



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101939348 B

(45) 授权公告日 2012.06.27

(21) 申请号 200880126193.8

(22) 申请日 2008.12.08

(30) 优先权数据

61/013,085 2007.12.12 US

61/013,300 2007.12.12 US

61/015,255 2007.12.20 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.08.04

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/085809 2008.12.08

(87) PCT申请的公布数据

W02009/076267 EN 2009.06.18

(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 卡罗琳·M·伊利塔洛

罗宾·E·赖特 马修·T·斯科尔茨

纳里纳·Y·斯捷潘诺娃

杰西卡·M·布赫霍尔茨

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 张爽 樊卫民

(51) Int. Cl.

C08F 299/02 (2006.01)

(56) 对比文件

WO 2007146722 A1, 2007.12.21, 权利要求

1 - 21.

US 20070188864 A1, 2007.08.16, 说明书第

8 - 13, 32, 36 - 41, 48 - 51 段.

US 20040180226 A1, 2004.09.16, 说明书第

8, 25 段.

审查员 张旭

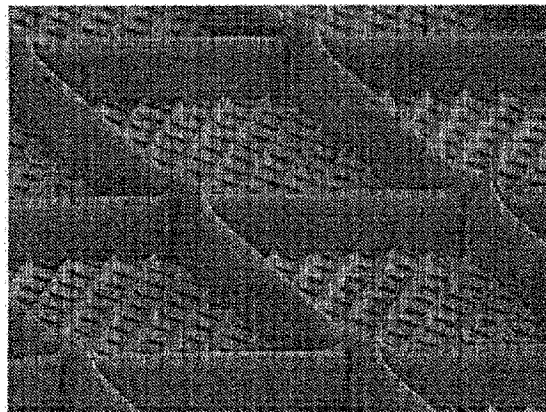
权利要求书 2 页 说明书 23 页 附图 2 页

(54) 发明名称

制备成形聚合物材料的方法

(57) 摘要

本发明描述了用于制备成形聚合物材料的方法。提供了用前体组合物制备成形聚合物材料的方法,所述前体组合物包含极性溶剂和与所述极性溶剂可混溶的可聚合材料。将所述前体组合物在模具中进行至少部分地聚合。



1. 一种制备成形聚合物材料的方法,该方法包括:
提供前体组合物,所述前体组合物包含:
 - (a) 基于所述前体组合物的总重量计至少 10 重量%的极性溶剂,其中所述极性溶剂包含水;和
 - (b) 基于所述前体组合物的总重量计不大于 90 重量%的可聚合材料,所述可聚合材料能够进行自由基聚合并且每单体分子具有的烯键式不饱和基团的平均数目等于至少 1.2,其中所述可聚合材料与所述极性溶剂形成单相并包含具有至少 2 个(甲基)丙烯酰基基团且具有至少 5 个环氧烷单元的聚(环氧烷(甲基)丙烯酸酯);提供具有至少两个分开的井的模具;
将所述前体组合物添加至所述模具,所述前体组合物被设置在至少两个分开的井的至少一部分内;以及
将所述井内的所述前体组合物暴露于辐射,以使所述可聚合材料至少部分地聚合并形成第一溶胀的成形聚合物材料。
2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述可聚合材料包含具有至少 3 个(甲基)丙烯酰基基团的聚(环氧烷(甲基)丙烯酸酯)。
3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述前体组合物还包含光引发剂并且所述辐射包括光化辐射。
4. 根据权利要求 1 所述的方法,该方法还包括从所述模具中去除所述第一溶胀的成形聚合物材料。
5. 根据权利要求 4 所述的方法,其中所述去除包括将极性溶剂施加至所述第一溶胀的成形聚合物材料。
6. 根据权利要求 1 所述的方法,该方法还包括从所述第一溶胀的成形聚合物材料中去除所述极性溶剂的至少一部分以形成干的成形聚合物材料。
7. 根据权利要求 6 所述的方法,该方法还包括使所述干的成形聚合物材料与吸着物接触一段时间,所述时间足以使所述干的成形聚合物材料吸附所述吸着物的至少一部分而形成第二溶胀的成形聚合物材料,其中所述吸着物包含至少一种活性剂。
8. 根据权利要求 7 所述的方法,其中所述至少一种活性剂包含生物活性剂。
9. 根据权利要求 7 所述的方法,该方法还包括干燥所述第二溶胀的成形聚合物材料。
10. 根据权利要求 1 所述的方法,其中将所述前体组合物添加至所述模具包括过量填充至少两个分开的井,其中所述前体组合物存在于所述模具的井之间的第一表面上。
11. 根据权利要求 10 所述的方法,其中所述前体组合物还包含活性剂。
12. 根据权利要求 11 所述的方法,其中所述活性剂包含生物活性剂。
13. 根据权利要求 2 至 4 和 10 中任一项所述的方法,该方法还包括从所述第一溶胀的成形聚合物材料中去除所述极性溶剂的至少一部分以形成干的成形聚合物材料,以及使所述干的成形聚合物材料与吸着物接触一段时间,所述时间足以使所述干的成形聚合物材料吸附所述吸着物的至少一部分而形成第二溶胀的成形聚合物材料,其中所述吸着物包含至少一种活性剂。
14. 根据权利要求 13 所述的方法,其中所述至少一种活性剂包含生物活性剂。
15. 一种制备成形聚合物材料的方法,该方法包括:

提供前体组合物,所述前体组合物包含:

(a) 基于所述前体组合物的总重量计至少 10 重量%的极性溶剂;和

(b) 基于所述前体组合物的总重量计不大于 90 重量%的可聚合材料,所述可聚合材料能够进行自由基聚合并且每单体分子具有的烯键式不饱和基团的平均数目等于至少 1.2,其中所述可聚合材料与所述极性溶剂形成单相并包含具有至少 2 个(甲基)丙烯酰基基团且具有至少 5 个环氧烷单元的聚(环氧烷(甲基)丙烯酸酯),所述聚(环氧烷(甲基)丙烯酸酯)的重均分子量小于 2,000 克/摩尔;

提供具有至少两个分开的井的模具;

将所述前体组合物添加至所述模具,所述前体组合物被设置在至少两个分开的井的至少一部分内;以及

将所述井内的所述前体组合物暴露于辐射,以使所述可聚合材料至少部分地聚合并形成第一溶胀的成形聚合物材料。

16. 根据权利要求 15 所述的方法,其中所述可聚合材料包含具有至少 3 个(甲基)丙烯酰基基团的聚(环氧烷(甲基)丙烯酸酯)。

17. 根据权利要求 15 所述的方法,其中所述前体组合物还包含光引发剂并且所述辐射包括光化辐射。

18. 根据权利要求 15 所述的方法,该方法还包括从所述模具中去除所述第一溶胀的成形聚合物材料。

19. 根据权利要求 18 所述的方法,其中所述去除包括将极性溶剂施加至所述第一溶胀的成形聚合物材料。

20. 根据权利要求 15 所述的方法,该方法还包括从所述第一溶胀的成形聚合物材料中去除所述极性溶剂的至少一部分以形成干的成形聚合物材料。

21. 根据权利要求 20 所述的方法,该方法还包括使所述干的成形聚合物材料与吸着物接触一段时间,所述时间足以使所述干的成形聚合物材料吸附所述吸着物的至少一部分而形成第二溶胀的成形聚合物材料,其中所述吸着物包含至少一种活性剂。

22. 根据权利要求 21 所述的方法,其中所述至少一种活性剂包含生物活性剂。

23. 根据权利要求 21 所述的方法,该方法还包括干燥所述第二溶胀的成形聚合物材料。

24. 根据权利要求 15 所述的方法,其中将所述前体组合物添加至所述模具包括过量填充至少两个分开的井,其中所述前体组合物存在于所述模具的井之间的第一表面上。

25. 根据权利要求 15 所述的方法,其中所述前体组合物还包含活性剂。

26. 根据权利要求 25 所述的方法,其中所述活性剂包含生物活性剂。

27. 根据权利要求 16 至 18 和 24 中任一项所述的方法,该方法还包括从所述第一溶胀的成形聚合物材料中去除所述极性溶剂的至少一部分以形成干的成形聚合物材料,以及使所述干的成形聚合物材料与吸着物接触一段时间,所述时间足以使所述干的成形聚合物材料吸附所述吸着物的至少一部分而形成第二溶胀的成形聚合物材料,其中所述吸着物包含至少一种活性剂。

28. 根据权利要求 27 所述的方法,其中所述至少一种活性剂包含生物活性剂。

制备成形聚合物材料的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及制备成形聚合物材料。

背景技术

[0002] 具有限定形状的聚合物材料在生物学应用、医学应用以及工业应用中可用于多种用途。一直需要具有限定形状且具有独特的物理特性、化学特性和多功能性的聚合物材料。许多制备具有限定形状的聚合物材料的方法是已知的。

[0003] 用于制备具有限定形状的聚合物材料的模具是已知的。在许多应用中需要形成在微观水平上具有限定形状的聚合物材料。

发明内容

[0004] 本发明描述了制备成形聚合物材料的方法。更具体地讲,提供了用前体组合物制备成形聚合物材料的方法,该前体组合物包含极性溶剂和与该极性溶剂可混溶的可聚合材料。将前体组合物在模具中进行至少部分地聚合。

[0005] 在第一方面,提供了用于制备成形聚合物材料的方法。所述方法包括提供前体组合物,该前体组合物包含基于前体组合物的总重量计至少 10 重量%的极性溶剂以及基于前体组合物的总重量计不大于 90 重量%的可聚合材料。该极性溶剂包含水。可聚合材料与极性溶剂形成单相并且能够进行自由基聚合。可聚合材料每单体分子具有的烯键式不饱和基团的平均数等于至少 1.2。可聚合材料包含具有至少 2 个(甲基)丙烯酰基基团和至少 5 个环氧烷单元的聚(环氧烷(甲基)丙烯酸酯)。该方法还包括提供具有至少两个分开的井的模具。将前体组合物添加至模具并设置在至少两个分开的井的至少一部分中。在井内,将前体组合物暴露于辐射以使可聚合材料至少部分地聚合,从而形成第一溶胀的成形聚合物材料。

[0006] 在第二方面,提供了用于制备成形聚合物材料的方法。所述方法包括提供前体组合物,该前体组合物包含基于前体组合物的总重量计至少 10 重量%的极性溶剂以及基于前体组合物的总重量计不大于 90 重量%的可聚合材料。可聚合材料与极性溶剂形成单相并且能够进行自由基聚合。可聚合材料每单体分子具有的烯键式不饱和基团的平均数等于至少 1.2。可聚合材料包含具有至少 2 个(甲基)丙烯酰基基团和至少 5 个环氧烷单元的聚(环氧烷(甲基)丙烯酸酯)。聚(环氧烷(甲基)丙烯酸酯)的平均分子量小于 2,000 克/摩尔。该方法还包括提供具有至少两个分开的井的模具。将前体组合物添加至模具,设置在至少两个分开的井的至少一部分中。在井内,将前体组合物暴露于辐射以使可聚合材料至少部分地聚合,从而形成第一溶胀的成形聚合物材料。

