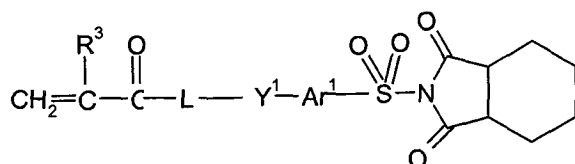
其中 R 是烷基。

4. 根据权利要求 1 所述的反应混合物, 其中所述胺捕获单体选自





或



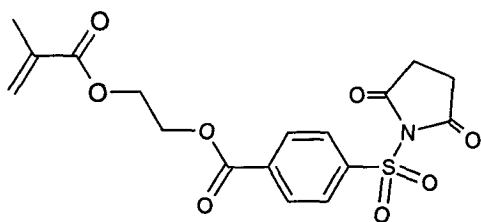
其中

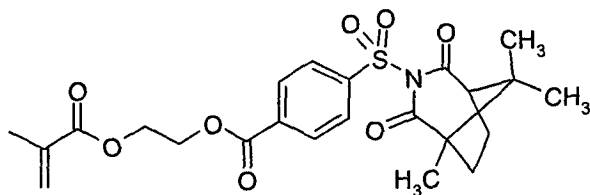
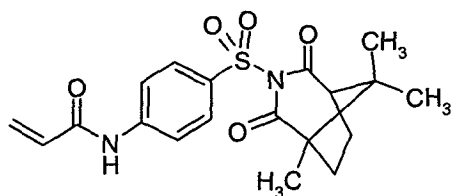
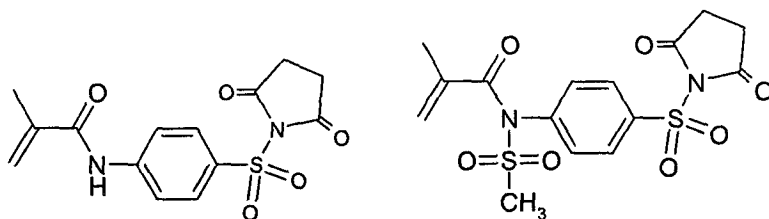
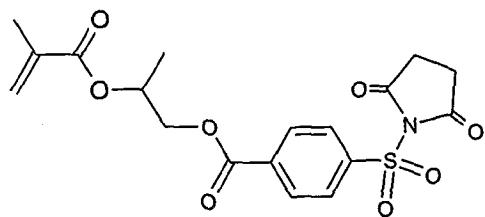
R 是烷基；

Ar¹ 是亚芳基；和

Y¹ 选自单键、亚烷基、杂亚烷基、羰基、羧基、羰基亚胺基、氧基、硫基、-NR⁴-、或它们的组合。

5. 根据权利要求 1 所述的反应混合物，其中所述胺捕获单体选自

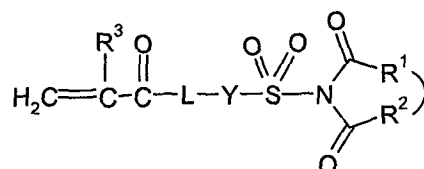




或

6. 一种包含反应混合物的反应产物的交联聚合材料,所述反应混合物包含:

a) 具有化学式 I 的胺捕获单体:



I

其中

L 是氧基或 $-NR^4-$;

R^1 和 R^2 和它们连接其上的二羧酰亚胺基一起形成四元至八元杂环或杂二环基团,所述杂环或杂二环基团可与可选的芳族基团、可选的饱和或不饱和环基、或可选的饱和或不饱和二环基稠合;

R^3 为氢或甲基;

R^4 为氢、烷基、芳基、芳烷基、酰基、芳基磺酰基或烷基磺酰基;

Y 为包括亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、或它们的组合的二价基团,该二价基团任选还包含羰基、羰氧基、羰基亚胺基、氧基、硫基、 $-NR^4-$ 或其组合;

具有化学式 I 的单体未被取代或者被卤素、烷基、烷氧基或者它们的组合取代;以及

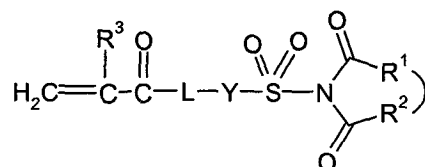
b) 包含至少两个(甲基)丙烯酸酯基的交联单体。

7. 一种制品,包括:

基底;和

设置在所述基底表面上的交联聚合材料,所述交联聚合材料具有包含 N-磺酰基二羧酰亚胺基的胺捕获侧基,并且所述交联聚合材料是这样反应混合物的反应产物,所述反应混合物包含:

a) 具有化学式 I 的胺捕获单体:



I

其中

L 是氧基或 $-\text{NR}^4-$;

R^1 和 R^2 和它们连接其上的二羧酰亚胺基一起形成四元至八元杂环或杂二环基团,所述杂环或杂二环基团可与可选的芳族基团、可选的饱和或不饱和环基、或可选的饱和或不饱和二环基稠合;

R^3 为氢或甲基;

R^4 为氢、烷基、芳基、芳烷基、酰基、芳基磺酰基或烷基磺酰基;

Y 为包括亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、或它们的组合的二价基团,该二价基团任选还包含羰基、羰氧基、羰基亚胺基、氧基、硫基、 $-\text{NR}^4-$ 或其组合;

具有化学式 I 的单体未被取代或者被卤素、烷基、烷氧基或者它们的组合取代;以及

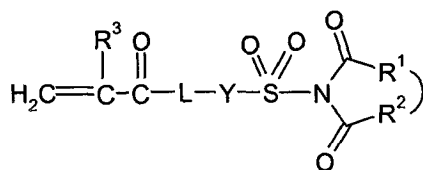
b) 包含至少两个(甲基)丙烯酰基的交联单体。

8. 一种将含胺材料固定在基底上的方法,所述方法包括:

提供基底;

将反应混合物设置在所述基底表面上,所述反应混合物包含:

a) 具有化学式 I 的胺捕获单体:



I

其中

L 是氧基或 $-\text{NR}^4-$;

R^1 和 R^2 和它们连接其上的二羧酰亚胺基一起形成四元至八元杂环或杂二环基团,所述杂环或杂二环基团可与可选的芳族基团、可选的饱和或不饱和环基、或可选的饱和或不饱和二环基稠合;

R^3 为氢或甲基;

R^4 为氢、烷基、芳基、芳烷基、酰基、芳基磺酰基或烷基磺酰基;

Y 为包括亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、或它们的组合的二价基团,该二价基团任选还包含

羰基、羰氧基、羰基亚胺基、氧基、硫基、 $-\text{NR}^4-$ 或其组合；

具有化学式 I 的单体未被取代或者被卤素、烷基、烷氧基或者它们的组合取代；以及

b) 包含至少两个（甲基）丙烯酰基的交联单体；

固化所述反应混合物，以形成交联聚合材料，所述交联聚合材料具有包含 N-磺酰基二羧酰亚胺基的胺捕获侧基，以及

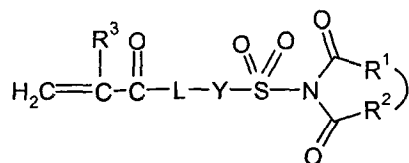
使含胺材料与所述 N-磺酰基二羧酰亚胺基反应。

9. 一种制备制品的方法，所述方法包括

提供基底；

将反应混合物设置在所述基底的表面上，所述反应混合物包含：

a) 具有化学式 I 的胺捕获单体：



I

其中

L 是氧基或 $-\text{NR}^4-$ ；

R^1 和 R^2 和它们连接其上的二羧酰亚胺基一起形成四元至八元杂环或杂二环基团，所述杂环或杂二环基团可与可选的芳族基团、可选的饱和或不饱和环基、或可选的饱和或不饱和二环基稠合；

R^3 为氢或甲基；

R^4 是氢、烷基、芳基、芳烷基、酰基、芳基磺酰基或烷基磺酰基；和

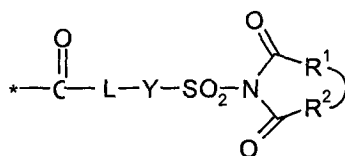
Y 为包括亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、或它们的组合的二价基团，该二价基团任选还包含羰基、羰氧基、羰基亚胺基、氧基、硫基、 $-\text{NR}^4-$ 或其组合；

具有化学式 I 的单体未被取代或者被卤素、烷基、烷氧基或者它们的组合取代；以及

b) 包含至少两个（甲基）丙烯酰基团的交联单体；以及

固化所述反应混合物以形成交联聚合材料，所述交联聚合材料具有包含 N-磺酰基二羧酰亚胺基的胺捕获侧基。

10. 一种包含具有化学式 II 的侧基的聚合材料：



II

其中

L 是氧基或 $-\text{NR}^4-$ ；

R^1 和 R^2 和它们连接其上的二羧酰亚胺基一起形成四元至八元杂环或杂二环基团，所述杂环或杂二环基团可与可选的芳族基团、可选的饱和或不饱和环基、或可选的饱和或不饱和二环基稠合；

R^4 为氢、烷基、芳基、芳烷基、酰基、芳基磺酰基或烷基磺酰基；

Y 为包括亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、或它们的组合的二价基团,该二价基团任选还包含羰基、羰氧基、羰基亚胺基、氧基、硫基、 $-NR^4-$ 或其组合;

星号 (*) 表示侧基与聚合材料主链的连接位点;

具有化学式 II 的侧基未被取代或者被卤素、烷基、烷氧基或者它们的组合取代;以及所述聚合材料是交联的。

具有胺键合基团的交联聚合物

技术领域

[0001] 本文描述了具有胺捕获侧基的交联聚合材料、包含所述交联聚合材料的制品、以及固定含胺材料的方法。

背景技术

[0002] 诸如含胺的分析物、氨基酸、DNA、RNA、蛋白、细胞、组织、细胞器、免疫球蛋白、或其固定在表面上的片段之类的含胺材料可用于众多应用中。例如，固定的生物胺可用于疾病或遗传缺陷的医学诊断、用于生物分离、或用于各种生物分子的检测。含胺材料的固定是通过胺基与胺活性官能团的反应实现的，所述胺活性官能团共价连接到基底表面上。

[0003] 例如，可通过将聚合材料液涂布在基底表面上的方法制备上述胺活性表面，所述聚合材料可由诸如 N-[(甲基)丙烯酰]琥珀酰亚胺或乙烯基吡内酯胺之类的活性单体制得。含胺材料可与 N-酰氧基琥珀酰亚胺基反应，致使取代 N-羟基琥珀酰亚胺并形成酰胺。含胺材料可与环状吡内酯反应，形成环的开口。

[0004] 虽然包含诸如 N-酰氧基琥珀酰亚胺基或吡内酯基之类活性官能团的聚合表面易于与含伯胺或仲胺的材料反应，但是上述活性官能团可能招致许多缺点。例如，与生物胺的许多反应是在稀释的水溶液中实施的。已知在这些条件下，N-酰氧基琥珀酰亚胺官能团将经历快速水解。这种竞争反应可导致含胺材料不能完全或有效地固定在基底上。

[0005] 虽然吡内酯官能团对水解作用更加稳定，但是难以合成出与除乙烯基之外的任何可聚合基团键合的吡内酯。这得到胺活性官能团直接连接到聚合物主链上的聚合材料。这会使含胺材料难以达到胺活性基团附近足以有效地固定的位置。

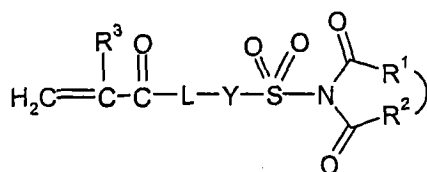
[0006] 存在对具有选择性胺活性官能团的聚合材料的需求，所述聚合材料可被用作固定含胺材料的涂料并且具有与基底良好的附着性。

发明内容

[0007] 描述了反应混合物以及由反应混合物形成的交联聚合材料。更具体地讲，所述反应混合物和所述交联聚合材料包含胺捕获基团。所述胺捕获基团包含可经由开环反应与含胺材料反应的 N-磺酰基二羧酰亚胺基。还描述了包含所述交联聚合材料的制品、制备所述制品的方法、以及固定含胺材料的方法。