附图说明

[0007] 图 1 为实例 1 中的具有至少两个井的模具的光学显微图。

[0008] 图 2 为实例 1 中的成形聚合物材料的光学显微图。

[0009] 图 3 为实例 8 中的金属工具的光学显微图。

[0010] 图 4 为实例 8 中的膜的横截面的光学显微图。

具体实施方式

[0011] 虽然本发明在这里是以具体的实施例来进行描述,但对本领域技术人员来说显而易见的是,在不脱离本发明的精神的情况下可作出各种修改、重排和取代。因此本发明的范围仅受本文所附的权利要求书的限制。

[0012] 由端点表述的数值范围包括该范围内包含的所有数值(例如,1 至 5 包括 1、1.5、2、2.75、3、3.8、4 和 5)。

[0013] 如本说明书和所附权利要求书中所包括的,“一个”和“所述”包括多个指代物,除非内容明确地指出不是这样。因此,例如,包含“该化合物”的组合物这一表达方式包括两种或更多种化合物的混合物。本说明书和所附权利要求书中使用的术语“或”的含义通常包括“和/或”,除非内容明确地指出不是这样。

[0014] 除非另外指明,否则在所有情况下,说明书和权利要求书中所使用的所有表达数量或成分、性质测量等的数值均应理解成由术语“约”所修饰。因此,除非有相反的指示,否则上述说明书和所附权利要求中列出的数值参数均为近似值,可以根据本领域技术人员利用本发明的教导内容寻求获得的所需性质而有所变化。在最低程度上,每个数值参数至少应按照记录的有效数位个数并应用惯常的四舍五入法来理解。尽管示出本发明宽范围的数值范围和参数是近似值,但在具体的实例中所示出的数值则尽可能准确地记录。然而任何数值中固有地包含误差,这种误差不可避免地来自于其各自试验测定中存在的标准偏差。

[0015] 可用于制备成形聚合物材料的前体组合物包含极性溶剂和可溶于该极性溶剂中的可聚合材料。可聚合材料具有在暴露于辐射时可至少部分地聚合的烯键式不饱和基团。将前体组合物添加至具有至少两个分开的井的模具中,然后暴露于辐射,以使可聚合材料至少部分地聚合而形成溶胀的成形聚合物材料。溶胀的成形聚合物材料的形状和尺寸与模具的井相似。

[0016] 水凝胶通常称为水不溶性的、有时发现为胶态凝胶(其中水为分散介质)的亲水性聚合物链的网络。水凝胶为超吸收的天然或合成聚合物,并且可为溶胀的或者能够利用极性溶剂(如,水)进行溶胀。一些水凝胶可利用除水之外的极性溶剂进行溶胀。本发明的成形聚合物材料称为水凝胶。成形聚合物材料可利用水或除水之外的极性溶剂进行溶胀以形成溶胀的成形聚合物材料。可将溶胀的成形聚合物材料干燥以去除极性溶剂中的至少一些,从而形成干的成形聚合物材料。溶胀的成形聚合物材料和干的成形聚合物材料通常包含交联聚合物链。

[0017] 可将前体组合物添加至模具来用于制备成形聚合物材料。前体组合物可通过所施加的辐射进行至少部分地聚合。至少部分聚合的组合物可形成溶胀的成形聚合物材料(如,交联的水凝胶)。在一些实例中,可使前体组合物完全聚合形成溶胀的成形聚合物材料。

[0018] 用于制备成形聚合物材料的前体组合物包含极性溶剂和可聚合材料。前体组合物包含基于前体组合物的总重量计至少 10 重量%的极性溶剂以及基于前体组合物的总重量计不大于 90 重量%的可聚合材料。可聚合材料在暴露于辐射时能够进行自由基聚合。可

聚合材料每单体分子具有的烯键式不饱和基团的平均数等于至少 1.2, 并且可聚合材料与极性分子形成单相。可聚合材料包含具有至少 2 个 (甲基) 丙烯酰基基团和至少 5 个环氧烷单元的聚 (环氧烷 (甲基) 丙烯酸酯)。在一些实施例中, 极性溶剂包含水。在其它实施例中, 极性溶剂不包含水。

[0019] 在一个方面, 前体组合物包含具有水的极性溶剂和可聚合材料。

[0020] 在第二个方面, 前体组合物包含极性溶剂和可聚合材料, 所述可聚合材料包含具有至少 2 个 (甲基) 丙烯酰基基团、至少 5 个环氧烷单元并且平均分子量不低于 2,000 克 / 摩尔的聚 (环氧烷 (甲基) 丙烯酸酯)。极性溶剂不必包含水。

[0021] 前体组合物的极性溶剂可包含水、水溶性有机溶剂或它们的混合物。极性溶剂通常不与前体组合物反应, 使得极性溶剂通常溶胀所得的成形聚合物材料。在某些情况下, 极性溶剂可参与链转移反应。可聚合材料在存在极性溶剂的情况下进行至少部分地聚合, 产生由极性溶剂溶胀的成形聚合物材料。溶胀的成形聚合物材料通常包含前体组合物的极性溶剂中的至少一些。

[0022] 极性溶剂可为自来水、井水、去离子水、泉水、蒸馏水、无菌水、海水、无机水性缓冲液、有机水性缓冲液或任何其他合适类型的水。水混溶性有机溶剂指通常能够形成氢键并且当与 23°C 的水混合时形成单相溶液的有机溶剂。水混溶性溶剂通常含有羟基或氧基。水混溶性有机溶剂通常为醇、重均分子量不大于约 300 克 / 摩尔的多元醇、醚, 或重均分子量不大于 300 克 / 摩尔的聚醚。水混溶性溶剂的一些例子包括 (但不限于) 甲醇、乙醇、异丙醇、正丙醇、乙二醇、三甘醇、甘油、聚乙二醇、丙二醇、二丙二醇、聚丙二醇、环氧乙烷与环氧丙烷的无规共聚物和嵌段共聚物、二甲氧基四甘醇、丁氧基三甘醇、丙二醇三甲醚、乙二醇二甲醚、乙二醇单丁醚、乙二醇单乙醚、碳酸乙二酯、二甲基甲酰胺、N- 甲基吡咯烷酮、脲, 以及它们的混合物。极性溶剂在 23°C 或 23°C 以上时可为液体或熔融固体。

[0023] 存在于前体组合物中的极性溶剂基于前体组合物的总重量计为至少 10 重量%。在一些前体组合物中, 存在于前体组合物中的极性溶剂基于前体组合物的总重量计可为至少 15 重量%、至少 20 重量%、至少 25 重量%、至少 40 重量% 或至少 50 重量%。前体组合物中极性溶剂的存在量基于前体组合物的总重量计可为最多 90 重量%、最多 85 重量%、最多 80 重量%、最多 65 重量% 或最多 60 重量%。前体组合物中的极性溶剂的存在范围基于前体组合物的总重量计可为 10 重量% 至 90 重量%、10 重量% 至 85 重量%、15 重量% 至 80 重量% 或 20 重量% 至 65 重量%。

[0024] 除了极性溶剂外, 前体组合物还包含与该极性溶剂可混溶的可聚合材料。可聚合材料通常指单体或单体的混合物。术语“单体”和“单体分子”可互换使用, 指的是包含至少一个能够进行自由基聚合的可聚合基团的化合物。可聚合基团通常为烯键式不饱和基团。

[0025] 可聚合材料包含具有单一化学结构的单体, 或者它可包含多种不同的单体 (即, 具有不同化学结构的单体的混合物)。无论可聚合材料是包含一种单体还是包含单体的混合物, 该可聚合材料每单体分子具有的可聚合基团 (如烯键式不饱和基团) 的平均数等于至少 1.2。可聚合材料可包含 (例如) 具有两个或更多个可聚合基团的单一类型的单体。或者, 可聚合材料可包含多种不同类型的单体, 使得每单体分子的可聚合基团的平均数等于至少 1.2。在一些实施例中, 每单体分子的可聚合基团的平均数等于至少 1.3、至少 1.4、至少 1.5、至少 1.6、至少 1.7、至少 1.8、至少 1.9、至少 2.0、至少 2.1、至少 2.2、至少 2.3、至

少 2.4、至少 2.5、至少 2.6、至少 2.7、至少 2.8、至少 2.9 或至少 3.0。

[0026] 通过计算每个单体分子的相对摩尔浓度及其官能度（可聚合基团的数目）来确定每个分子的可聚合基团的平均数目。例如，包含 X 摩尔%的具有 n 个可聚合基团的第一单体以及 (100-X) 摩尔%的具有 m 个可聚合基团的第二单体的可聚合材料每单体分子的可聚合基团的平均数目等于 $[n(X) + m(100-X)]/100$ 。在另一个实例中，包含 X 摩尔%的具有 n 个可聚合基团的第一单体、Y 摩尔%的具有 m 个可聚合基团的第二单体以及 (100-X-Y) 摩尔%的具有 q 个可聚合基团的第三单体的可聚合材料每单体分子的可聚合基团的平均数目等于 $[n(X) + m(Y) + q(100-X-Y)]/100$ 。

[0027] 前体组合物的可聚合材料包含具有能够进行自由基聚合的烯键式不饱和基团的单体。可聚合材料与极性溶剂形成单相并且在 23°C 下不会与极性溶剂发生相分离。可聚合材料应与极性溶剂可混溶，使得可聚合材料基本溶于或相容于极性溶剂中。有时极性溶剂中可存在少量不溶解的可聚合材料。例如，可聚合材料中可能有不溶于极性溶剂的杂质。一般来说，可聚合材料的至少 95 重量%、至少 97 重量%、至少 98 重量%、至少 99 重量%、至少 99.5 重量%、至少 99.8 重量%或至少 99.9 重量%可溶于极性溶剂。通过在厚度为 250 微米的固化膜上利用可见光谱进行测定，前体组合物的固化膜为基本透明的。在 500nm 的波长下，得自前体组合物的固化膜的透光率为至少 85%或更高。

[0028] 可聚合材料包含至少一种具有两个或更多个可聚合基团的单体。同样，可以使具有三个或更多个可聚合基团的第一单体与具有一个可聚合基团的第二单体、具有两个可聚合基团的第二单体、或它们的混合物混合，前提条件是混合物中每单体分子包含的可聚合基团的平均数目等于至少 1.2。通常情况下，标称具有三个或更多个可聚合基团的单体包含具有两个可聚合基团、一个可聚合基团的单体性杂质或它们的混合物。

[0029] 可聚合材料往往包括一种或多种（甲基）丙烯酸酯。如本文所用，术语“（甲基）丙烯酸酯”指甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯或它们的混合物。（甲基）丙烯酸酯包含（甲基）丙烯酰基基团。术语“（甲基）丙烯酰基”指式 $H_2C = CR^b - (CO) -$ 表示的单价基团，其中 R^b 为氢或甲基，而 (CO) 表示碳以双键与氧连接。（甲基）丙烯酰基基团是能够进行自由基聚合的（甲基）丙烯酸酯的可聚合基团（即，烯键式不饱和基团）。全部的可聚合材料均可为（甲基）丙烯酸酯，或者可聚合材料可包含一种或多种（甲基）丙烯酸酯与具有烯键式不饱和基团的其他单体的组合物。

[0030] 前体组合物的可聚合材料包含聚（环氧烷（甲基）丙烯酸酯）。术语聚（环氧烷（甲基）丙烯酸酯）、聚（（甲基）丙烯酸亚烷基二醇酯）、烷氧基化的（甲基）丙烯酸酯和烷氧基化的聚（甲基）丙烯酸酯可以互换使用，指的是具有至少一个包含两个或更多个环氧烷残基单元（也称为环氧烷单元）的基团的（甲基）丙烯酸酯。常常有至少 5 个环氧烷残基单元。环氧烷单元为式

[0031] $-OR-$ 表示的二价基团，其中 R 为具有最多 10 个碳原子、最多 8 个碳原子、最多 6 个碳原子或最多 4 个碳原子的亚烷基。环氧烷单元常选自环氧乙烷单元、环氧丙烷单元、环氧丁烷单元或它们的混合物。

[0032] 在一些实施例中，可聚合材料包含每单体分子具有至少 2 个（甲基）丙烯酰基基团的聚（环氧烷（甲基）丙烯酸酯）。聚（环氧烷（甲基）丙烯酸酯）可单独使用，或者与其他单体组合使用，以为每单体分子提供平均至少 1.2 个烯键式不饱和基团。烷氧基化

的部分（即，聚（环氧烷）部分）往往具有至少 5 个选自环氧乙烷单元、环氧丙烷单元、环氧丁烷单元或其组合的环氧烷单元。也就是说，每摩尔的聚（环氧烷（甲基）丙烯酸酯）包含至少 5 摩尔的环氧烷单元。多个环氧烷单元有利于聚（环氧烷（甲基）丙烯酸酯）在极性溶剂中的溶解。一些示例性的聚（环氧烷（甲基）丙烯酸酯）包含至少 6 个环氧烷单元、至少 8 个环氧烷单元、至少 10 个环氧烷单元、至少 12 个环氧烷单元、至少 15 个环氧烷单元、至少 20 个环氧烷单元或至少 30 个环氧烷单元。聚（环氧烷（甲基）丙烯酸酯）可以包含这样的聚（环氧烷）链，所述聚（环氧烷）链为均聚物链、嵌段共聚物链、无规共聚物链或其混合物。在一些实施例中，聚（环氧烷）链是聚（环氧乙烷）链。

[0033] 只要能够利用前体组合物形成成形聚合物材料，则可使用任何分子量的具有至少 2 个（甲基）丙烯酰基基团的该类聚（环氧烷（甲基）丙烯酸酯）。该聚（环氧烷（甲基）丙烯酸酯）的重均分子量往往不大于 2,000 克/摩尔、不大于 1,800 克/摩尔、不大于 1,600 克/摩尔、不大于 1,400 克/摩尔、不大于 1,200 克/摩尔或不大于 1,000 克/摩尔。

[0034] 具有多个（甲基）丙烯酰基基团的一些示例性的聚（环氧烷（甲基）丙烯酸酯）的制备在美国专利 No. 7,005,143 (Abuelyaman 等人) 以及美国专利申请公开 No. 2005/0215752A1 (Popp 等人)、2006/0212011A1 (Popp 等人) 和 2006/0235141A1 (Riegel 等人) 中有所描述。每单体分子的平均（甲基）丙烯酰基官能度等于至少 2 并具有至少 5 个环氧烷单元的合适的聚（环氧烷（甲基）丙烯酸酯）（例如）可以商品名“SR9035”（乙氧基化（15）三羟甲基丙烷三丙烯酸酯）、“SR499”（乙氧基化（6）三羟甲基丙烷三丙烯酸酯）、“SR502”（乙氧基化（9）三羟甲基丙烷三丙烯酸酯）、“SR415”（乙氧基化（20）三羟甲基丙烷三丙烯酸酯）、以及“CD501”（丙氧基化（6）三羟甲基丙烷三丙烯酸酯）和“CD9038”（乙氧基化（30）双酚 A 二丙烯酸酯）商购自 Sartomer, Exton, PA。括号中的数字指每单体分子的环氧烷单元的平均数目。其他合适的聚（环氧烷（甲基）丙烯酸酯）包括多烷氧基化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯，例如可以商品名“LAROMER”商购自 BASF (Ludwigshafen, Germany) 的那些，具有 30 个环氧烷单元。

[0035] 在一些实施例中，前体组合物包含每单体分子具有至少 2 个（甲基）丙烯酰基基团、具有至少 5 个环氧烷单元并且重均分子量小于 2,000 克/摩尔的聚（环氧烷（甲基）丙烯酸酯）。这种可聚合材料可以是前体组合物中唯一的可聚合材料，或者可与与极性溶剂形成单相的其他单体进行组合。无论聚（环氧烷（甲基）丙烯酸酯）是前体组合物中的唯一单体还是与其他单体的组合，可聚合材料每单体分子具有的平均官能度都等于至少 1.2。

[0036] 更具体的前体组合物包含每单体分子具有至少 2 个（甲基）丙烯酰基基团、具有至少 5 个环氧烷单元并且重均分子量小于 2000 克/摩尔的聚（环氧烷（甲基）丙烯酸酯）。更为具体的示例性前体组合物可以包括重均分子量小于 2000 克/摩尔的乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯。乙氧基化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯往往包含具有一个（甲基）丙烯酰基基团、两个（甲基）丙烯酰基基团的杂质或它们的混合物。例如，市售的“SR415”（乙氧基化（20）三羟甲基丙烷三丙烯酸酯）每单体分子的平均官能度往往小于 3（当进行分析时，每单体分子的平均官能度为约 2.5）。虽然可能存在杂质，但前体组合物中每单体分子的平均官能度等于至少 1.2。

[0037] 只要每单体分子的烯键式不饱和基团（例如，（甲基）丙烯酰基基团）的平均数目等于至少 1.2，则可聚合材料可包含单一的（甲基）丙烯酸酯（即，聚（环氧烷（甲基）丙

烯酸酯))或(甲基)丙烯酸酯的混合物。为了对每单体分子提供等于至少 1.2 的(甲基)丙烯酰基基团的平均数目,可聚合材料中存在的至少一些(甲基)丙烯酸酯的每单体分子具有两个或更多个(甲基)丙烯酰基基团。例如,可聚合材料可以包含每单体分子具有两个(甲基)丙烯酰基基团的(甲基)丙烯酸酯,或者可以包含每单体分子具有两个(甲基)丙烯酰基基团的(甲基)丙烯酸酯与每单体分子具有一个(甲基)丙烯酰基基团的一种或多种(甲基)丙烯酸酯的组的混合物。在另一个实例中,可聚合材料可包含每单体分子具有两个或更多个(甲基)丙烯酰基基团的(甲基)丙烯酸酯和每单体分子具有三个(甲基)丙烯酰基基团的(甲基)丙烯酸酯,或者可聚合材料可包含每单体分子具有两个或更多个(甲基)丙烯酰基基团的(甲基)丙烯酸酯、每单体分子具有三个(甲基)丙烯酰基基团的(甲基)丙烯酸酯与一种或多种如下(甲基)丙烯酸酯的组的混合物,该(甲基)丙烯酸酯每单体分子具有一个(甲基)丙烯酰基基团、每单体分子具有两个(甲基)丙烯酰基基团,或者为它们的混合物。

[0038] 每单体分子具有一个烯键式不饱和基团的合适的可聚合材料的具体例子包括(但不限于)(甲基)丙烯酸-2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸-2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸-3-羟丙酯、(甲基)丙烯酸-4-羟丁酯、(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸己内酯、聚(环氧烷(甲基)丙烯酸酯)(如,聚(甲基)丙烯酸环氧乙酯)、聚((甲基)丙烯酸环氧丙酯)和聚((甲基)丙烯酸环氧乙-共-环氧丙酯))、烷氧基聚(环氧烷(甲基)丙烯酸酯)、(甲基)丙烯酸、 β -羧乙基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、N-乙基吡咯烷酮、N-乙基己内酰胺、N-烷基(甲基)丙烯酰胺(如,N-甲基(甲基)丙烯酰胺)和N,N-二烷基(甲基)丙烯酰胺(如,N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺)。

[0039] 每单体分子具有两个烯键式不饱和基团的合适的可聚合材料包括(例如)烷氧基化的二(甲基)丙烯酸酯。烷氧基化二(甲基)丙烯酸酯的例子包括(但不限于):聚(环氧烷二(甲基)丙烯酸酯),例如聚(环氧乙烷二(甲基)丙烯酸酯)和聚(环氧丙烷二(甲基)丙烯酸酯);烷氧基化的二(甲基)丙烯酸二醇酯,例如乙氧基化的二(甲基)丙烯酸丁二醇酯、丙氧基化的二(甲基)丙烯酸丁二醇酯和乙氧基化的二(甲基)丙烯酸己二醇酯;烷氧基化的三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯,例如乙氧基化的三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯和丙氧基化的三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯;以及烷氧基化的季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯,例如乙氧基化的季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯和丙氧基化的季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯。

[0040] 每单体分子具有三个烯键式不饱和基团的合适的可聚合材料的例子包括(例如)烷氧基化的三(甲基)丙烯酸酯。烷氧基化三(甲基)丙烯酸酯的例子包括但不限于,烷氧基化的三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯,例如乙氧基化的三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化的三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯,和环氧乙烷/环氧丙烷共聚物三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯;以及烷氧基化的季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯,例如乙氧基化的季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯。

[0041] 每单体具有至少四个烯键式不饱和基团的合适的可聚合材料包括(例如)烷氧基化的四(甲基)丙烯酸酯和烷氧基化的五(甲基)丙烯酸酯。烷氧基化的四(甲基)丙烯酸酯的例子包括烷氧基化的季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯,例如乙氧基化的季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯。