[0008] 在第一方面，描述了一种反应混合物，所述反应混合物包含 (a) 具有化学式 I 的胺捕获单体，

[0009]



I

[0010] 和 (b) 包含至少两个 (甲基) 丙烯酰基的交联单体。具有化学式 I 的胺捕获单体可以是未被或者被卤素, 烷基, 烷氧基或者它们的组合取代的。在化学式 I 中,

[0011] R^1 和 R^2 和它们连接其上的二羧酰亚胺基一起形成四元至八元杂环或杂二环基团, 所述杂环或杂二环基团可与可选的芳族基团、可选的饱和或不饱和环基、或可选的饱和或不饱和二环基稠合;

[0012] R^3 为氢或甲基;

[0013] R^4 为氢、烷基、芳基、芳烷基、酰基、芳基磺酰基或烷基磺酰基;

[0014] L 是氧基或 $-NR^4-$; 和

[0015] Y 为包括亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、或它们的组合的二价基团;

[0016] 在第二个方面, 描述了包含反应混合物的反应产物的交联聚合材料, 所述反应混合物包含 (a) 具有化学式 I 的胺捕获单体, 和 (b) 包含至少两个 (甲基) 丙烯酰基的交联单体。

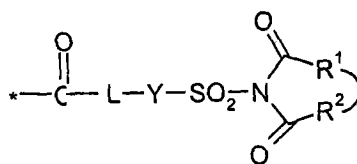
[0017] 在第三个方面, 描述了包含基底和设置在所述基底表面上的交联聚合材料的制品。所述交联聚合材料包含反应混合物的反应产物, 所述反应混合物包含 (a) 具有化学式 I 的胺捕获单体, 和 (b) 包含至少两个 (甲基) 丙烯酰基的交联单体。所述交联聚合材料具有包含 N-磺酰基二羧酰亚胺基的胺捕获侧基。

[0018] 在第四个方面, 描述了制备制品的方法。所述方法包括提供基底、将反应混合物设置在所述基底的表面上、以及固化所述反应混合物, 形成交联聚合材料。所述反应混合物包含 (a) 具有化学式 I 的胺捕获单体, 和 (b) 包含至少两个 (甲基) 丙烯酰基的交联单体。所述交联聚合材料具有包含 N-磺酰基二羧酰亚胺基的胺捕获侧基。

[0019] 在第五个方面, 描述了一种固定含胺材料的方法。所述方法包括提供基底和将反应混合物设置在所述基底表面上。所述反应混合物包含 (a) 具有化学式 I 的胺捕获单体, 和 (b) 包含至少两个 (甲基) 丙烯酰基的交联单体。所述方法还包括固化所述反应混合物, 形成交联聚合材料, 所述交联聚合材料具有包含 N-磺酰基二羧酰亚胺基的胺捕获侧基, 以及使含胺材料与 N-磺酰基二羧酰亚胺基反应。

[0020] 在第六个方面, 提供了包含具有化学式 II 的侧基的聚合材料,

[0021]



II

[0022] 其中

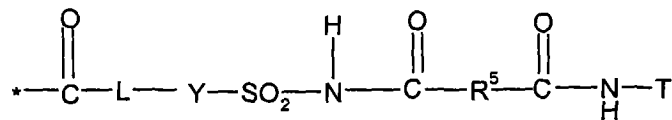
[0023] L 是氧基或 $-NR^4-$;

[0024] R^1 和 R^2 和它们连接其上的二羧酰亚胺基一起形成四元至八元杂环或杂二环基团, 所述杂环或杂二环基团可与可选的芳族基团、可选的饱和或不饱和环基、或可选的饱和或不饱和二环基稠合;

[0025] R^4 为氢、烷基、芳基、芳烷基、酰基、芳基磺酰基或烷基磺酰基;

[0026] Y 为包括亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、或它们的组合二价基团;

- [0027] 星号(*)表示侧基与聚合材料主链的连接位点；
- [0028] 具有化学式 II 的侧基未被取代或者被卤素、烷基、烷氧基或者它们的组合取代；以及
- [0029] 所述聚合材料是交联的。
- [0030] 在第七个方面,提供了包含具有化学式 III 的侧基的聚合材料。
- [0031]



III

- [0032] L 是氧基或 $\text{-NR}^4\text{-}$ ；
- [0033] R^4 为氢、烷基、芳基、芳烷基、酰基、芳基磺酰基或烷基磺酰基；
- [0034] R^5 是具有 1 至 5 个碳原子的亚烷基、芳族基团、饱和或不饱和环基、饱和或不饱和二环基或它们的组合；
- [0035] T 等于减去了 $\text{H}_2\text{N-}$ 基团的含伯胺的生物材料；
- [0036] Y 为包括亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、或它们的组合的二价基团；
- [0037] 星号(*)表示侧基与聚合材料主链的连接位点；
- [0038] 具有化学式 III 的侧基未被取代或者被卤素、烷基、烷氧基或者它们的组合取代；以及
- [0039] 所述聚合材料是交联的。
- [0040] 术语“一个”和“所述”可与“至少一个”互换使用,表示一个或多个所述成分。
- [0041] 术语“酰基”指化学式为 -(CO)R 的单价基团,其中 R 为烷基,并且本文用 (CO) 表示碳以双键与氧连接。
- [0042] 术语“烷氧基”指化学式为 -OR 的单价基团,其中 R 为烷基。
- [0043] 术语“烷基”指是烷烃基团的单价基团并且包括直链、支链、环基、或它们的组合。所述烷基通常具有 1 至 30 个碳原子。在一些实施例中,所述烷基包含 1 至 20 个碳原子,1 至 10 个碳原子,1 至 6 个碳原子,或 1 至 4 个碳原子。烷基的实例包括,但不限于,甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、环己基、正庚基、正辛基和乙基己基。
- [0044] 术语“亚烷基”指烷烃基团的二价基团。所述亚烷基可以是直链的、支链的、环状的、或它们的组合。所述亚烷基通常具有 1 至 30 个碳原子。在一些实施例中,所述亚烷基包含 1 至 20 个,1 至 10 个,1 至 6 个,或 1 至 4 个碳原子。亚烷基的基团中心可位于相同碳原子(即亚烷基)或不同碳原子上。
- [0045] 术语“烷基磺酰基”指化学式为 $\text{-SO}_2\text{R}$ 的单价基团,其中 R 为烷基。
- [0046] 术语“胺捕获单体”指具有胺捕获基团的单体。术语“胺捕获”指位于能够与含胺材料反应的单体或聚合材料上的基团。所述的胺捕获基团往往包括 N-磺酰基二羧酰亚胺基。
- [0047] 术语“含胺材料”指具有伯胺基、仲胺基或它们组合的材料。所述含胺材料可以是生物材料或非生物材料。所述含胺材料通常具有与伯胺基、仲胺基、或它们组合相连的亚烷

基。

[0048] 术语“芳烷基”指是化合物 R-Ar 基团的单价基团，

[0049] 其中 Ar 为芳族碳环基团，并且 R 为烷基。

[0050] 术语“芳基”指芳环的和碳环状的单价基团。所述芳基可具有一至五个与芳环相连或稠合的环。其它环结构可以是芳环的、非芳环的、或它们的组合。芳基的实例包括，但不限于，苯基、联苯基、三联苯基、蒽基、萘基、茚基、蒽醌基、菲基、蒽基、茈基、茈基和芴基。

[0051] 术语“芳基磺酰基”指化学式为 $-\text{SO}_2\text{Ar}$ 的单价基团，其中 Ar 为芳基。

[0052] 术语“亚芳基”指碳环状的和芳族环的二价基团。所述基团具有一至五个相连、稠合的环或它们组合。其它环可以是芳环的、非芳环的、或它们的组合。在一些实施例中，所述亚芳基具有最多 5 个环，最多 4 个环，最多 3 个环，最多 2 个环，或一个芳环。例如，所述亚芳基可以是亚苯基。

[0053] 术语“羰基”指化学式为 $-(\text{CO})-$ 的二价基团。

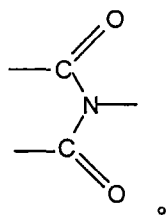
[0054] 术语“羰基亚胺基”指化学式为

[0055] $-(\text{CO})\text{NR}^b-$ 的二价基团，其中 R^b 是氢、烷基、芳基、芳烷基、酰基、烷基磺酰基或芳基磺酰基。

[0056] 术语“羰氧基”指化学式为 $-(\text{CO})\text{O}-$ 的二价基团。

[0057] 术语“二甲酰亚胺”指化学式如下的三价基团。

[0058]



[0059] 术语“卤素”指氟、氯、溴或碘。

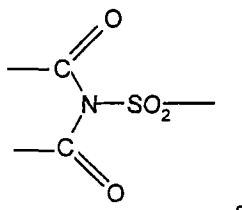
[0060] 术语“杂亚烷基”指具有一个或多个被硫基、氧基或 $-\text{NR}^a-$ 取代的 $-\text{CH}_2-$ 基团的二价亚烷基，其中 R^a 为氢或烷基。所述杂亚烷基可以为直链的、支链的、环状的、或它们的组合，并且可包含最多 60 个碳原子和最多 15 个杂原子。在一些实施例中，所述杂亚烷基包含最多 50 个碳原子，最多 40 个碳原子，最多 30 个碳原子，最多 20 个碳原子，或最多 10 个碳原子。

[0061] 术语“(甲基)丙烯酸酯”指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的单体。同样，术语“(甲基)丙烯酰胺”指丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺的单体。

[0062] 术语“(甲基)丙烯酰”基团指化学式为 $\text{CH}_2 = \text{CR}^c - (\text{CO})-$ 的烯键式不饱和基团，其中 R^c 为氢或甲基。

[0063] 术语“N-磺酰基二羧酰亚胺基”指化学式如下的三价基团

[0064]



[0065] 术语“氧基”指化学式为 $-O-$ 的二价基团。

[0066] 当涉及聚合材料时,术语“侧基”指连接到聚合材料主链上,但不是聚合材料主链组成部分的基团。侧基不参与聚合反应。例如,基团 Q 是反应混合物自由基聚合反应生成的聚合物中的侧基,所述反应混合物包含化学式为 $CH_2 = C(R^x) - Q$ 的烯键式不饱和单体。在此单体化学式中, R^x 为氢、烷基或芳基,并且 Q 为连接在烯键式不饱和基团上的基团。

[0067] 术语“聚合物”指由一种单体制得的诸如均聚物的两种材料,或由两种或更多种单体制得的诸如共聚物、三元共聚物,或者类似材料之类的材料。同样,术语“聚合”指制备聚合材料的工艺,所述聚合材料可以是均聚物、共聚物、三元共聚物,或者类似材料。

[0068] 术语“硫基”指化学式为 $-S-$ 的二价基团。

[0069] 术语“室温”指约 20°C 至约 25°C , 或约 22°C 至约 25°C 的温度。

[0070] 化学式中连接两个基团的曲线表示所述两个基团合在一起形成可以是环状的结构部分。也就是说,所述两个基团键合在一起。与此曲线相交的直线表示与所述结构中原子形成的共价键。

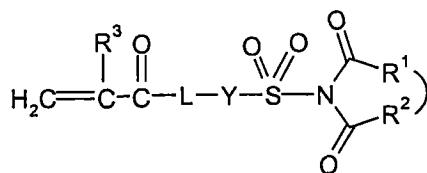
[0071] 本发明的以上发明内容并不旨在描述本发明每个公开的实施例或每个具体实施。以下描述更具体地举例说明了示例性实施例。在本申请全文的若干地方,通过实例列表提供指导,可以以多种组合使用实例。在每种情况下,描述的清单均仅用作代表性的群组,不应该被解释为排他的清单。

具体实施方式

[0072] 描述了用于制备交联聚合材料的反应混合物,由所述反应混合物形成的交联聚合材料、包含所述交联聚合材料的制品、制备所述制品的方法、以及固定含胺材料的方法。更具体地讲,所述反应混合物包含 (a) 具有胺捕获基团的单体,和 (b) 交联单体。所述交联聚合材料具有胺捕获侧基,所述胺捕获侧基包含能够通过开环反应与含胺材料反应的 N-磺酰基二羧酰亚胺基。