[0042] 除了包含每单体分子具有至少 2 个（甲基）丙烯酸基基团的聚（环氧烷（甲基）丙烯酸酯）的前体组合物之外，前体组合物可包含为了赋予成形聚合物材料某些特性而添加的其他单体。在一些情况下，前体组合物可包含阴离子单体。如本文中所示，术语“阴离子单体”指除了酸性基团外还包含烯键式不饱和基团的单体，所述酸性基团选自羧酸（即，羧基）基团（-COOH）或其盐、磺酸基团（-SO₃H）或其盐、硫酸根基团（-SO₄H）或其盐、膦酸基团（-PO₃H₂）或其盐、磷酸根基团（-OPO₃H）或其盐，或它们的混合物。根据前体组合物的 pH 值，阴离子单体可以处于中性态（酸形式），或者是盐形式（阴离子形式）的。阴离子形式的抗衡离子常选自碱金属、碱土金属、铵离子或用各种烷基取代的铵离子，例如四烷基铵离子。

[0043] 具有羧基的合适的阴离子单体包括但不限于，丙烯酸、甲基丙烯酸，以及各种（甲基）丙烯酸羧烷基酯，例如丙烯酸-2-羧乙酯、甲基丙烯酸-2-羧乙酯、丙烯酸-3-羧丙酯和甲基丙烯酸-3-羧丙酯。具有羧基的其他合适的阴离子单体包括诸如美国专利 No. 4, 157, 418(Heilmann) 中所述的那些（甲基）丙烯酸氨基酸。示例性的（甲基）丙烯酸氨基酸包括（但不限于）N-丙烯酸甘氨酸、N-丙烯酸天冬氨酸、N-丙烯酰基-β-丙氨酸和 2-丙烯酰乙醇酸。具有磺酸基团的合适阴离子单体包括（但不限于）各种（甲基）丙烯酰胺磺酸，例如 N-丙烯酰胺甲磺酸、2-丙烯酰胺乙磺酸、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸和 2-甲基丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸。具有膦酸基团的合适阴离子单体包括（但不限于）（甲基）丙烯酰胺烷基膦酸，例如 2-丙烯酰胺乙基膦酸和 3-甲基丙烯酰胺丙基膦酸。一些具有磷酸根基团的合适阴离子单体包括（甲基）丙烯酸亚烷基二醇酯的磷酸盐，例如（甲基）丙烯酸乙二醇酯的磷酸盐和（甲基）丙烯酸丙二醇酯的磷酸盐。也可以使用任何上述酸性单体的盐。

[0044] 酸性单体（如果存在于前体组合物中的话）可影响成形聚合物材料溶胀的程度、速率或它们的组合。也就是说，通过改变阴离子单体的量以及前体组合物中其他亲水单体的量往往可以改变溶胀度。溶胀度通常与成形聚合物材料可吸附的极性溶剂的总量成正比。控制阴离子单体的量，从而使可聚合材料每单体分子的烯键式不饱和基团的平均数目为至少 1.2。阴离子单体的存在量按可聚合材料的总重量计可在 0 至小于 50 重量%的范围内。可聚合材料可包含至少 1 重量%、至少 2 重量%、至少 3 重量%或至少 5 重量%的阴离子单体。可聚合材料可包含最多 50 重量%、最多 25 重量%、最多 15 重量%或最多 10 重量%的阴离子单体。可聚合材料可包含 0 至 50 重量%、0 至 25 重量%、0 至 15 重量%或 0 至 10 重量%的阴离子单体。一些可聚合材料不包含阴离子单体。可发现，在包含某些生物学活性剂的前体组合物中存在低含量的阴离子单体或完全不含阴离子单体。例如，某些阳离子抗微生物剂可能过于紧密地束缚在成形聚合物材料内，难以从成形聚合物材料进行理想地洗脱或分散。

[0045] 在一些实施例中，前体组合物可包含阳离子单体。如本文所示，术语“阳离子单体”指具有烯键式不饱和基团以及氨基、氨基的盐、或其混合物的单体。例如，阳离子单体可以是氨基（甲基）丙烯酸酯或氨基（甲基）丙烯酰胺。氨基可以为伯氨基或其盐、仲氨基或其盐、叔氨基或其盐、或季盐。阳离子单体往往包括叔氨基或其盐或季氨基的盐。根据前体组合物的 pH 值，一些阳离子单体可以处于中性态（碱性形式），或者可以是盐形式（阳离子形式）的。阳离子形式的抗衡离子往往是选自卤离子（例如，溴离子或氯离子）、硫酸根、烷

基硫酸根（例如甲硫酸根、乙硫酸根）、以及各种羧酸盐阴离子（例如，醋酸根）。

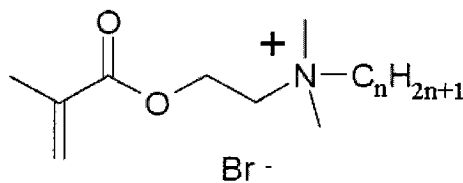
[0046] 一些氨基（甲基）丙烯酸酯的例子包括 N, N-二烷基氨基（甲基）丙烯酸酯和 N-烷基氨基（甲基）丙烯酸酯，例如甲基丙烯酸-N, N-二甲氨基乙基酯、丙烯酸-N, N-二甲氨基乙基酯、甲基丙烯酸-N, N-二乙氨基乙基酯、丙烯酸-N, N-二乙氨基乙基酯、甲基丙烯酸-N, N-二甲氨基丙基酯、丙烯酸-N, N-二甲氨基丙基酯、甲基丙烯酸-N-叔丁基氨基丙基酯和丙烯酸-N-叔丁基氨基丙基酯。

[0047] 示例性的氨基（甲基）丙烯酰胺包括（例如）N-(3-氨基丙基)甲基丙烯酰胺、N-(3-氨基丙基)丙烯酰胺、N-[3-(二甲氨基)丙基]甲基丙烯酰胺、N-(3-咪唑基丙基)甲基丙烯酰胺、N-(3-咪唑基丙基)丙烯酰胺、N-(2-咪唑基乙基)甲基丙烯酰胺、N-(1,1-二甲基-3-咪唑基丙基)甲基丙烯酰胺、N-(1,1-二甲基-3-咪唑基丙基)丙烯酰胺、N-(3-苯并咪唑基丙基)丙烯酰胺和 N-(3-苯并咪唑基丙基)甲基丙烯酰胺。

[0048] 示例性的单体性季盐包括但不限于，（甲基）丙烯酰胺基烷基三甲基铵盐（例如，3-甲基丙烯酰胺基丙基三甲基氯化铵和 3-丙烯酰胺基丙基三甲基氯化铵）和（甲基）丙烯酰氧基烷基三甲基铵盐（例如，2-丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵、2-甲基丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵、3-甲基丙烯酰氧基-2-羟丙基三甲基氯化铵、3-丙烯酰氧基-2-羟丙基三甲基氯化铵和 2-丙烯酰氧基乙基三甲基甲硫酸铵）。

[0049] 其他示例性的单体性季氨基的盐包括二甲基烷基铵基团，其中烷基具有 2 至 22 个碳原子或 2 至 20 个碳原子。即，所述单体包含式 $-N(CH_3)_2(C_nH_{2n+1})^+$ 表示的基团，其中 n 为数值为 2 至 22 的整数。示例性的单体包括（但不限于）具有下式的单体：

[0050]



[0051] 使得 n 为在 2 至 22 范围内的整数。这些单体的合成在美国专利 5, 437, 932 (Ali 等人) 中有所描述。

[0052] 一些阳离子单体，例如具有季氨基的那些，可以赋予成形聚合物材料抗微生物特性。阳离子单体的存在量范围按可聚合材料的总重量计往往是 0 至 50 重量%。可聚合材料可包含至少 0 重量%、至少 1 重量%、至少 2 重量%或至少 5 重量%的阳离子单体。可聚合材料可包含最多 50 重量%、最多 30 重量%、最多 20 重量%、最多 15 重量%或最多 10 重量%的阳离子单体。可聚合材料可包含 0 至 50 重量%、1 至 30 重量%、2 至 20 重量%或 5 至 10 重量%的阳离子单体。一些可聚合材料不包含阳离子单体。

[0053] 一些示例性的可聚合材料只包含非离子单体。也就是说，可聚合材料基本上不含阴离子单体和阳离子单体。本文中涉及阴离子或阳离子单体时所用的“基本上不含”表示可聚合材料包含按可聚合材料的重量计小于 1 重量%、小于 0.5 重量%、小于 0.2 重量%或小于 0.1 重量%的阴离子单体或阳离子单体。

[0054] 前体组合物通常包含基于前体组合物的总重量计不大于 90 重量%的可聚合材料。例如，前体组合物包含至少 10 重量%、至少 20 重量%、至少 25 重量%、至少 30 重量%、至少 40 重量%或至少 50 重量%的可聚合材料。前体组合物包含不大于 90 重量%、不大

于 80 重量%、不大于 75 重量%、不大于 70 重量%或不大于 60 重量%的可聚合材料。在一些前体组合物中,可聚合材料的量的范围基于前体组合物的总重量计为 10 至不大于 90 重量%、20 至不大于 90 重量%、30 至不大于 90 重量%或 50 至不大于 80 重量%。

[0055] 除了极性溶剂和可聚合材料之外,前体组合物还可包含一种或多种诸如处理剂、活性剂或它们的混合物之类的任选添加剂。可将这些添加剂中的任何一种溶于或分散于前体组合物中。

[0056] 术语“处理剂”指主要为改变前体组合物或成形聚合物材料的物理或化学特征而添加的化合物或化合物的混合物。也就是说,添加处理剂的目的是为了改变前体组合物或有利于成形聚合物材料的形成。如果添加的话,通常将处理剂添加到前体组合物中。这些处理剂通常不被视为活性剂。

[0057] 合适的处理剂包括(但不限于):诸如聚合增稠剂(例如树胶、纤维素、果胶等)或无机增稠剂(例如粘土、硅胶等)之类的流变改性剂、调节表面张力的表面活性剂、稳定前体组合物的乳化剂、提高可聚合材料在极性溶剂中的溶解度的增溶剂、促进可聚合材料的聚合反应的引发剂、链转移或阻滞剂、粘结剂、分散剂、固定剂、发泡剂、助流剂、泡沫稳定剂、泡沫促进剂、胶凝剂、光泽剂、推进剂、蜡、使前体组合物冰点降低和/或沸点增加的化合物,以及增塑剂。

[0058] 任选的处理剂的存在量基于前体组合物的总重量计可不大于 20 重量%、不大于 15 重量%、不大于 10 重量%、不大于 8 重量%、不大于 6 重量%、不大于 4 重量%、不大于 2 重量%、不大于 1 重量%或不大于 0.5 重量%。

[0059] 引发剂为可见于大多数前体组合物中用于进行自由基聚合反应的处理剂。引发剂可以为光引发剂、热引发剂或氧化还原对。引发剂可以在前体组合物中是可溶性的,或者可以分散在前体组合物中。

[0060] 合适的可溶性光引发剂的例子为 2-羟基-1-[4-(2-羟乙氧基)苯基]-2-甲基-1-丙酮,其可以商品名 IRGACURE 2959 商购自 Ciba Specialty Chemicals(Tarrytown, NY)。合适的分散型光引发剂的例子为 α , α -二甲氧基- α -苯基苯乙酮,其可以商品名 IRGACURE 651 商购自 Ciba Specialty Chemicals。其他合适的光引发剂为美国专利 No. 5, 506, 279(Babu 等人)中描述的丙烯酰胺基乙酰基光引发剂,其包含可聚合基团以及能起到引发剂作用的基团。

[0061] 合适的热引发剂包括例如偶氮化合物、过氧化物或氢过氧化物、过硫酸盐等。示例性的偶氮化合物包括 2,2'-偶氮二[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸盐、2,2'-偶氮二(2-咪基丙烷)二盐酸盐和 4,4'-偶氮二-(4-氰基戊酸)。市售的热偶氮化合物引发剂的例子包括以商品名“VAZO”购自特拉华州威尔明顿市的杜邦特种化学品公司(DuPont Specialty Chemical, Wilmington, DE)的材料,例如“VAZO 44”、“VAZO 56”和“VAZO 68”。合适的过氧化物和氢过氧化物包括过氧化乙酰、叔丁基过氧化氢、异丙基苯过氧化氢和过氧乙酸。合适的过硫酸盐包括(例如)过硫酸钠和过硫酸铵。

[0062] 在其他例子中,自由基引发剂为氧化还原对,例如过硫酸铵或过硫酸钠与 N, N, N', N'-四甲基-1,2-二氨基乙烷;过硫酸铵或过硫酸钠与硫酸亚铁铵;过氧化氢与硫酸亚铁铵;异丙基苯过氧化氢与 N, N-二甲基苯胺;等等。

[0063] 在一些实施例中,前体组合物只包括可聚合材料、极性溶剂、和诸如光引发剂之类

的引发剂。在大多数实施例中，引发剂的存在量基于前体组合物的总重量计不大于 4 重量%、不大于 3 重量%、不大于 2 重量%、不大于 1 重量%或不大于 0.5 重量%。

[0064] 前体组合物可包含一种或多种任选的活性剂。活性剂为成形聚合物材料提供一些附加的功能。成形聚合物材料起到作为活性剂的载体的作用。如果存在，活性剂的存在量基于前体组合物的总重量计通常不大于 30 重量%、不大于 25 重量%、不大于 20 重量%、不大于 15 重量%、不大于 10 重量%或不大于 5 重量%。

[0065] 在一些实施例中，活性剂可迁入和迁出成形聚合物材料。在其它实施例中，活性剂往往是固定的并且保留在成形聚合物材料内。例如，活性剂的分子尺寸可以阻止活性剂从成形聚合物材料中洗脱或扩散出来。在另一个实例中，活性剂可以共价键或离子键与成形聚合物材料连接。活性剂任选可具有一个或多个能与其他烯键式不饱和基团反应从而成为聚合材料的一部分或附着于成形聚合物材料中的聚合物材料上的烯键式不饱和基团。

[0066] 一些活性剂为生物学活性剂。如本文所用，术语“生物学活性剂”和“生物活性剂”可互换使用，指的是对诸如细菌或其他微生物、植物、鱼类、昆虫、或哺乳动物的生命系统具有某些已知影响的化合物或化合物的混合物。添加生物活性剂的目的是为了影响生命系统，例如影响生命系统的代谢。生物活性剂的例子包括但不限于，药物、除草剂、杀虫剂、抗微生物剂、消毒剂 and 防腐剂、局部麻醉剂、收敛剂、抗真菌剂、抗菌剂、生长因子、维生素、草本植物提取物、抗氧化剂、类固醇或其他抗炎剂、促进伤口愈合的化合物、血管扩张剂、诸如 α -羟基酸或 β -羟基酸之类的剥脱剂、酶、营养物质、蛋白质和碳水化合物。还有其他的生物活性剂包括人工晒黑剂、晒黑促进剂、皮肤舒缓剂、皮肤紧缩剂、抗皱剂、皮肤修复剂、皮脂抑制剂、皮脂刺激剂、蛋白酶抑制剂、抗痒剂成分、毛发生长抑制剂、毛发生长加速剂、皮肤增感剂、抗痤疮处理剂、脱毛剂、毛发去除剂、鸡眼去除剂、疣去除剂、防晒剂、驱虫剂、除臭剂和止汗剂、毛发着色剂、漂白剂和去头皮屑剂。可以使用本领域中已知的任何其他合适的生物活性剂。

[0067] 其他活性剂没有生物学活性。添加这些活性剂以为成形聚合物材料提供某些非生物学功能。也就是说，添加这些活性剂的目的不是为了影响生命系统，例如不是为了影响生命系统的代谢。例如，可选择合适的活性剂以改变成形聚合物材料的气味、电荷、颜色、密度、pH 值、同渗容摩、水活度、离子强度或折射率。还可以选择活性剂以提供活性基团或化合物。非生物学活性剂的例子包括乳化剂或表面活性剂（包括阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性离子表面活性剂、非离子表面活性剂以及它们的组合）、颜料、无机氧化物（例如二氧化硅、二氧化钛、氧化铝和氧化锆）、诸如芳香治疗剂和香水之类的香料、气味吸收剂、湿润剂、润滑剂、染料、漂白剂或着色剂、调味剂、诸如闪光剂之类的装饰剂、润肤剂、酸、碱、缓冲剂、指示剂、可溶性盐、螯合剂等。当计算溶胀的成形聚合物材料或干的成形聚合物材料的前体组合物时，室温下为液体并且在使用的量下与水可混溶的一些湿润剂（例如，二醇及其他多元醇）被视为极性溶剂的一部分。

[0068] 在一些实施例中，活性剂为指示剂。任何适当的化学品均可用于指示剂。指示剂可以（例如）检测特定的 pH 值范围或某一特定类别的化合物的存在。一些特定类别的化合物的存在可导致颜色的变化。例如茚三酮可以用来检测蛋白质或氨基的存在。指示剂也可以是典型的 pH 值指示剂，例如甲基蓝或酚酞。

[0069] 可将无机氧化物的纳米粒子添加到成形聚合物材料中以增加成形聚合物材料的

折射率。例如,成形聚合物材料可负载氧化锆纳米粒子或二氧化钛纳米粒子。可利用(例如)美国专利 No. 6, 376, 590(Ko1b 等人)和美国专利公开 No. 2006/0148950A1(Davidson 等人)中描述的方法来制备氧化锆纳米粒子。

[0070] 任何活性剂均可以具有可聚合基团。活性剂上的可聚合基团可用来防止活性剂迁出成形聚合物材料。具有烯键式不饱和基团以及季氨基的阳离子单体可以起到抗微生物剂的作用,可以包括在前体组合物的可聚合材料中。阳离子单体往往是具有季氨基的(甲基)丙烯酸酯。

[0071] 在某些情况下,成形聚合物材料可具有未反应的可聚合基团。成形聚合物材料中未反应的可聚合基团可在形成之后与具有可聚合基团的活性剂反应。例如,可以使具有烯键式不饱和基团和季氨基的阳离子单体与具有未反应的烯键式不饱和基团的成形聚合物材料发生反应。可将包含成形聚合物材料、阳离子单体和光引发剂的混合物暴露于光化辐射,从而使阳离子单体的烯键式不饱和基团与成形聚合物材料的未反应的烯键式不饱和基团发生反应。反应产物为具有连接的季氨基的成形聚合物材料。

[0072] 成形聚合物材料可在具有至少两个分开的井的模具中形成。提供模具以限定成形聚合物材料的尺寸和形状。将前体组合物加入并保留在模具的井内。然后将前体组合物暴露于辐射以使可聚合材料至少部分地聚合。井内至少部分聚合的材料形成第一溶胀的成形可聚合材料。

[0073] 模具可为膜、片、网、束带、辊、筒、带状物、离散颗粒或其他三维形状或结构,或它们的组合,针对这些形状或结构可施加流动的或部分流动的材料,例如前体组合物。可用聚合物材料、金属材料、陶瓷材料或它们的组合来形成模具。选用于模具的材料通常具有适用于特定应用的特性。在形成模具中待考虑的一些特性包括物理特性、化学特性、光学特性、电特性和热特性。

[0074] 形成的模具在其表面上可具有特征。这些特征可从模具转移到被施加或涂覆到该模具的流动或部分流动材料上。模具的表面可为平滑的、部分平滑的、有纹理的、或它们的组合。具有纳米、微观和宏观复制型特征和图案的纹理化或结构化表面的例子在美国专利 No. 6, 649, 249(Engle 等人)和美国专利 No. 7, 105, 809(Wood 等人)中有所描述。模具还可包括具有规则特征或无规特征的结构化表面,所述特征在空间上位于整个表面上。

[0075] 模具还包括通常称为井的特征。井可表示为腔体、区域、口袋、脊、槽等。井在表面上提供了用于保持流动的或部分流动的材料的位置。井通常具有体积,其具有诸如直径、半径、高度、宽度和长度之类的维度。井内的材料可由壁和/或设置在模具上或模具内的其他特征来保持。在一个实施例中,井可位于模具的结构化表面内。模具的井相对彼此可进行独立地设置,其中利用隔带(如,区域)隔开井。

[0076] 井可具有不同的形状。井的形状实例可包括圆锥形、立方体、三角形、矩形、棱锥形以及其他适用于保持材料体积的形状。井的基部指井内通常与井的顶部间隔开一定距离的位置。井的顶部可指将各个井彼此区分开的隔带或表面。在具有至少两个分开的井的模具中,第一井可与第二井具有相同的形状。在另一个模具中,第一井可与第二井具有不同的形状。

[0077] 相似地,井在其壁上、隔带上以及其内部可设置有无规的、部分无规的、或具有精确间距的特征。这些特征的一些可包括凸起和凹陷。这些特征通常称为外形特征。

[0078] 井的外形特征的一些实例从具有平行竖直平壁的立方体井的极端变化到半球状井的极端,其中在这两个极端之间存在任何可能的壁的实心几何构造。其他的实例外形或外形特征包括具有角平壁的锥形井、具有角平壁的截棱锥井以及立体角成型井。