[0073] 提供了包括 (a) 化学式 I 的胺捕获单体

[0074]



I

[0075] 和 (b) 包含至少两个 (甲基) 丙烯酰基的交联单体的反应混合物。具有化学式 I 的所述单体可以是未被或者被卤素, 烷基, 烷氧基或者它们的组合取代的。在化学式 I 中,

[0076] L 是氧基或者 $-NR^4-$;

[0077] R^1 和 R^2 和它们连接其上的二羧酰亚胺基一起形成四元至八元杂环或杂二环基团, 所述杂环或杂二环基团可与可选的芳族基团、可选的饱和或不饱和环基、或可选的饱和或不饱和二环基稠合;

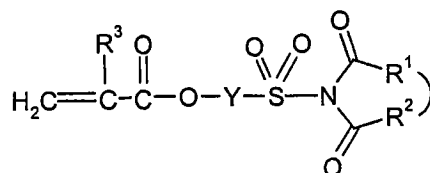
[0078] R^3 为氢或甲基;

[0079] R^4 是氢、烷基、芳基、芳烷基、酰基、芳基磺酰基或烷基磺酰基; 和

[0080] Y 是选自亚烷基、杂亚烷基、亚芳基或它们的组合的二价基团。

[0081] 如化学式 I(a) 中所示, 当 L 为氧基时, 具有化学式 I 的胺捕获单体可以是 (甲基) 丙烯酸酯单体。

[0082]

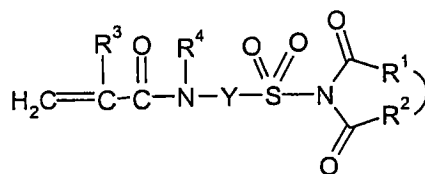


I(a)

[0083] 一些示例的单体是丙烯酸酯 (即当 R³ 是氢的时候) 或甲基丙烯酸酯 (即当 R³ 是甲基的时候)。

[0084] 在如化学式 I(b) 所示的 L 为 -NR⁴- 时, 具有化学式 I 的胺捕获单体可以是 (甲基) 丙烯酰胺单体。

[0085]



I(b)

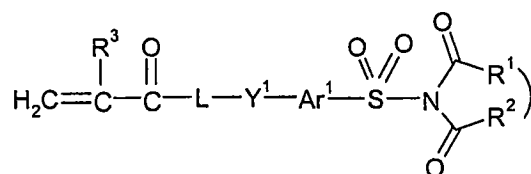
[0086] 一些示例的单体是丙烯酰胺 (即当 R³ 是氢的时候) 或异丁烯酰胺 (即当 R³ 是甲基的时候)。

[0087] 化学式 I 的基团 Y 是包括亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、或它们的组合二价基团。所述基团 Y 还可包括任选的选自羰基、羰氧基、羰基亚胺基、氧基、硫基、-NR⁴- 或它们的组合的基团。基团 Y 通常不包括过氧基物基团 (即两个键合在一起氧基基团)。

[0088] 基团 Y 可以是亚烷基或 Y 可包含与至少一个其它基团连接的亚烷基, 所述其它基团选自另一个亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、羰基、羰氧基、羰基亚胺基、氧基、硫基、-NR⁴- 或它们的组合。在其它实例中, Y 可以是杂亚烷基, 或 Y 可包含与至少一个其它基团连接的亚烷基, 所述其它基团选自另一个杂亚烷基、亚烷基、亚芳基、羰基、羰氧基、羰基亚胺基、氧基、硫基、-NR⁴-、或它们的组合。在又一个实例中, Y 还可以是亚芳基, 或 Y 可包含与至少一个其它基团连接的亚芳基, 所述其它基团选自另一个亚芳基、亚烷基、杂亚烷基、羰基、羰氧基、羰基亚胺基、氧基、硫基、-NR⁴-、或它们的组合。

[0089] 所述化学式 I 的基团 Y 往往包括直接连接到如化学式 I(c) 所示的磺酰基上的亚芳基:

[0090]

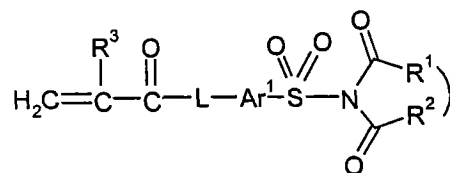


I(c)

[0091] 其中 Ar^1 是亚芳基且 Y^1 是单键或选自亚烷基、杂亚烷基、羰基、羧基、羰基亚胺基、氧基、硫基、 $-\text{NR}^4-$ 或它们的组合的二价基团。化学式 I(c) 的基团 $-\text{Y}^1-\text{Ar}^1-$ 等于化学式 I 中的 $-\text{Y}-$ 。所述基团 L、 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 的定义与上文用于化学式 I 的定义相同。所述胺捕获单体可以是未被或者被卤素、烷基、烷氧基或者它们的组合取代的。在一些实施例中，所述亚芳基是亚苯基。

[0092] 在一些化学式 I(c) 的胺捕获单体的实例中， Y^1 是单键（即，L 直接连接到所述亚芳基上）。也就是说，在化学式 I 中，Y 是亚芳基。所述单体具有以下化学式

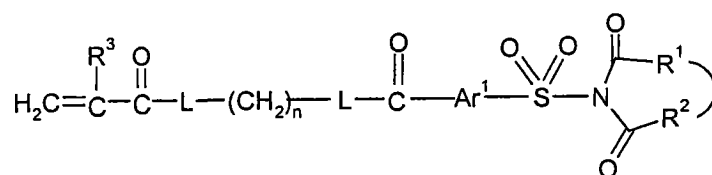
[0093]



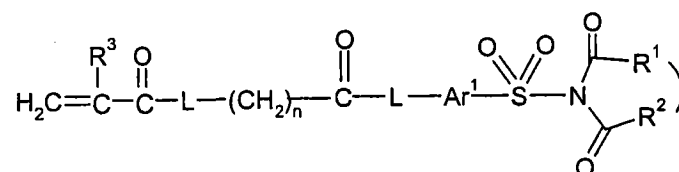
[0094] 其中 Ar^1 是诸如亚苯基的亚芳基。其它基团与上文所述相同。所述胺捕获单体可以是未被或者被卤素、烷基、烷氧基或者它们的组合取代的。

[0095] 化学式 I 的基团 Y 或化学式 I(c) 的基团 Y^1 可包括与包含选自羰基、羧基、羰基亚胺基、氧基、硫基或 $-\text{NR}^4-$ 的基团的亚芳基相连的第一亚烷基。所述第一亚烷基还可与第二亚烷基相连或与包括选自羰基、羧基、羰基亚胺基、氧基、硫基或 $-\text{NR}^4-$ 的基团的第一杂亚烷基相连。附加的亚烷基或杂亚烷基可以与第二亚烷基相连或包括选自羰基、羧基、羰基亚胺基、氧基、硫基或 $-\text{NR}^4-$ 的基团的第一杂亚烷基相连。在一些实施例中，所述基团 Y 或 Y^1 包括通过如以下化学式所示的羧基或羰基亚胺基与亚芳基相连的亚烷基：

[0096]



或

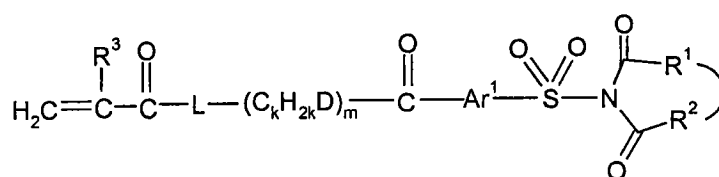


[0097] 其中 n 是 1 至 30 的整数；并且 Ar^1 是亚芳基。示例的化合物包括其中 n 是不大于

24, 不大于 20, 不大于 10, 不大于 8, 不大于 6, 或不大于 4 的整数, 并且 Ar^1 是亚苯基的那些化合物。所述基团 R^1 、 R^2 、 R^3 和 L 的定义与上文用于化学式 I 的定义相同。所述胺捕获单体可以是未被或者被卤素, 烷基, 烷氧基或者它们的组合取代的。

[0098] 在另一个实施例中, 基团 Y 或 Y^1 可以包括与包含选自羰基、羧基、羰基亚胺基、氧基、硫基或 $-\text{NR}^4-$ 的基团的亚芳基相连的第一杂亚烷基。所述第一杂亚烷基还可与第二杂亚烷基相连或与包含选自羰基、羧基、羰基亚胺基、氧基、硫基或 $-\text{NR}^4-$ 的基团的第一亚烷基相连。附加的亚烷基或杂亚烷基可以与第二杂亚烷基相连或与包含选自羰基、羧基、羰基亚胺基、氧基、硫基或 $-\text{NR}^4-$ 的基团的第一亚烷基相连。在一些实例中, Y 或 Y^1 包括通过如下列化学式所示的羧基连接到亚芳基上的杂亚烷基:

[0099]

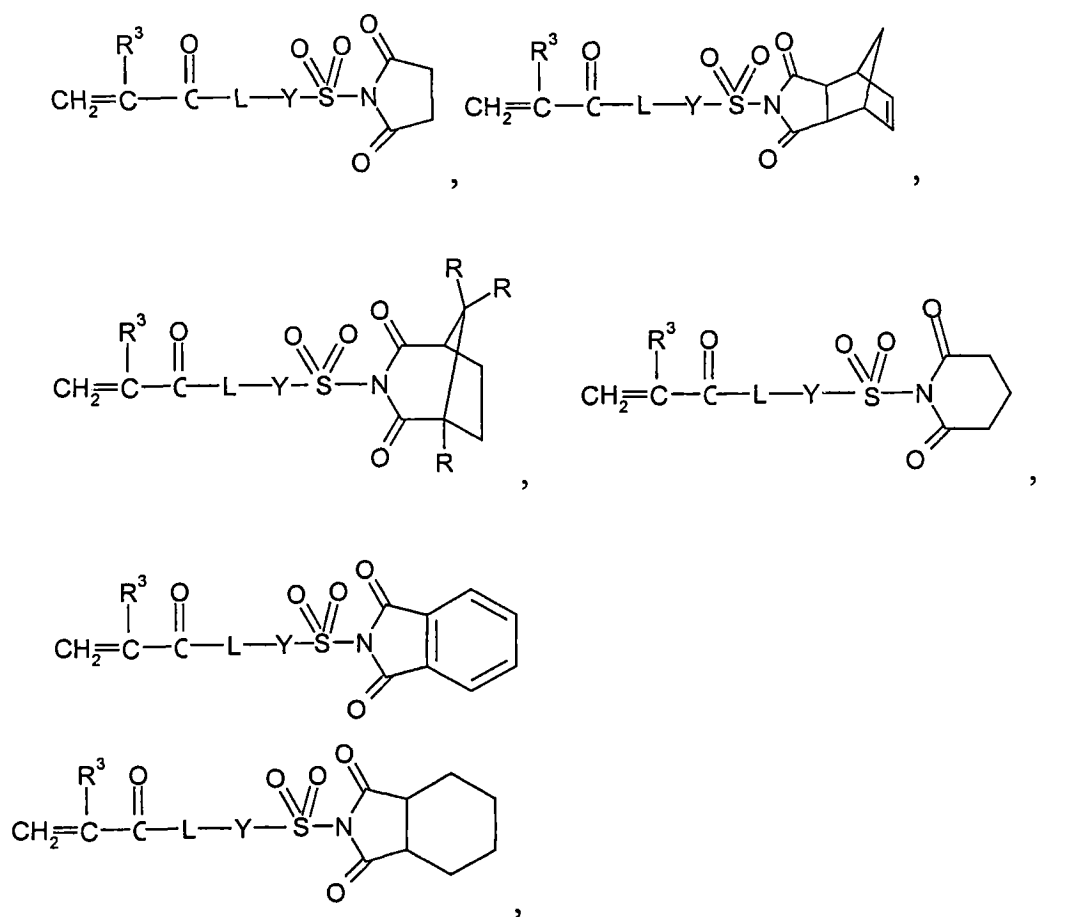


[0100] 其中 m 是 1 至 15 的整数; k 是 2 至 4 的整数; D 是氧、硫基或 $-\text{NH}-$; 且 Ar^1 是亚芳基。所述化合物可以是未被或者被卤素, 烷基, 烷氧基或者它们的组合取代的。在具有此化学式结构的一些化合物中, m 为不大于 12, 不大于 10, 不大于 8, 不大于 6, 或不大于 4 的整数。示例的化合物包括其中 D 是氧; k 等于 2; 且 Ar^1 是亚苯基的那些化合物。所述基团 L 、 R^1 、 R^2 和 R^3 的定义与上文用于化学式 I 的定义相同。所述化合物可以是未被或者被卤素, 烷基, 烷氧基或者它们的组合取代的。