[0079] 井内或井本身内的外形特征的一些可在纳米级别、微观上或宏观上形成。相似地,外形特征中的一些可见于模具上或者至少井之间的隔带区域上。这些特征的尺寸可受限于用于制造特征的模具或设备。一般来讲,具有微结构化表面的模具(例如)可在至少一个表面上具有所需外形。这些微结构包括特征构造,使得结构的至少两个维度为微观的。微观特征足够小,以至于需要光学装置来帮助肉眼确定其形状。外形特征的尺寸范围在三个可能维度(进/出模具平面的方向、以及沿模具平面的每个方向)的至少两个上为约 200 微米或更小。外形特征具有所需的特征尺寸(例如沿任何维度测得的长度)和特征密度(模具表面每单位面积的特征)。前文所述的特征可为表示从平坦的平表面背离或偏离的任何结构。这些特征中的一些可包括凸起的那些(小结、小柱、隆起、脊)或凹陷的那些(窝凹、裂缝、裂纹、裂隙)。微结构化表面也可具有凸起和凹陷特征的组合(如,槽和脊、凸起和凹陷的棱锥)。就脊、槽或交叉平面而言,特征可为这些脊、槽或平面的拐角或直线交叉。

[0080] 特征可使得其特征长度在全部的三个维度方向上(即,进/出膜的平面的方向,以及沿膜平面的每个正交方向)是相似的。反之,特征可使得其特征长度在一个或多个方向上与在其他方向上(即,在诸如脊或槽之类的特征的情况下)相比稍长或甚至更长。

[0081] 在一些实施例中,微结构化特征包括在一个或多个方向上具有 200 微米的最大特征长度的那些。在一些实施例中,最大特征长度为 50 微米,在另一个实施例中,特征长度小于 10 微米。在一些实施例中,在一个或多个方向上的最小特征长度为 1 纳米。在其它实施例中,最小特征长度为 10 纳米,在另一个实施例中,最小特征长度为 100 纳米。另外在一些实施例中,模具中微结构化特征的密度范围可为 100 特征/平方毫米(mm^2)或更高。在一些实施例中,模具可具有大于 1,000 特征/ mm^2 或更高的密度,并且在其它实施例中,具有大于 10,000 特征/ mm^2 的密度。图 1 示出了具有至少两个分开的井的模具,以及位于井内的特征。

[0082] 在一些实施例中,特征可存在于规则的重复基底上,或者它们可为无规的。在其它实施例中,特征可存在于模具的整个表面上,或者它们可仅存在于诸如井之类的区域内或存在于任选的隔带区域上,在该区域中有待沉积流动的或部分流动的材料。

[0083] 可使用模具的至少两个分开的井来保持流动的或部分流动的材料,例如前体组合物。前体组合物通常为由可固化的、可聚合的或可交联的分子组成的液体组合物,其与模具接触时发生固化。前体组合物通常具有足够的粘度,以使该组合物流入和加入到模具的至少两个分开的井中。

[0084] 可通过不同的方法将前体组合物设置在模具的至少两个分开的井的至少一部分内。设置或添加方法中的一些包括(但不限于)重力填充、压力填充或真空填充。在一个实例中,可通过毛细管作用将前体组合物设置在井的至少一部分内。可将前体组合物设置在井的至少一部分内,以使得前体组合物设置在至少两个分开的井的至少 5% 的体积内。在一些实施例中,设置的前体组合物可占至少两个分开的井的体积的至少 15%、至少 25% 或至少 35%。设置的前体组合物可占至少两个分开的井的体积的高达 100%、高达 90%、高达 80% 或高达 70%。前体组合物可设置在至少两个分开的井的至少一部分内,其范围为至少

两个分开的井的体积的 5% 至 100%、15% 至 90%、25% 至 80% 或 35% 至 70%。

[0085] 在一些实施例中,设置的前体组合物可填充超过至少两个分开的井的体积的 100%。在该体积下,前体组合物可覆盖井之间的隔带区域,所述隔带区域在两个分开的井之间提供连接。成形聚合物材料可为膜或片的形式,所述膜或片与井内的可聚合材料附接。

[0086] 将前体组合物设置在模具的井内之后,可通过将这两个分开的井的前体组合物暴露于辐射来使前体组合物至少部分地固化。辐射使得可聚合材料至少部分地聚合,其中可聚合材料每单体分子具有的烯键式不饱和基团的平均数目等于至少 1.2。可聚合材料是通过自由基聚合方法进行聚合。可聚合材料呈现模具的至少两个分开的井的内部形状和特征。井内或者模具的微结构化表面上的特征的大部分将为在成形聚合物材料设计或显示的特征的负像。例如,在模具表面上具有井的脊将在成形聚合物材料的表面上显示为槽。

[0087] 用于使可聚合材料聚合的辐射可称为光化辐射(如,波长在光谱的紫外线或可见光区的辐射)、加速粒子(如,电子束辐射)、热(如,加热或红外线辐射)等。辐射往往是光化辐射或加速粒子,因为这些能源往往可以对聚合的引发和速率提供良好的控制。另外,光化辐射和加速粒子可用于相对低温下的固化。这样可以避免使可能对相对高温敏感的组分降解,而相对高温的情况可能需要用热辐射引发聚合反应。可以使用能在电磁频谱的理想区域上产生能量的任何适当的光化辐射源。示例性的光化辐射源包括汞灯、氙灯、碳弧灯、钨丝灯、激光、日光、发光器件(LED)等。

[0088] 辐射源可为单一的辐射源,或者为相同或不同的多个辐射源。辐射源提供能量,例如红外线辐射、可见光辐射、紫外线辐射、电子束辐射、微波辐射或射频辐射。具体应用的能源将取决于具体的前体组合物。合适的非电离辐射源包括连续的和脉冲的辐射源,可以是宽带或窄带辐射源,例如单色辐射源。示例性的非电离辐射源包括但不限于,汞灯(例如低、中、和高压型以及它们的带有添加剂或掺杂型的)、荧光灯、杀菌灯、金属卤化物灯、卤素灯、发光二极管、激光、准分子灯、脉冲氙灯、钨灯和白炽灯。可以使用红外辐射源和微波辐射源,以及诸如电子束之类的电离辐射源。也可以使用组合的辐射源。

[0089] 在一些示例性的方法中,可以使用波长范围为 100 至 1000 纳米(nm)、100 至 800 纳米或 100 至 700 纳米的电磁辐射。在一些方法中,可以使用波长范围为 100 至 400 纳米或 200 至 400 纳米的紫外线辐射。例如可以使用来自准分子源的波长低于 200 纳米的紫外线辐射。在一些实施例中,辐射源为高辐射率的紫外线源,例如至少 100W/英寸(40W/cm)的中压汞灯。也可以使用低辐射率灯,包括低压汞灯,例如杀菌灯。

[0090] 将前体组合物暴露于辐射的时间通常不超过 30 秒、不超过 15 秒、不超过 10 秒、不超过 5 秒、不超过 3 秒、不超过 2 秒、不超过 1 秒或不超过 0.5 秒。在暴露于辐射后,可聚合材料可至少部分地聚合以形成溶胀的成形聚合物材料。暴露于辐射期间,可聚合材料可交联或者聚合物链可扩展。

[0091] 通过以下方式形成成形聚合物材料:使前体组合物在井内经受辐射,从而导致可聚合材料的自由基聚合。聚合的聚合物材料呈现模具的井的形状。由于前体组合物除可聚合材料之外还包含极性溶剂,因此成形聚合物材料被极性溶剂溶胀。成形聚合物材料可描述为第一溶胀的成形聚合物材料、水凝胶成形聚合物材料、由溶剂溶胀的成形聚合物材料溶或溶胀的成形聚合物材料。所有这些术语在本文中可互换使用。

[0092] 溶胀的成形聚合物材料中的聚合物材料通常发生交联,但它可包含一些未反应的

可聚合基团或反应性基团。未反应的可聚合基团通常包括能够进一步进行自由基反应的烯键式不饱和基团。可以存在诸如羟基或氨基之类的其他类型的可聚合基团,它们能够进行缩合反应或亲核取代反应。

[0093] 图 2 示出了实例 1 中形成的溶胀的成形聚合物材料。溶胀的成形聚合物材料包含图 1 所示的具有至少两个分开的井的模具的反相外形。

[0094] 在一些实施例中,溶胀的成形聚合物材料还可包含活性剂。活性剂可存在于用来制备溶胀的成形聚合物材料的前体组合物中。或者,可使溶胀的成形聚合物材料干燥并用吸着物进行第二次溶胀。即,干的成形聚合物材料可吸附吸着物以形成第二溶胀的成形聚合物材料。吸着物往往包括活性剂。活性剂可以是生物学活性剂、非生物学活性剂或其混合物。合适的活性剂如上所述。

[0095] 当包括在前体组合物中时,活性剂优选对用来使材料聚合的辐射是稳定的和/或耐辐射的。如果在形成成形聚合物材料之后添加对辐射不稳定的或不耐辐射的活性剂可能会更好(即,可以干燥成形聚合物材料,然后使之暴露于包含活性剂的吸着物)。活性剂往往可以添加到前体组合物中,或者可以在形成成形聚合物材料之后再添加,与之不同的是,处理剂通常只包含在前体组合物中。

[0096] 活性剂的量按溶胀的成形聚合物材料的重量计可在 0 至 70 重量%的范围内。在一些示例性的溶胀的成形聚合物材料中,活性剂的量不大于溶胀的成形聚合物材料的 50 重量%、40 重量%、30 重量%、20 重量%、10 重量%、5 重量%、2.5 重量%或不大于 1 重量%。

[0097] 一些示例性的溶胀的成形聚合物材料可包含按溶胀的成形聚合物材料的总重量计为不大于 90 重量%的聚合物材料、至少 10 重量%的极性溶剂和 0 至 30 重量%的活性剂。

[0098] 溶胀的成形聚合物材料通常为均质的并且通常不包括除由模具赋予的那些特征之外的可辨别特征。在溶胀的成形聚合物材料上形成的槽或特征可得自井的表面。包含极性溶剂和聚合物材料的聚合物基质通常作为溶胀的成形聚合物材料中的单相存在,且溶剂和聚合物材料之间没有可辨别的边界。然而,如果存在活性剂,则活性剂可均匀或不均匀地分布在成形聚合物材料中。此外,活性剂可以存在于聚合物基质之外的单独的相中。

[0099] 一般来讲,当在显微镜下观察时,例如使用放大高达 50 倍的环境扫描电子显微镜观察时,成形聚合物材料(即,不含活性剂的那些)的均匀性的特征在于不具有可辨别的孔隙或空隙。当在放大高达 50,000 倍的场发射扫描电子显微镜下观察时,成形聚合物材料通常不具有可辨别的孔隙或空隙。

[0100] 通常不使用可能散射光的不透明组分来制备溶胀的成形聚合物材料。这些材料可为清澈的或透明的,具有很小的或不具有不透明度或雾度。在一些实施例中,清澈的溶胀成形聚合物材料是优选的。在其它实施例中,透明度不是必需的,可添加可影响成形聚合物材料的外观的多种组分。

[0101] 涉及成形聚合物材料时使用的术语“透明的”是指所述成形聚合物材料在以视觉上能够检测到的量下不会显示出对可见光的显著散射。在一些实施例中,空气或其他气体可夹带于成形聚合物材料中。空气或其他气体可在相边界上产生不透明性;然而,这不是聚合材料在极性溶剂中的相分离。如果包含光滑或平坦表面(即,无图案的)的厚度为 250 微米的无色、视觉上无空隙的固化膜在 550 纳米的波长下具有至少 85%的透射率,那么就认为该成形聚合物材料是透明的。在一些实施例中,至少 88%、至少 90%、至少 95%的 550

纳米波长的光可透过该成形聚合物材料。

[0102] 雾度或不透明度可使用雾度计进行表征,例如使用具有宽带光源的 BYK-Gardner Hazegard Plus 雾度计。通过成形聚合物材料的透射比可为至少 85%、至少 88%、至少 90% 或至少 95%,且雾度小于 15%、小于 12%、小于 10% 或小于 5%。雾度在许多实施例中是相分离的表征。

[0103] 成形聚合物材料可为刚性的或弹性体的,并且可以很容易或不容易被粉碎(如,易碎的)。较高的聚合物材料含量往往会增大成形聚合物材料的模量和挤压强度。通过使用具有较高平均官能度的前体组合物以达到较大的交联,这也往往会增加成形聚合物材料的模量和挤压强度。平均官能度是指每单体分子的可聚合基团(烯键式不饱和基团)的平均数目。

[0104] 成形聚合物材料可具有各种尺寸。成形聚合物材料的尺寸取决于用于产生形状的模具内的井(包括井表面上的特征)的尺寸,前体组合物在辐射固化之前可具有任何尺寸。在一些实施例中,成形聚合物材料的尺寸可在小于 1 微米至几千微米或更高的范围内。在其它实施例中,尤其合适的尺寸,例如成形聚合物材料的高度或深度,在 0.5 至约 5000 微米的范围内、在 1 至 1000 微米的范围内、在 10 至 1000 微米的范围内或在 100 至 1000 微米的范围内。成形聚合物材料的长度或宽度在 0.5 至 5000 微米的范围内、在 1 至 1000 微米的范围内或在 100 至 1000 微米的范围内。

[0105] 前体组合物暴露于辐射之后,可聚合材料至少部分地聚合以形成第一溶胀的成形聚合物材料。第一溶胀的成形聚合物材料可从模具中去除。溶胀的成形聚合物材料通常具有模具的井的尺寸。照惯例,可利用重力或振动技术将成形聚合物材料从模具中去除。

[0106] 在一个实施例中,可通过施加极性溶剂来去除第一溶胀的成形聚合物材料。可将极性溶剂(如,水)施加至溶胀的成形聚合物材料上,使得溶胀的成形聚合物材料从模具中剥离出来。极性溶剂可改变成形聚合物材料的尺寸(如,溶胀),使得成形聚合物材料从模具的井中翘起或挤压出来。离开井之后,溶胀的成形聚合物材料可保持图 2 中所示的井的反相特征。

[0107] 在成形聚合物材料以及制备成形聚合物的方法的一些实施例中,可从第一溶胀的成形聚合物材料中移除极性溶剂的至少一部分以形成干的成形聚合物材料。然后可使干的成形聚合物材料与吸着物接触足够的时间,以用于使干的成形聚合物材料吸附吸着物的至少一部分。即,可将第一溶胀的成形聚合物材料干燥以形成干的成形聚合物材料,然后将其与吸着物接触以形成第二溶胀的成形聚合物材料。吸着物可包含至少一种活性剂。除了活性剂之外,吸着物还可包含诸如液体或超临界流体之类的流体。一些示例性的吸着物包含活性剂加上极性溶剂。

[0108] 本文中的术语“吸附”是指吸附、吸收或其组合。同样,术语“吸附作用”是指吸附作用、吸收作用或其组合。吸附作用可以是化学过程(即,发生化学反应)、物理过程(即,没有发生化学反应)或两者兼有。术语“吸着物”指可被诸如干的成形聚合物材料之类的成形聚合物材料吸附的组合物。

[0109] 更具体地讲,提供了制备包含活性剂的成形聚合物材料的方法。所述方法包括形成前体组合物,所述前体组合物包含(a)极性溶剂和(b)与极性溶剂形成单相的可聚合材料。可聚合材料能够进行自由基聚合并且每单体分子具有的烯键式不饱和基团的平均数目

大于 1.2。所述方法还包括将前体组合物的一部分加入具有至少两个分开的井的模具中,其中所述前体组合物保持在井内。将前体组合物设置在两个分开的井的至少一部分内。将井内的前体组合物暴露于辐射足够长的时间,以使可聚合材料至少部分地聚合并且形成第一溶胀的成形聚合物材料。所述方法还包括从第一溶胀的成形聚合物材料中移除极性溶剂的至少一部分以形成干的成形聚合物材料。然后使干的成形聚合物材料与吸着物接触足够的时间,以用于使干的成形聚合物材料吸附吸着物的至少一部分并且形成第二溶胀的成形聚合物材料。吸着物通常包含活性剂。

[0110] 为形成干的成形聚合物材料而从第一溶胀的成形聚合物材料中移除的极性溶剂量可为所需的任意量,最高为初始前体组合物中的存在量。干的成形聚合物材料通常包含成形聚合物材料中剩余的至少少量极性溶剂。另外,如果要使成形聚合物材料与吸着物接触以将活性剂吸附到成形聚合物材料之内或之上,那么干的成形聚合物材料中存在的极性溶剂量按干的成形聚合物材料的重量计通常不超过 25 重量%。干的成形聚合物材料中的极性溶剂量可低于干的聚合物型成形聚合物材料的重量的 20 重量%、15 重量%、10 重量%、5 重量%、2 重量%或 1 重量%。一般来讲,从第一溶胀的成形聚合物材料中移除的溶剂越多,干的成形聚合物材料能够吸附的吸着物量就越大。

[0111] 当移除溶剂时,第一溶胀的成形聚合物材料收缩并且可基于模具的井而出现类似于菱陷的、变形的或瘪气的形状;当在横截面上观察时,干的成形聚合物材料可具有不同的形状。干的成形聚合物材料的横截面形状将取决于第一溶胀的成形聚合物材料的横截面形状。收缩量则取决于最初存在于第一溶胀的成形聚合物材料中的极性溶剂的体积以及通过干燥移除其的程度。成形聚合物材料可在所有的三个维度上单独地或一致地进行收缩。

[0112] 干的成形聚合物材料(特别是在不存在活性剂或其他不溶性添加剂的情况下)通常保持均质,并且不包含宏观(即,大于 100nm)的内部孔隙或通道。一般来讲,当在显微镜下观察时,成形聚合物材料不具有可辨别的孔隙或空隙。通常,当使用放大高达 50 倍的环境扫描电子显微镜观察时,不具有可辨别的孔隙。当使用放大高达 50,000 倍的场发射扫描电子显微镜观察时,一些成形聚合物材料不具有可辨别的孔隙。干的成形聚合物材料可具有高模量、高挤压强度或它们的组合。这些特性可类似或优于溶胀的成形聚合物材料的特性。

[0113] 可通过多种方法中的任意一种来干燥溶胀的成形聚合物材料(即,可移除溶胀的成形聚合物材料中的至少一部分极性溶剂),这些方法包括在诸如对流烘箱之类的常规烘箱中进行加热、微波炉加热、空气干燥、冷冻干燥或真空干燥。用于干燥给定的成形聚合物材料组合物的最佳方法依赖于溶胀的成形聚合物材料中存在的极性溶剂的种类和量,以及成形聚合物材料中组分(例如生物活性剂)的热稳定性。当存在水时,优选的干燥方法包括常规烘箱(例如对流烘箱)、微波炉、真空炉、和冷冻干燥。对于水来说,大气压力下干燥的合适温度往往接近或超过 100°C。在一些情况下可能有利的是将干的成形聚合物材料加热至更高的温度。这可通过缩合或其他化学反应来改善成形聚合物材料的强度。例如,可将成形聚合物材料加热至超过 140°C、超过 160°C 或甚至超过 180°C。当干燥成形聚合物材料以形成(例如)膜或片时,成形聚合物材料不会发生聚结。相反,干的成形聚合物材料趋于保持为独立的成形聚合物材料。

[0114] 干的成形聚合物材料可易于(例如)通过浸渍吸着物而再次溶胀,从而恢复其近

似于原始尺寸的溶胀状态。通常,可被干的成形聚合物材料吸附以形成第二溶胀的聚合物型成形聚合物材料的吸着物的体积几乎等于极性溶剂和在干燥过程中从第一溶胀的成形聚合物材料中移除的其他非聚合组分的体积。在前体组合物和所得第一溶胀的成形聚合物材料中存在的极性溶剂与用来使成形聚合物材料再次溶胀(例如,使干的成形聚合物材料溶胀)的吸着物中的溶剂不同的情况下,干的成形聚合物材料可能会溶胀得非常少,或者可能因聚合而溶胀超出其原始的尺寸。例如,包含非极性溶剂的吸着物需要一天或比一天更长的时间段来再次溶胀干的成形聚合物材料,使其达到最终尺寸。

[0115] 可使干的成形聚合物材料负载活性剂,特别是对在形成溶胀的成形聚合物材料期间遇到的热量或辐射敏感的那些,例如药物、药品、杀虫剂、除草剂、染料、香料或它们的混合物。为了提供具有活性剂的成形聚合物材料,使干的成形聚合物材料与包含活性剂的吸着物接触。如果活性剂非液体,则吸着物通常还包含诸如极性溶剂或超临界流体(例如二氧化碳)之类的流体。吸着物可以为溶液、悬浮液、乳液(粗滴乳状液、微乳液或纳米乳液)或分散体。在许多实施例中,吸着物为溶液。干的成形聚合物材料通常吸附吸着物的至少一部分。将干的成形聚合物材料暴露于吸着物导致活性剂对成形聚合物材料的浸渍。