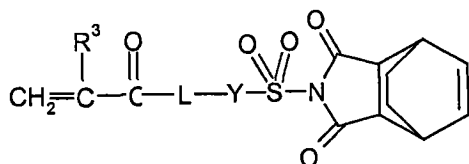
[0101] 在一些实施例中, Y 不包括亚芳基。例如, Y 可以是亚烷基。在又一个示例中, 第一亚烷基可以与第二亚烷基相连, 或通过选自羰基、羰基亚胺基、羧基、氧基、硫基或 $-\text{NR}^4-$ 的基团与第一杂亚烷基相连。附加的亚烷基或杂亚烷基可以与所述第二亚烷基相连或通过选自羰基、羰基亚胺基、羧基、氧基、硫基或 $-\text{NR}^4-$ 的基团与所述第一杂亚烷基相连。在另一个示例中, Y 可以是杂亚烷基。在又一个示例中, 第一杂亚烷基可以与第二杂亚烷基相连, 或通过选自羰基、羰基亚胺基、羧基、氧基、硫基或 $-\text{NR}^4-$ 的基团与第一亚烷基相连。附加的亚烷基或杂亚烷基可以与所述第二杂亚烷基相连, 或通过选自羰基、羰基亚胺基、羧基、氧基、硫基或 $-\text{NR}^4-$ 的基团与所述第一亚烷基相连。

[0102] 在化学式 I 中, R^1 和 R^2 和它们连接其上的二羧酰亚胺基一起形成四元至八元杂环或杂二环基团, 所述杂环或杂二环基团可与可选的芳族基团、可选的饱和或不饱和环基、或可选的饱和或不饱和二环基稠合。示例的结构包括, 但不限于, 下列结构:

[0103]



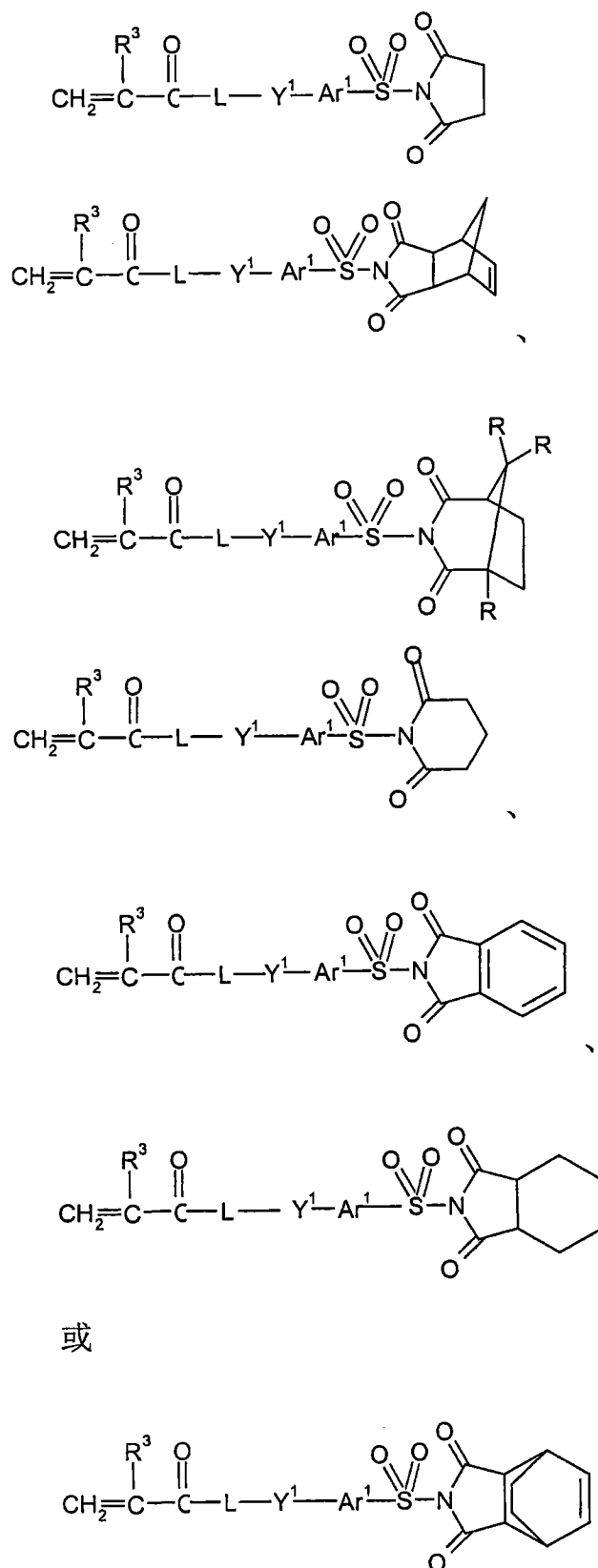
或



[0104] 其中 R 是烷基并且所述基团 R^3 、L 和 Y 的定义与上文用于化学式 I 的定义相同。所述胺捕获单体可以是未被或者被卤素, 烷基, 烷氧基或者它们的组合取代的。

[0105] 化学式 I 的胺捕获单体往往包括键合到如上文化学式 I(c) 所示的磺酰基上的亚芳基。也就是说, 所述化合物可以是下列化学式的:

[0106]



或

[0107] 其中 R 是烷基; Ar¹ 是亚芳基; 且 Y¹ 选自单键、亚烷基、杂亚烷基、羰基、羧基、羧基亚胺基、氧基、硫基、-NR⁴- 或它们的组合。

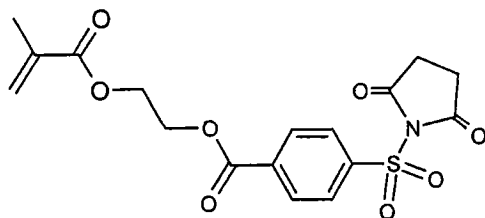
[0108] 所述基团 Y^1-Ar^1 等于化学式 I 的基团 Y。所述基团 L、 R^3 和 R^4 与上文有关化学式 I 的描述相同。在一些示例的胺捕获单体中,所述基团 Ar^1 是亚苯基。所述化合物可以是未被或者被卤素,烷基,烷氧基或者它们的组合取代的。

[0109] 有若干因素可影响具体应用中基团 Y 的选择。这些因素包括,例如,胺捕获单体合成的难易性、胺捕获单体与交联单体的相容性或反应性、以及胺捕获基团与含胺材料的反应性或选择性。例如,基团 Y 的大小和极性可影响所述胺捕获基团与所述含胺材料的反应性。也就是说,通过改变基团 Y 的长度和组成可改变胺捕获基团的反应性。此外,所述包含二羧酰亚胺基的环的大小和性质可影响表面浓度和与含胺材料的反应性。如果需要,可在胺捕获单体中选择不同的基团,获得在环境条件下为液态的单体。液态单体趋于用在环境可接受的无溶剂涂层组合物中。

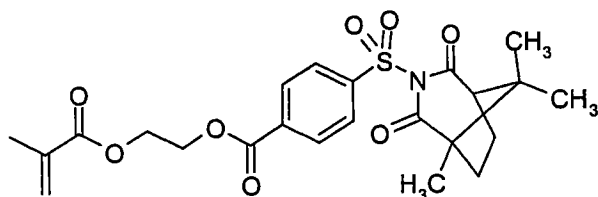
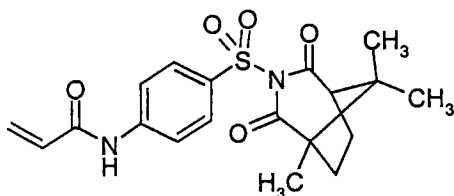
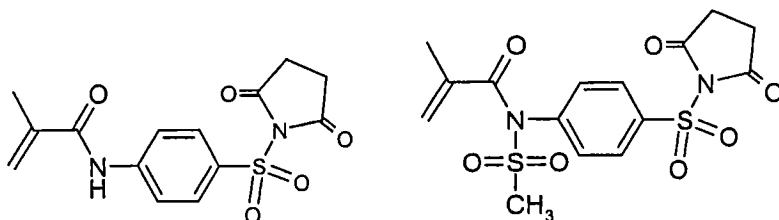
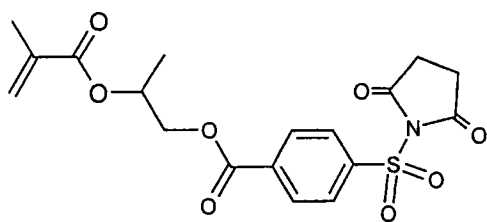
[0110] 所述反应混合物通常在聚合之前经由溶液涂布并干燥(例如,近似 100% 固体)。胺捕获单体在溶剂中的溶解度以及与交联单体的可混合性是获得适宜涂层的重要变量。可通过选择基团 Y 的方法控制这些因素。杂亚烷基趋于改善在极性溶剂和单体中的溶解度;亚烷基趋于改善在非极性溶剂和单体中的溶解度。

[0111] 根据化学式 I 的一些具体胺捕获单体包括,但不限于,

[0112]



[0113]

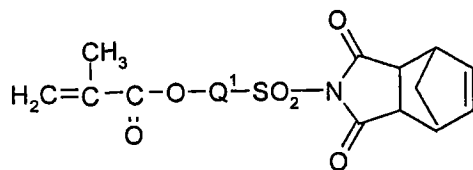


或

[0114] 这些单体可以是未被或者被卤素, 烷基, 烷氧基或者它们的组合取代的。

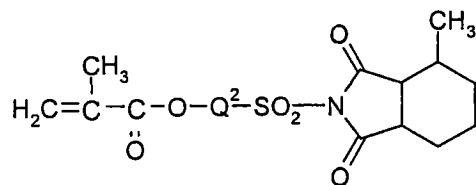
[0115] 其它示例的胺捕获单体包括

[0116]



[0117] 和

[0118]



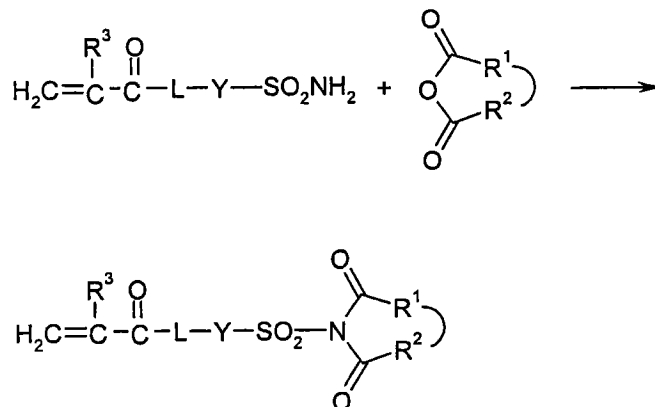
[0119] 其中 Q^1 等于 $-(CH_2)_3-$ 并且 Q^2 于 $-(CH_2)_2-$ 。这些单体还描述于日本专利申请 JP 9-54463。

[0120] 所述胺捕获单体包含两个活性官能团: 包含所述 N-磺酰基二羧酰亚胺基的胺活性基团和可经历自由基聚合反应的 (甲基) 丙烯酰基团。合成策略必须产生这两种活性官能团, 但是必须容忍它们不同的反应性。可制备化学式 I 的胺捕获单体, 例如, 通过具有含

氨基团的第一化合物与包括羧酸酐的第二化合物反应。更具体地讲,所述第一化合物的含氨基团包括直接键合到磺酰基上并且键合两个氢原子的氮原子。所述第一化合物还可包括所述(甲基)丙烯酰基团。所述反应示于反应方案 A 中。

[0121] 反应方案 A

[0122]



[0123] 其中 L、Y、 R^1 、 R^2 和 R^3 的定义与上文用于化学式 I 的定义相同。

[0124] 以反应混合物的单体重量为基准,所述反应混合物通常包含 0.1% 至 90% 重量的具有化学式 I 的胺捕获单体。如果反应混合物中包含的胺捕获单体小于 0.1% 重量,则所得交联聚合材料中可能没有足量的胺捕获侧基可用于和含胺材料反应。然而,如果胺捕获单体量大于 90% 重量,由于反应混合物中的交联单体含量低,所述交联聚合物就可能不是耐机械作用的或尺度稳定的。

[0125] 所述反应混合物通常包含至少 0.1% 重量,至少 0.5% 重量,至少 1% 重量,至少 2% 重量,至少 5% 重量,或至少 10% 重量的具有化学式 I 的胺捕获单体。所述反应混合物通常包含最多 90% 重量,最多 80% 重量,最多 70% 重量,最多 60% 重量,最多 50% 重量,最多 40% 重量,最多 30% 重量,或最多 20% 重量的胺捕获单体。例如,所述反应混合物可包含 0.2% 至 90% 重量,0.5% 至 90% 重量,1% 至 90% 重量,2% 至 80% 重量,2% 至 60% 重量,2% 至 40% 重量,2% 至 20% 重量,或 2% 至 10% 重量的胺捕获单体。

[0126] 除了具有化学式 I 的单体以外,所述反应混合物还包含含有至少两个(甲基)丙烯酰基团的交联单体。适宜的交联单体包括二(甲基)丙烯酸酯、三(甲基)丙烯酸酯、四(甲基)丙烯酸酯、五(甲基)丙烯酸酯;和类似物质。例如,通过使(甲基)丙烯酸与链烷二醇、链烷三醇、链烷四醇、或链烷五醇反应的方法可生成这些(甲基)丙烯酸酯。

[0127] 示例的交联单体包括二(甲基)丙烯酸-1,2-乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸-1,12-十二烷二醇酯、二(甲基)丙烯酸-1,4-丁二醇酯、二(甲基)丙烯酸-1,6-己二醇酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(例如,可以商品名 TMPTA-N 商购获得于 Surface Specialties, Smyrna, GA, 以及可以商品名 SR-351 得自 Sartomer, Exton, PA)、季戊四醇三丙烯酸酯(例如,可以商品名 SR-444 从 Sartomer 商购获得)、三(2-羟乙基异氰尿酸酯)三丙烯酸酯(以商品名 SR-368 从 Sartomer 商购获得)、季戊四醇三丙烯酸酯与季戊四醇四丙烯酸酯的混合物(例如,以商品名 PETIA(具有大约 1:1 的四丙烯酸酯与三丙烯酸酯的比率)和以商品名 PETA-K(具有大约 3:1 的四丙烯酸酯与三丙烯酸酯的比率)商购获得于 SurfaceSpecialties)、季戊四醇四丙烯酸酯(例如,以商品名 SR-295 从 Sartomer 商购获

得)、二-三羟甲基丙烷四丙烯酸酯(例如,以商品名 SR-355 从 Sartomer 商购获得)、乙氧基化的季戊四醇四丙烯酸酯(例如,以商品名 SR-494 从 Sartomer 商购获得)、以及季戊四醇五丙烯酸酯(例如,以商品名 SR-399 从 Sartomer 商购获得的)。可使用交联单体的混合物。

[0128] 以反应混合物中的单体重量为基准,所述反应混合物可包含 10% 至 99.9% 重量的交联单体。如果反应混合物中所含的交联单体小于此量,所得交联聚合材料就可能不是耐机械作用的或尺度稳定的。另一方面,如果使用更大量的交联单体,交联聚合材料中的胺捕获侧基就太少,以致无法有效地与含胺材料反应。

[0129] 交联单体的量可为至少 10% 重量,至少 15% 重量,至少 20% 重量,至少 30% 重量,至少 40% 重量,至少 50% 重量,至少 60% 重量,至少 70% 重量,至少 80% 重量,或至少 90% 重量。例如,交联单体的量可在 10% 至 99% 重量,20% 至 90% 重量,30% 至 90% 重量,30% 至 80% 重量,30% 至 70% 重量,或 30% 至 60% 重量范围内。

[0130] 所述反应混合物中可包含其它可选的诸如(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酰胺之类的稀释剂单体。适宜的稀释剂单体包括不具有胺捕获基团并且仅具有一个(甲基)丙烯酰基团的单体。以反应混合物中的单体重量为基准,所述反应混合物可包含最多 20% 重量的稀释剂单体。如果反应混合物中所含的稀释剂单体大于约 20% 重量,交联聚合材料就可能不是足够耐机械作用的或尺度稳定的,或者胺捕获侧基数不足以有效地与含胺化合物反应。在一些反应混合物中,不含稀释剂单体。稀释剂单体的量通常在 0 至 20% 重量,0 至 15% 重量,0 至 10% 重量,或 0 至 5% 重量的范围内。

[0131] 一些示例性(甲基)丙烯酸酯稀释剂单体是诸如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸 3,3,5-三甲基环己酯、(甲基)丙烯酸 2-甲基丁酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸 4-甲基-2-戊酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸正癸酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸异十三烷酯和(甲基)丙烯酸山萘酯之类的(甲基)丙烯酸烷酯。

[0132] 其它示例性的(甲基)丙烯酸酯稀释剂单体是诸如(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸硬脂基酯和(甲基)丙烯酸苄酯(甲基)之类的丙烯酸芳酯。其它示例性的(甲基)丙烯酸酯稀释剂单体还有诸如(甲基)丙烯酸-2-羟乙酯和(甲基)丙烯酸-3-羟丙酯、(甲基)丙烯酸-4-羟丁酯、(甲基)丙烯酸甘油酯,和类似物质的(甲基)丙烯酸羟烷酯。其它示例性的(甲基)丙烯酸酯稀释剂单体是诸如(甲基)丙烯酸-2-乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸-2-甲氧基乙酯、聚(甲基)丙烯酸乙二醇酯;和类似物质的含醚的(甲基)丙烯酸酯。所述稀释剂单体可以是诸如 N,N-二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯,N,N-二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酸酯、卤化 2-三甲基铵甲基(甲基)丙烯酸酯,和类似物质的含氮的(甲基)丙烯酸酯。所述稀释剂单体还可以是(甲基)丙烯酰胺、N,N-二烷基(甲基)丙烯酰胺,和类似物质。

[0133] 一些反应混合物包含溶剂。适宜的溶剂包括,但不限于,水、乙腈、四氢呋喃、乙酸乙酯、甲苯、丙酮、甲基乙基酮、异丙醇、N-甲基吡咯烷酮、氯化物和氟化烃、氟化醚、或它们的组合。其它反应混合物可以是无溶剂的。示例性的无溶剂反应混合物包括其中胺捕获单体

为液体的那些物质,或其中反应混合物为除去溶剂的涂层组合物的那些物质。

[0134] 可以制备包含反应混合物反应产物的交联聚合材料,如上文所述,反应混合物包含 (a) 具有化学式 I 的胺捕获单体,和 (b) 交联单体。通常使用自由基聚合方法聚合形成这些反应混合物。通常所述反应混合物包含引发剂。所述引发剂可以是热引发剂、光引发剂或二者。以所述反应混合物中单体的重量为基准,所述引发剂使用浓度通常为 0.1% 至 5% 重量,0.1% 至 3% 重量,0.1% 至 2% 重量,或 0.1% 至 1% 重量。

[0135] 当将热引发剂加入反应混合物时,可在室温(即 20 至 25 摄氏度)或高温下,形成所述交联聚合物。聚合反应所需的温度通常取决于所用的具体热引发剂。热引发剂的实例包括有机过氧化物或偶氮化合物。

[0136] 当将光引发剂加入反应混合物时,可以通过施加光化学辐射,直至组合物胶凝或硬化的方法形成交联聚合材料。适宜的光化学辐射包括红外光区域、可见光区域、紫外光区域内的电磁辐射、或它们的组合。

[0137] 适用于紫外光区域的光引发剂的实例包括,但不限于,安息香、安息香烷基醚(例如,安息香甲基醚,和取代的安息香烷基醚,如二甲氧基安息香甲基醚)、苯酮(例如,诸如 2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮之类取代的苯乙酮,和诸如 2-甲基-2-羟基苯丙酮之类取代的 α -酮醇)、氧基磷、聚合物光引发剂,和类似物质。

[0138] 市售光引发剂包括,但不限于 2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙-1-酮(例如,可以商品名 DAROCUR 1173 得自 Ciba Specialty Chemicals)、2,4,6-三甲基苯甲酰-二苯基-氧基磷与 2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙-1-酮的混合物(例如,可以商品名 DAROCUR 4265 得自 Ciba Specialty Chemicals)、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙-1-酮(例如,可以商品名 IRGACURE 651 得自 Ciba Specialty Chemicals)、二(2,6-二甲氧基苯甲酰)-2,4,4-三甲基戊基氧基磷与 1-羟基环己基苯基酮的混合物(例如,可以商品名 IRGACURE 1800 得自 Ciba Specialty Chemicals)、二(2,6-二甲氧基苯甲酰)-2,4,4-三甲基戊基氧基磷(例如,可以商品名 IRGACURE 1700 得自 Ciba Specialty Chemicals)、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉丙-1-酮(例如,可以商品名 IRGACURE 907 得自 Ciba Specialty Chemicals)、1-羟基环己基苯基酮(例如,可以商品名 IRGACURE 184 得自 Ciba Specialty Chemicals)、2-苄基-2-(二甲基氨基)-1-[4-(4-吗啉基)苯基]-1-丁酮(例如,以商品名 IRGACURE 369 得自 Ciba Specialty Chemicals)、二(2,4,6-三甲基苯甲酰)-苯基氧基磷(例如,可以商品名 IRGACURE 819 得自 Ciba Specialty Chemicals)、2,4,6-三甲基苯甲酰二苯基亚膦酸乙酯(例如,以商品名 LUCIRIN TPO-L 得自 BASF, Charlotte, NC)、以及 2,4,6-三甲基苯甲酰二苯基氧基磷(例如,以商品名 LUCIRIN TPO 得自 BASF, Charlotte, NC)。

[0139] 适用于可见光区域的光引发剂通常包含电子供体,和诸如碘鎓盐之类的电子受体,和诸如 α -二酮之类的可见光敏化合物。上述的光引发剂进一步描述见,例如,美国专利公布 2005/0113477 A1(Oxman 等人)和 2005/0070627 A1(Falsafi 等人)和美国专利 6,765,036 B2(Dede 等人)。

[0140] 可制备一种包含基底和设置在所述基底表面上的交联聚合材料的制品。通常在用反应混合物涂布基底表面后形成所述交联聚合材料,所述反应混合物包含 (a) 具有化学式 I 的含胺单体,和 (b) 具有至少两个(甲基)丙烯酰基的交联单体。

[0141] 所述基底可具有任何可用形式,其中包括,但不限于,薄膜、薄片、隔膜、滤片、非织造或织造纤维、中空或实心小珠、瓶子、板块、管子、棒子、导管或晶片。所述基底可以是多孔的或无孔的、刚性的或柔性的、透明的或不透明的、无色的或着色的、以及反光的或不反光的。所述基底可具有平坦或相对平坦的表面,或者可具有诸如凹陷、凹坑、凹槽、隆起,或者类似的纹理表面。所述基底可具有单层或多层材料适宜的基底材料包括,例如,聚合材料、玻璃、陶瓷、金属、金属氧化物、水合金属氧化物、或它们的组合。

[0142] 适宜的聚合物基底材料包括,但不限于,聚烯烃(例如,聚乙烯和聚丙烯)、聚苯乙烯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯腈、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇、聚氯乙烯、聚氧甲烯、聚碳酸酯、聚酰胺、聚酰亚胺、聚氨酯、酚醛塑料、聚胺、氨基-环氧树脂、聚酯、硅氧烷、基于纤维素的聚合物、多糖、或它们的组合。

[0143] 适宜的玻璃和陶器基底材料可包括,例如,硅、铝、铅、硼、磷、锆、镁、钙、砷、镓、钛、铜、或它们的组合。玻璃通常包含多种类别的含硅酸盐材料。

[0144] 在一些实施例中,所述基底包括如美国专利 6,696,157 B1(David 等人)公开的金刚石状的玻璃层。金刚石状玻璃为非晶态材料,其中包含碳、硅以及一种或多种选自氢、氧、氟、硫、钛或铜的元素。一些金刚石状玻璃材料可通过等离子工艺利用四甲基硅烷前体生成。可生产疏水材料,在氧等离子体中进一步处理所述疏水材料,调节表面硅烷醇浓度。

[0145] 适用于基底的金属、金属氧基物或水合金属氧化物可包含,例如,金、银、铂、钯、铝、铜、铬、铁、钴、镍、锌、和类似材料。含金属的材料可以是诸如不锈钢、氧化铟锡,和类似材料的合金。在一些实施例中,含金属的材料为多层基底的顶层。例如,所述基底可具有聚合物第二层和含金属的第一层。在一个实例中,第二层为聚合物薄膜,并且第一层为金薄膜。在其它实例中,多层基底包括涂布含钛层,接着涂布含金层的聚合物薄膜。也就是说,钛层可用作将金层粘结到聚合物薄膜上的粘结层或底层。在其它多层基底的实例中,利用一层铬,接着利用一层金覆盖硅支承层。铬层可改善金层对硅层的附着性。

[0146] 通过提供基底,将反应混合物设置在所述基底表面上并固化所述反应混合物,形成交联聚合材料的方法制备制品。如上所述,所述反应混合物包含(a)具有化学式 I 的胺捕获单体,和(b)交联单体。可通过,例如,施加热量(即,使用热引发剂)或施加光化学辐射(即,使用光引发剂)的方法固化所述反应混合物。

[0147] 所述反应混合物通常可以润湿基底表面并且所得交联聚合物粘附在所述基底表面上。所述交联聚合物通常实现粘附,而所述聚合物的活性基团和所述基底表面上的互补基团之间不形成共价键。更确切地说,所述聚合物通过与基底表面缺陷的联锁实现粘附。

[0148] 在一些制品中,所述交联聚合材料在基底上形成图案。可形成任何适宜的交联聚合材料图案。例如,所述图案可以为文字、图样、影像,或者类似形式。所述图案可以为,例如,点、正方形、矩形、圆、细纹或波纹(例如,方波、正弦波和锯齿状波)形式。

[0149] 一种图案化的交联聚合物层形成方法包括通过丝网印刷、喷射印刷(例如,喷雾器喷射、阀门喷射或喷墨印刷),和类似的方法将反应混合物图案设置在基底表面上。可用于喷射印刷的装置描述见,例如,美国专利 6,513,897(Tokie)和美国专利公布 2002/0128340(Young 等人)。在将图案施加在基底表面上后,可固化所述反应混合物。例如,如果反应混合物包含热引发剂,就可利用施加热量的方法固化反应混合物,或者如果反应混合物包含光引发剂,就可利用施加光化学辐射的方法固化反应混合物。

[0150] 另一种成图案的交联聚合物层形成方法包括：在基底上形成反应混合物层，固化第一部分的反应混合物，在基底上形成交联聚合材料图案，以及除去未被固化的第二部分反应混合物。可以使用任何适宜的诸如，例如，刷涂、喷涂、凹板印刷涂布、转移辊涂、刮涂、淋幕式涂布、漆包线式涂布和刮粉刀涂布之类的技术制备基底反应混合物层。

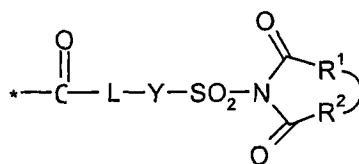
[0151] 一种使一部分反应混合物聚合的方法涉及在反应混合物中使用光引发剂以及使用遮光物。所述遮光物包含开口图案，并且可位于反应混合物层与光化学辐射源之间。光化学辐射可通过遮光物的开口。在曝露于光化学辐射时，与遮光物开口对应的第一部分反应混合物可聚合，而被遮光物阻隔光化学辐射的第二部分反应混合物层保持未固化或未反应。也就是说，未固化的反应混合物是未胶凝或硬化形成交联聚合材料的单体组合物。可以使用适用于具有化学式 I 的单体、交联单体和任何可选稀释剂单体的溶剂除去未固化的反应混合物。由于广泛的交联，所述溶剂通常不溶解固化的交联聚合材料。因此，可除去未固化的反应混合物，在基底表面留下交联聚合材料图案。

[0152] 适用于除去未反应的反应混合物的溶剂包括，但不限于，水、乙腈、四氢呋喃、乙酸乙酯、甲苯、丙酮、甲基乙基酮、异丙醇、N-甲基吡咯烷酮、氯化物和氟化烃、氟化醚、或它们的组合。所述交联聚合材料通常不溶于这些溶剂。在用于本文时，不溶解的聚合物是室温下在诸如，例如，水、乙腈、四氢呋喃、乙酸乙酯、甲苯、丙酮、甲基乙基酮、异丙醇、N-甲基吡咯烷酮、氯化物和氟化烃、氟化醚、或它们的组合溶剂之类的溶剂中的溶解度小于 0.01% 重量的那些聚合物。

[0153] 适用于此成图案方法的遮光物包括聚合材料（例如，诸如聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚萘二甲酸乙二醇酯之类的聚酯、聚酰亚胺、聚碳酸酯或聚苯乙烯）、金属箔材料（例如，不锈钢、其它钢材、铝或铜）、纸、机织物或非织造材料、或它们的组合。聚合物遮光物以及这些遮光物的开口的进一步描述见美国专利 6,897,164 B2 (Baude 等人)。遮光物开口可以是任何适宜尺寸的。

[0154] 所述交联聚合材料具有胺捕获侧基。因此，基底表面具有交联聚合材料层或图案的制品可包括能够与含胺材料反应的胺捕获基团。聚合材料的胺捕获侧基具有连接到交联聚合材料主链上的化学式 II 结构

[0155]



II

[0156] 连接到所述交联聚合物主链的主链上。所述基团 L、Y、R¹ 和 R² 描述见上文有关化学式 I 的描述。化学式 II 中星号 (*) 表示胺捕获侧基与交联聚合材料主链相连接的位置。所述胺捕获侧基包括 N-磺酰基二羧酰亚胺基。

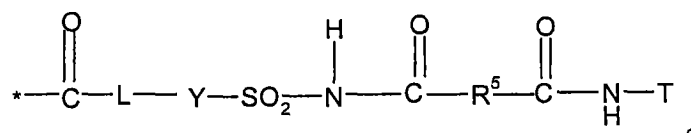
[0157] 与已知与含胺材料反应的基团 N-羟基琥珀酰亚胺的衍生物相比，具有化学式 II 的侧基通常具有改善的水解稳定性。由于具有化学式 II 的侧基具有改善的水解稳定性，交联聚合材料和包含所述交联聚合材料的制品通常可用于水性体系。

[0158] 胺捕获基团可与含胺材料反应，致使固定含胺材料。一种固定含胺材料的方法包

括提供基底并且将反应混合物设置在基底表面上。所述反应混合物包含 (a) 具有化学式 I 的单体, 和 (b) 包含至少两个 (甲基) 丙烯酰基的交联单体。所述方法还包括固化所述反应混合物, 形成具有胺捕获侧基的交联聚合材料, 和使含胺材料与交联聚合材料的胺捕获侧基反应。在该方法中, 在所述胺捕获侧基上的 N- 磺酰基二羧酰亚胺基可与含胺材料反应。在一些实施例中, 所述含胺材料是诸如, 例如, 氨基酸、肽、DNA、RNA、蛋白质、酶、细胞器、细胞、组织、免疫球蛋白、或它们的片段之类的生物分子。在其它实施例中, 所述含胺材料是非生物的胺, 诸如含胺的分析物。

[0159] 所述含胺材料可通过与所述 N- 磺酰基二羧酰亚胺基的开环反应与所述胺捕获侧基反应。所述含胺材料可具有伯胺基或仲胺基。例如, 所述含胺材料可以是化学式为 H_2N-T 的含伯胺生物材料, 其中 T 为含伯胺生物材料的残基 (即, 基团 T 等于化学式为 H_2N-T 的含伯胺生物材料减去 $-NH_2$ 基团)。基团 T 通常具有与 $-NH_2$ 基团直接连接的亚烷基。含伯胺生物材料与具有化学式 II 结构侧基的交联聚合材料反应, 生成具有化学式 III 的反应性侧基的交联聚合材料:

[0160]



III

[0161] 对应于化学式 I 和 II 的组合基团 R^1 和 R^2 的基团 R^5 是具有 1 至 5 个碳原子的亚烷基、芳族基团、饱和或不饱和环基、饱和或不饱和二环基或它们的组合。所述基团 L、Y 和 * 的定义与上文用于化学式 I 和 II 的定义相同。例如, 可以使用质谱分析、接触角测量、红外光谱以及椭圆光度法测定固定的胺的存在。此外, 如果含胺材料为生物活性材料, 就可使用多种免疫测定和光学显微技术。

[0162] 含胺材料与化学式 II 的胺捕获侧基的 N- 磺酰基二羧酰亚胺基的反应速率通常快于所述 N- 磺酰基二羧酰亚胺基的水解速率。也就是说, 以比水解反应快的速率发生含胺材料固定。由于形成了共价羰基亚胺键, 因此一旦含胺材料固定于交联聚合材料侧基, 就不易置换它。

[0163] 固定的生物含胺材料可用于疾病或遗传缺陷的医学诊断。固定的含胺材料还可用于生物分离或用于检测各种生物分子的存在。另外, 固定的含胺材料可用于生物反应器或用作制备其它材料的生物催化剂。具有 N- 磺酰胺基羰基的侧基还可用于检测不是生物材料的含胺的分析物。所述含胺的分析物可具有伯胺基团、仲胺基团、或它们的组合。

[0164] 其它材料可进一步与固定的含胺材料键合。这种进一步键合的材料可在固定含胺材料之前与含胺材料相连, 或可在固定含胺材料之后与含胺材料键合。所述含胺材料和进一步键合的材料可以是互补 RNA 片段、互补 DNA 片段、抗原-抗体组合、免疫球蛋白-细菌组合, 或者类似的物质。

[0165] 在与交联聚合材料侧基连接后, 生物含胺材料常常可保留活性 (即具有化学式 III 的侧基可包含生物活性含胺材料)。例如, 固定的抗体可随后与抗原键合, 或固定的抗原可随后与抗体键合。同样地, 具有可与细菌键合部分的固定的含胺生物材料可随后与细菌键合 (例如, 固定的免疫球蛋白可随后与诸如金黄色葡萄球菌之类的细菌键合)。

[0166] 具有化学式 II 和化学式 III 的侧基与交联聚合材料主链相连。经由 (甲基) 丙烯酰基的自由基聚合反应形成所述交联聚合材料。通过与具有至少两个伯胺基、仲胺基或它们组合的含伯胺材料反应,可进一步交联具有化学式 II 结构侧基的交联聚合材料。也就是说,具有多于一个伯胺或仲胺基团的含胺材料可与多于一个的化学式 II 的侧基反应。

[0167] 实例

[0168] 这些实例仅仅是说明性的,并且无意于限制所附权利要求书的范围。除非另外指明,否则实例和本说明书其余部分中所有份数、百分数、比率等均按重量计。除非另外指明,否则所用溶剂和其它试剂均得自 Sigma-Aldrich Chemical Company, Milwaukee, Wisconsin。

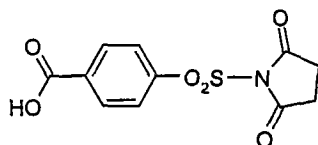
[0169] 缩写表

[0170]

缩写或商品名	描述
ACN	乙腈
DMF	二甲基甲酰胺
NMP	N- 甲基吡咯烷酮
THF	四氢呋喃
TMPTA	三羟甲基丙烷三丙烯酸酯
光引发剂	DAROCUR 1173 光固化剂 2- 羟基 -2- 甲基 -1- 苯基 -1- 丙酮,得自 Ciba ;Hawthorne, NJ
DI 水	去离子水
PEI	聚乙烯亚胺
IPA	异丙醇
TWEEN-25	聚氧乙烯山梨醇酐月桂酸酯,可得自 Sigma, St Louis, MO

[0171] 制备实例 1 :制备

[0172]

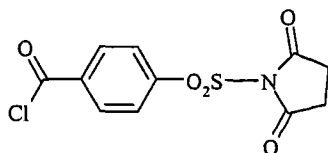


[0173] 在一个玻璃反应容器中,在氮气气氛中连续四小时搅拌 DMF (154 毫升)、4- 羧基苯磺酰胺 (30.0 克)、琥珀酸酐 (16.41 克) 和三乙胺 (33.19 克) 的混合物并加热至 50℃。将所述混合物冷却至室温,加入乙酸酐 (18.27 克) 并且在室温下追加搅拌所述混合物三小时。将所述混合物倾倒入 400 毫升搅拌的 1N 的 HCl 水溶液中。过滤,用去离子水洗涤并在

真空烘箱中干燥该混合物,获得所需产品。收率:36.94 克。

[0174] 制备实例 2:制备

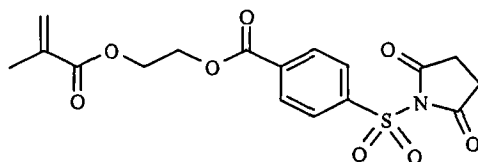
[0175]



[0176] 在包括制备实例 1 含羧基产品 (20.0 克) 和干燥乙腈 (85 克) 的搅拌混合物的玻璃反应容器中添加亚硫酸氯 (10.0 克) 和 DMF (1 滴)。搅拌并利用回流加热所得的混合物一小时,冷却至室温并在冰浴中进一步冷却所得的混合物,这导致形成固体沉淀。通过过滤收集,用冷乙腈和冷甲苯依次洗涤,并在真空烘箱中以 50℃ 彻夜干燥所述固体,提供所需的产品。收率:17.7 克。

[0177] 制备实例 3:制备

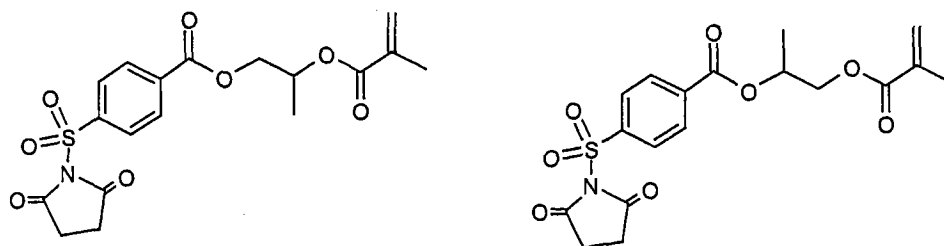
[0178]



[0179] 在玻璃反应容器中,合并 NMP (9.11 毫升)、2-甲基丙烯酸羟乙酯 (0.78 克) 的混合物和制备性实施例 2 所述碳酰氯产品样本 (1.50 克) 并在室温下搅拌过夜。将所述混合物倾倒入 0.1N HCl 中,并且通过过滤收集,用去离子水洗涤,并在真空烘箱中以 133.3Pa (1mmHg),室温彻夜干燥所得的固体,提供所需产品。收率:1.53 克。

[0180] 制备实例 4:制备下列混合物

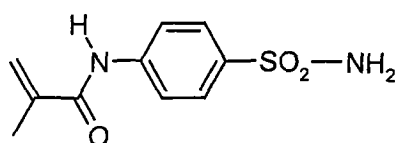
[0181]



[0182] 将制备实例 2 的所述酰基氯产品样本 (4.58 克) 的 ACN (6.6 克) 溶液置于氮气气氛的玻璃反应容器中,并用冰浴冷却。在该搅拌的溶液中添加丙烯酸-2-羟丙酯 (2.07 克) 和三乙胺 (1.69 克) 的 ACN (20.0 克) 溶液。彻夜搅拌混合物,并使其升至室温。将所述混合物倾倒入 0.1N HCl 水溶液中,并且通过过滤收集,用去离子水洗涤,并在真空烘箱中以 133.3Pa (1mmHg),室温彻夜干燥所得的固体,提供所需的产品。

[0183] 制备实例 5:制备

[0184]

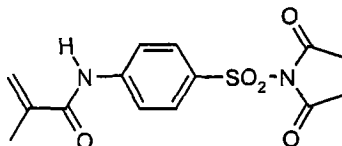


[0185] 在用冰浴冷却的玻璃反应容器中,将吡啶 (5.93 克) 添加至对氨基苯磺酰胺

(10.75 克) 的 THF (85.4 毫升) 溶液中。添加异丁烯酸酐 (10.10 克) 并彻夜搅拌所述混合物, 同时加热至室温。过滤所述反应混合物, 在真空烘箱中以 133.3Pa (1mm Hg), 室温彻夜干燥所得的固体, 提供所需的产品。收率: 8.4 克。

[0186] 制备实例 6: 制备

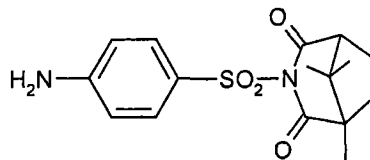
[0187]



[0188] 将制备实例 5 的产品样本 (6.00 克)、乙酸酐 (2.75 克) 和三乙胺 (3.34 克) 的含有痕量吩噻嗪的 ACN (40 毫升) 溶液置于配备回流冷凝器的玻璃反应容器中。使该混合物回流 6 小时, 冷却至室温, 加入琥珀酸酐 (3.25 克) 和三乙胺 (6.11 克) 并使所述混合物回流 1 小时。将所述混合物倾倒入 0.1N HCl 水溶液中, 并通过过滤收集, 用去离子水洗涤, 并在真空烘箱中以 133.3Pa (1mmHg), 室温彻夜干燥得的固体, 提供所需样品。收率: 5.9 克。

[0189] 制备实例 7: 制备

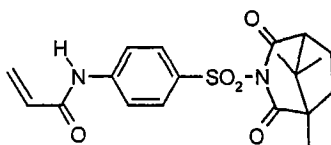
[0190]



[0191] 3-颈圆底烧瓶配备有回流冷凝管、温度计、压力均衡加料漏斗、磁力搅拌棒以及与氮气源连接的软管衔接子, 在所述 3-颈圆底烧瓶中加入位于矿物油中的 22.52 克 60% 重量的 NaH 分散体。用庚烷洗涤所述分散体三次, 其间搅拌所述混合物几分钟, 静置所述混合物, 然后使用吸移管移除上清液庚烷。将 NMP (32 克) 加入所述烧瓶, 并且搅拌混合物。通过加料漏斗将樟脑酸酐 (11.7 克)、对氨基苯磺酰胺 (10 克) 和 NMP (50 克) 的溶液缓慢加入所述烧瓶。然后在室温下搅拌所述混合物 24 小时。将所述混合物与 0.1N HCl 水溶液合并, 并且用乙酸乙酯提取该混合物。用 MgSO₄ 干燥所述提取物, 并且使用旋转蒸发器移除挥发性组分。将该中间产品与甲基磺酰氯 (6.98 克)、三乙胺 (13.51 克) 和 DMF (82.4 克) 合并于圆底烧瓶中。在 60°C 下磁力搅拌所述混合物 1 小时。将所述混合物倾倒入烧杯烧杯内的含水的 1N HCl 中, 并且通过过滤分离所得的固体。从甲醇中重结晶所述固体, 获得 3 克产品。

[0192] 制备实例 8: 制备

[0193]

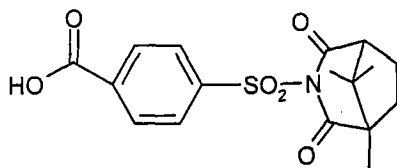


[0194] 将制备实例 7 的产物 (1.20 克) 和吡啶 (0.34 克) 的干燥 THF (4.3 克) 溶液缓慢添加至处于氮气气氛的玻璃反应容器中丙烯酰氯 (0.39 克) 的干燥 THF (2.0 克) 溶液中, 并用冰浴冷却。彻夜搅拌混合物, 并使其升至室温。使用旋转蒸发器移除部分溶剂。将所述混合物倾倒入 0.1N HCl 水溶液中, 并通过过滤收集, 用去离子水洗涤, 并在真空烘箱中

以 133.3Pa(1mmHg), 室温彻夜干燥所得的固体, 提供所需产品。收率: 0.80 克。

[0195] 制备实例 9: 制备

[0196]



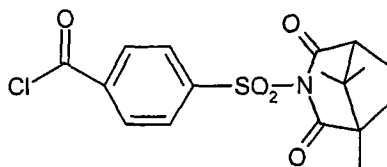
[0197] 3- 颈圆底烧瓶配备有回流冷凝管、温度计、压力均衡加料漏斗、磁力搅拌棒以及连接氮气源的软管衔接子的, 在所述 3- 颈圆底烧瓶中添加位于矿物油中的 16.22 克 60% 重量的 NaH 分散体。用庚烷洗涤所述分散体三次, 其间搅拌所述混合物几分钟, 静置所述混合物, 然后使用吸移管移除上清液庚烷。将 NMP (50 克) 加入所述烧瓶, 并且搅拌所述混合物。通过加料漏斗将樟脑酸酐 (14 克)、4- 甲酯基苯磺酰胺 (15 克) 和 NMP (61 克) 的溶液缓慢加入所述烧瓶。然后在室温下搅拌所述混合物约 1 小时, 接着将其倾倒入位于烧杯中的 0.1N HCl 水溶液。

[0198] 然后用乙酸乙酯提取,用硫酸镁干燥该混合物,并使用旋转蒸发器移除挥发性组分,获得固体中间产品。

[0199] 使该中间产品与 THF (111 克)、乙酸酐 (8.54 克) 和三乙胺 (23.3 克) 合并, 然后在 60°C 下搅拌 1 小时。然后, 将所述混合物倾倒入烧杯中的 1N HCl 水溶液并且用过滤分离所得的固体。使所述固体与甲醇合并, 并且将该混合物加热至沸腾, 冷却至室温, 过滤并用甲醇和乙醚依次洗涤所述混合物。在真空烘箱中以 67Pa (0.5mmHg), 室温彻夜干燥所述固体, 获得所述产品。

[0200] 制备实例 10: 制备

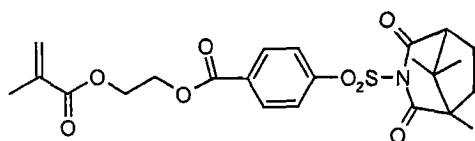
[0201]



[0202] 3- 颈圆底烧瓶配备有磁力搅拌棒、回流冷凝器、数字温度探针、橡胶隔片以及连接氮气管的软管衔接子,在所述 3- 颈圆底烧瓶中添加制备实例 9 的羧酸产品和乙腈 (20 克) 的混合物。将所述烧瓶置于冰浴中,并且通过注射器缓慢加入得自 Fluka Holding AG, Buchs, Switzerland 的光气 (15.57 克) 20% 重量的甲苯溶液。然后将所述混合物加热至室温,然后回流加热。定期地,使用润湿的 pH 试纸测试反应混合物上方气体中氯化氢的存在。在以此方法不能检测到光气时,为所述烧瓶配备蒸馏头,并且蒸馏出少量的挥发性物质。然后过滤所述混合物,并且利用氮气流干燥固体,获得所述产品。

[0203] 制备实例 11: 制备

[0204]

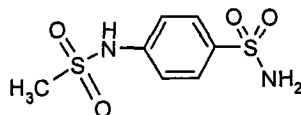


[0205] 在室温下在玻璃反应容器中彻夜搅拌 2-甲基丙烯酸羟乙酯 (0.68 克) 和制备实

例 10 的酰基氯产品样本 (1.68 克) 的 NMP (9.45 毫升) 溶液。将所述混合物倾倒入 0.1N HCl 水溶液并用乙酸乙酯提取。依次用去离子水和饱和 NaCl 水溶液洗涤, 并用 MgSO_4 干燥有机相。使用旋转蒸发器浓缩, 并在真空烘箱中以 67Pa (0.5mmHg), 室温彻夜干燥所述溶液, 获得所需产品。收率: 1.8 克。

[0206] 制备实例 12: 制备

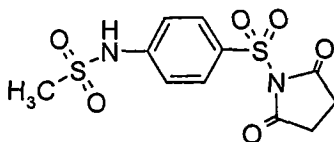
[0207]



[0208] 为 3-颈圆底烧瓶配备回流冷凝器、温度计、压力均衡加料漏斗、磁力搅拌棒, 以及连接氮气源的软管衔接子, 在所述 3-颈圆底烧瓶中添加对氨基苯磺酰胺 (20 克)、吡啶 (11.02 克) 和 THF (59 克)。通过加料漏斗将甲基磺酰氯 (14.63 克) 逐滴的加入该搅拌的混合物。在室温下彻夜搅拌后, 将所述反应混合物倾倒入水中, 并通过过滤分离所得的固体。在真空烘箱中以 67Pa (0.5mmHg), 室温彻夜干燥所述固体, 获得 26.3 克产品。

[0209] 制备实例 13: 制备

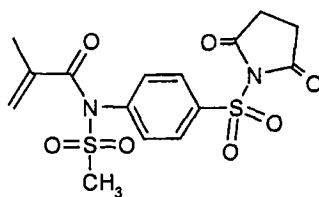
[0210]



[0211] 将制备实例 12 的产品样本 (10.75 克)、琥珀酸酐 (5.64 克) 和三乙胺 (5.21 克) 的 DMF (38.23 克) 溶液置于配备回流冷凝器的玻璃反应容器中。在油浴中持续 4 小时将该混合物加热至 50℃。将所述混合物冷却至室温, 添加乙酸酐 (4.60 克) 和三乙胺 (5.01 克) 并搅拌所述混合物。将所述混合物倾倒入水中, 并通过过滤收集, 用去离子水洗涤, 并在真空烘箱中以 133.3Pa (1mmHg), 室温彻夜干燥所得的固体, 提供所需产品。收率: 10.56 克。

[0212] 制备实例 14: 制备

[0213]



[0214] 在玻璃容器中, 将制备实例 13 的产品 (1.00 克) 溶解于 ACN (4.6 克) 和三乙胺 (0.33 克) 中。通过吸移管逐滴的将丙烯酰氯 (0.26 克) 加入该搅拌的溶液。在室温下搅拌 1 小时后, 将所述混合物倾倒入水中, 并通过过滤收集, 用去离子水洗涤, 并在真空烘箱中以 133.3Pa (1mmHg), 室温彻夜干燥所得的固体, 提供所需产品。

[0215] 制备 PEI 涂布载玻片基质

[0216] 将玻璃显微镜载片浸泡在 5 摩尔 NaOH 浴中两小时; 用 DI 水、乙醇和甲醇冲洗; 并在氮气流下干燥所述玻璃显微镜载片。将干净的载玻片保存在 80℃ 烘箱中, 直至需要时。

[0217] 按 2 列 4 行的矩阵排列八个载玻片。在矩阵中将载玻片固定在位, 方法是使用胶带固定每个载玻片背面中部。使用 12 号 Mayer 棒将 2% 重量的 PEI 的 IPA 溶液涂布在矩阵

上。在空气中干燥涂层。

[0218] 制备用 Cy5 标记的 IgG

[0219] 将三个 Cy5 染料 (3H- 吡啶鎓, 2-[5-[1-[6-[(2,5- 二氧 -1- 吡咯烷基) 氧代]-6- 氧己基]-1,3- 二氢 -3,3- 二甲基 -5- 磺基 -2H- 亚吡啶 -2- 基]-1,3- 戊二烯基]-1- 乙基 -3,3- 二甲基 -5- 磺基 -, 内盐 (9CI)) 小瓶中的内容物溶解在二甲基亚砜 (DMSO) 中, 至总体积为 100 微升。Cy5 染料小瓶得自 GE-Amersham Biosciences, Piscataway, NJ。将所得的染料溶液加入 1 毫升的 5 毫克 / 毫升小鼠 IgG 的 0.1M 碳酸钠溶液 (pH 9.0)。小鼠 IgG 得自 Sigma, St. Louis, MO。防止所得溶液曝露于光线, 并且在室温下和缓的摇晃 45 分钟。此溶液包含 Cy5- 标记的抗体和未反应的 Cy5。

[0220] 使用凝胶过滤色谱法使 Cy5- 标记的抗体 (Cy5-IgG) 与未反应的 Cy5 标记物分离。将包含 Cy5-IgG 和未反应 Cy5 的溶液加入 PD-10 柱, 用磷酸盐缓冲溶液 (PBS) 将所述 PD-10 柱平衡在 pH 7.4。PD-10 柱得自 GE-Amersham Biosciences, Piscataway, NJ。收集 Cy5-IgG 馏分, 方法是利用 pH 7.4 的 PBS 洗涤。通过测定 Cy5-IgG 馏分中 IgG 的浓度 (280nm) 和 Cy5 的浓度 (650nm) 的方法, 计算 Cy5/IgG 比率。依照 Cy5 和 IgG 制造商提供的产品说明书规定, 获得 IgG 和 Cy5 的消光系数值, 以及共价键合 Cy5 贡献的对 280nm 波长的吸光度。最终的 Cy5-IgG 溶液的 Cy5-IgG 浓度为 1.3 毫克 / 毫升和 Cy5/IgG 比率为 2.2。利用这一储备溶液, 制备测试溶液, 所述测试溶液包含位于 pH 9.6 的 10 毫摩尔碳酸盐缓冲剂中的 130、50、13 和 5 毫克 / 毫升 Cy5-IgG。使用可得自 Sigma, St Louis, MO 的碳酸钠 / 碳酸氢钠缓冲剂胶囊制备缓冲剂。)

[0221] 比较实例 C1

[0222] 制备光引发剂 (0.01 克) 和 TMPTA (0.6 克) 的 ACN (5 克) 溶液。以所述溶液的重量为基准, 此溶液包含 11% 重量的 TMPTA 和 0.18% 重量的光引发剂。使用 12 号 Mayer 棒将此溶液涂布到如上所述的 PEI 涂布载玻片矩阵上。在空气中干燥涂层。使所涂布的基质以 50 英尺 / 分钟 (15 米 / 分钟) 的速率两次通过固化装置。所述固化装置得自 Fusion Systems, Gaithersburg, MD, 并且配备有 F300 灯。用金属刮刀摩擦所得的固化涂层, 确保不会擦去所述涂层。

[0223] 将 5 微升按上文所述制备的 Cy5-IgG 测试溶液和不含 Cy5-IgG 的样本逐滴施加到涂层表面上, 并且使其静置 30 分钟。用 0.25% 重量的 TWEEN-25 DI 水溶液, 然后用 DI 水冲洗所述表面。在氮气下干燥所述载玻片, 并将它们置于荧光测读器中, 可以商品名 LS SERIESTECAN 从 Tecan Group LTD, Research Triangle Park, NC 市购所述荧光测读器。执行单扫描测定, 这时将焦点高度调节至 1002 微米, 将分辨率调节至 40 微米, 将过采样度调节至 3 微米, 将增益调节至 160, 并且将针孔聚焦深度调节至 ± 150 微米。使用以商品名 GenePixPro 市购自 Molecular Devices Corp, Sunnyvale, CA 的软件分析形式为 16 位像素 TIFF 文件的数据。数据示于表 1。

[0224] 实例 1

[0225] 用将得自制备实例 14 中的物质 (0.03 克)、光引发剂 (0.01 克) 和 TMPTA (0.56 克) 溶解在 ACN (5 克) 中的方法制备溶液。以所述溶液的重量为基准, 所得的溶液包含 0.5% 重量的制备实例 1 产物, 0.18% 重量的光引发剂, 和 10% 重量的 TMPTA。使用 12 号 Mayer 棒, 将此溶液涂布到如上所述的 PEI 涂布载玻片基质上。在空气中干燥所得的涂层。使所涂布

的基质以 50 英尺 / 分钟 (15 米 / 分钟) 的速率两次通过配备 F300 灯的 Fusion Systems 固化装置。用金属刮刀摩擦所得的固化涂层, 确保不会擦去所述涂层。

[0226] 将五微升 Cy5-IgG 测试溶液滴和不含 Cy5-IgG 的样本滴施加到涂层表面上, 并且使其静置 30 分钟。用 0.25% 重量的 TWEEN-25 的 DI 水溶液, 然后用 DI 水冲洗所述表面。在氮气下干燥所述载玻片, 并将它们置于荧光测读器中, 可以利用商品名 LS SERIES TECAN 从 Tecan Group LTD, Research Triangle Park, NC 市购所述荧光测读器。执行单扫描测定, 这时将焦点高度调节至 1002 微米, 并且使用 40 微米分辨率, 160 增益, 3 微米过采样度, 和 ± 150 微米针孔聚焦深度。使用以商品名 GenePix Pro 市购自 Molecular Devices Corp, Sunnyvale, CA 的软件分析形式为 16 位像素 TIFF 文件的数据。数据示于表 1 中。

[0227] 实例 2

[0228] 通过将制备实例 3 的物质 (0.03 克)、光引发剂 (0.01 克) 和 TMPTA (0.56 克) 溶解在 ACN (5.25 克) 中的方法制备溶液。以所述溶液的重量为基准, 所得的溶液包含 0.5% 重量的制备实例 2 产物, 0.18% 重量的光引发剂, 和 10% 重量的 TMPTA。使用 12 号 Mayer 棒, 将此溶液涂布到如上所述的 PEI 涂布载玻片基质上。在空气中干燥所得的涂层。

[0229] 使所涂布的基质以 50 英尺 / 分钟 (15 米 / 分钟) 的速率, 两次通过配备 F300 灯的 Fusion Systems 固化装置。用金属刮刀摩擦所得的固化涂层, 确保不会擦去所述涂层。

[0230] 将五微升 Cy5-IgG 测试溶液滴和不含 Cy5-IgG 的样本逐滴施加到涂层表面上, 并且使其静置 30 分钟。用 0.25% 重量的 TWEEN-25 DI 水溶液, 然后用 DI 水冲洗所述表面。在氮气下干燥所述载玻片, 并将它们置于荧光测读器中, 可以商品名 LS SERIES TECAN 从 Tecan Group LTD, Research Triangle Park, NC 市购所述荧光测读器。执行单扫描测定, 这时将焦点高度调节至 1002 微米, 并且使用 40 微米分辨率, 160 增益, 3 微米过采样度, 和 ± 150 微米针孔聚焦深度。使用以商品名 GenePix Pro 市购自 Molecular Devices Corp., Sunnyvale, CA 的软件分析形式为 16 位像素 TIFF 文件的数据。数据示于表 1 中。

[0231] 表 1

[0232]

Cy5-IgG 的浓度 (微克 / 毫升)	荧光测量 实例 C1	荧光测量 实例 1	荧光测量 实例 2
130	34108	63487	46879
50	17295	23197	nm
13	8135	10518	8183
5	1270	3644	4944
0	1266	200	3012

[0233] NM = 未测量 * 注意: 值 65535 是可以使用 16 位荧光测读器测定的像素最大值。

[0234] 对于本领域技术人员而言, 不偏离本发明范围和精神的本发明各种修改和更改是显而易见的。应当理解, 本文所述的示例性实施例和实例无意于不当地限制本发明, 并且这

些实例和实施例仅以举例的方式提出,本发明的范围旨在仅由本文提出的如下权利要求书限定。