[0116] 吸着物往往包含活性剂和诸如极性溶剂之类的液体。液体的吸附通常导致成形聚合物材料发生溶胀。液体通常有利于活性剂向成形聚合物材料内的传送。液体通常将活性剂携带到整个成形聚合物材料,以形成均质的溶胀的成形聚合物材料。然而在一些实施例中,活性剂可保留在成形聚合物材料的表面上,或者整个成形聚合物材料内可以具有活性剂的梯度,其中表面上的浓度较高。例如,活性剂的尺寸(如,分子尺寸)、其相对成形聚合物材料的电荷、以及极性溶剂的组成可影响活性剂向干的成形聚合物材料的迁移(例如,扩散)。

[0117] 干的成形聚合物材料通常可吸附的吸着物量按干的成形聚合物材料的重量计等于至少 10 重量%、至少 20 重量%、至少 40 重量%、至少 50 重量%、至少 60 重量%、至少 80 重量%、至少 100 重量%、至少 120 重量%、至少 140 重量%、至少 160 重量%、至少 180 重量%或至少 200 重量%。在一些实施例中,重量增量按干的成形聚合物材料的重量计小于 300 重量%、小于 275 重量%或小于 250 重量%。

[0118] 成形聚合物材料可为活性剂的载体,所述活性剂可存在于成形聚合物材料的内部的至少一部分中,或者存在于成形聚合物材料的表面的至少一部分上。活性剂可包含在用来形成成形聚合物材料的前体组合物中。或者,活性剂可被已至少部分干燥的成形聚合物材料吸附。成形聚合物材料可提供活性剂的由扩散控制的、出入于本体的传送。也就是说,在许多实施例中,活性剂可扩散到成形聚合物材料内、从成形聚合物材料扩散出来、或两者兼有。可通过下述方式来控制扩散速率:例如改变聚合物材料和交联密度、改变极性溶剂、改变活性剂在极性溶剂中的溶解度,以及改变活性剂的分子量。扩散可进行几个小时、几天、几个星期或几个月。

[0119] 在某些应用中,期望包含活性剂的成形聚合物材料处于干燥状态。将干的成形聚合物材料暴露于吸着物以形成包含活性剂的第二溶胀的成形聚合物材料,由此添加活性剂之后,可以再次干燥第二溶胀的成形聚合物材料。当此干的成形聚合物材料暴露于水分时,活性剂可从成形聚合物材料中扩散。活性剂在成形聚合物材料中一直为潜伏状态,直到暴露于水分。也就是说,活性剂可储存在干的成形聚合物材料内直到成形聚合物材料暴露于

水分。这可防止活性剂在不需要时的浪费或损失,并且可以提高许多对水分敏感的活性剂的稳定性,这些活性剂可能会通过水解、氧化或其他机理而发生降解。利用由扩散控制的活性剂的摄取或递送的潜在应用包括(例如)给药、伤口处理和持续释放抗菌及抗真菌剂保护、空气清新剂、定时释放杀虫剂、以及对诸如鱼类或哺乳动物之类的高等动物的定时释放引诱剂。

[0120] 在一些实施例中,将成形聚合物材料暴露于吸着物、干燥形成干的成形聚合物材料并再次暴露于水分。可通过吸附和干燥步骤来进行成形聚合物材料的多次再生。可用吸着物进行成形聚合物材料的多次再生。在另一个实施例中,可使包含第一活性剂的成形聚合物材料暴露于第二活性剂或其他材料的浓溶液。第二活性剂可吸附进成形聚合物材料中以形成具有不止一种活性剂的成形聚合物材料。第二活性剂可吸附进成形聚合物材料中以替代该成形聚合物材料中的第一活性剂。活性剂的组合可被成形聚合物材料吸附并任选干燥。

[0121] 作为伤口敷料,可使成形聚合物材料负载能提供治疗功效的各种活性剂。包含这些活性剂的伤口敷料可减少或消除伤口的感染。此外,当将治疗性活性剂加入成形聚合物材料中时,这些伤口敷料可加快伤口愈合的速度,这些治疗性活性剂例如为抗炎药物、生长因子、 α -羟羧酸、诸如基质金属蛋白酶(MMP)抑制剂之类的酶抑制剂、酶活化剂、血管扩张剂、趋化剂、止血剂(如,凝血酶)、抗微生物剂、抗组胺剂、抗毒素剂、麻醉剂、止痛剂、维生素、营养物质或它们的组合。当用于伤口敷料时,通常将成形聚合物材料在用于高度渗流的伤口之前进行干燥,但也可在溶胀状态下使用,以增加干的伤口的湿度。

[0122] 在一些实施例中,溶胀的成形聚合物材料可用于向哺乳动物组织或成形聚合物材料外的其他环境递送抗微生物剂。可添加至成形聚合物材料中的一些示例性的抗微生物剂包括碘及其各种络合形式,后者通常称为碘伏。碘伏为元素碘或其他碘物质(如,三碘化物)与某些载体的络合物。碘伏可在元素碘或其他碘物质与聚合物基质本身之间形成。例如,诸如聚乙二醇之类的载体是已知的。这些碘伏不仅通过增加碘的溶解度、而且还通过减少溶液中游离分子碘的含量并通过提供一类持续释放的碘贮备而起作用。可以使用聚合物载体来形成碘伏,所述聚合物载体(例如)为聚乙烯吡咯烷酮(PVP);N-乙烯基内酰胺与其他不饱和单体的共聚物,所述其他不饱和单体(例如)为,但不限于,丙烯酸酯和丙烯酰胺;各种聚醚二醇(PEG),包括含聚醚的表面活性剂,例如壬基酚乙氧基化物等;聚乙烯醇;聚羧酸,例如聚丙烯酸;聚丙烯酰胺;以及多糖,例如右旋糖。其他合适的碘伏包括美国专利 No. 4,597,975(Woodward 等人)中描述的质子化的氧化胺表面活性剂-三碘化物络合物。在一些应用中,碘伏为聚维酮-碘。这是可商购的聚维酮-碘 USP,其为 K30 聚乙烯吡咯烷酮与碘化物的络合物,其中可利用的碘为约 9 重量%至约 12 重量%。

[0123] 在一些实施例中,可在前体组合物或吸着物中使用抗微生物剂的各种组合。可使用与前体组合物或所得成形聚合物材料相容的任何其他已知抗微生物剂。这些包括但不限于,诸如葡萄糖酸氯己定(CHG)之类的氯己定盐;对氯间二甲苯酚(PCMX);三氯生;六氯酚;甘油和丙二醇的脂肪酸单酯和单醚,例如甘油单月桂酸酯、甘油单辛酸酯、甘油单癸酸酯、丙二醇单月桂酸酯、丙二醇单辛酸酯、丙二醇单癸酸酯;苯酚;包括(C₁₂-C₂₂)疏水基和季铵基团或质子化叔氨基的表面活性剂和聚合物;含季氨基的化合物,例如季硅烷和聚季胺,如聚六亚甲基双胍;含银化合物,例如银金属、银盐,例如氯化银、氧化银和磺胺嘧啶银;

对羟基苯甲酸甲酯；对羟基苯甲酸乙酯；对羟基苯甲酸丙酯；对羟基苯甲酸丁酯；奥替尼啶；2-溴-2-硝基丙烷-1,3-二醇；或它们的混合物。其他抗微生物剂在美国专利申请公开 No. 2006/0052452 (Scholz 等人)、2006/0051385 (Scholz 等人) 和 2006/0051384 (Scholz 等人) 中有所描述。

[0124] 在一些实施例中，可在极性溶剂中具有有限溶解度的抗微生物剂溶于挥发性溶剂中，随后由成形聚合物材料吸附。然后可通过蒸发移除挥发性溶剂。

[0125] 在一些实施例中，活性剂可吸附进成形聚合物材料中以将任意的上述活性剂递送至皮肤，用于透皮递送至真皮。透皮递送的一个实例包括贴片形式，其类似于伤口敷料。包含活性剂的成形聚合物材料可与皮肤直接接触或者可不与皮肤直接接触，但可用作活性剂的贮存器。

[0126] 另外，成形聚合物材料可用于浓缩诸如污染物或毒素之类的各种材料。例如，成形聚合物材料可用于消除供水系统或生态系统中的污染物。通过将各种官能团整合进诸如螯合剂之类的成形聚合物材料中，可以移除重金属、放射性污染物等。

[0127] 成形聚合物材料通常包含未反应的烯键式不饱和基团。这些烯键式不饱和基团可与其他单体反应，例如涂层组合物中的单体。可使成形聚合物材料聚合到最后的涂层当中。此外，一些成形聚合物材料具有能进一步反应的其他官能团。例如，包括在前体组合物中的一些聚（环氧烷（甲基）丙烯酸酯）具有能进行各种亲核取代反应或缩合反应的羟基。

[0128] 可使用成形聚合物材料组合物的示例性化妆品及个人护理产品的应用包括（但不限于）伤口护理产品，例如吸收过多渗出物的吸收性伤口敷料和伤口填料；急救敷料、热/冷填料、婴儿产品，例如婴儿洗发剂、洗液、粉剂和霜剂；浴用品，例如浴油、浴片和浴盐、泡沫浴剂、洗浴香水和洗浴胶囊；眼部化妆品，例如眉笔、眼线膏、眼影、洗眼液、眼部卸妆油膏和睫毛膏；香水制剂，例如科隆香水和花露水、花露粉和花露袋；非染色发用制剂，例如护发剂、发胶、直发剂、烫发水、淋洗剂、洗发剂、滋补剂、化妆剂以及其他梳理助剂；有色化妆品；染发制剂，例如染发剂、毛发染色剂、洗发水、染发喷剂、毛发美白剂和毛发漂白剂；化妆品，例如面部底粉、粉底、腿部和身体的涂料、唇膏、化妆基底、胭脂和固妆剂；护甲用品，例如基底层和底涂层、表皮软化剂、指甲霜和指甲液、指甲延伸材料、指甲油和指甲光亮油，以及指甲油和指甲光亮油清除剂；口腔卫生用品，例如洁齿剂、漱口水和持续释放的牙周用品和口腔用品，其中每种用品用于预防和治疗齿龈炎；个人清洁用品，例如浴皂和清洁剂、除臭剂、冲洗液及妇女卫生用品；剃须用品，例如剃须后洗液、胡须软化剂、男用滑石粉、剃须膏、剃须皂和剃前洗液；皮肤护理用品，例如清洁制品、皮肤防腐剂、脱毛剂、面部及颈部清洁剂、身体及手部清洁剂、脚气粉和喷剂、保湿剂、夜间用品、贴面膏和润肤剂；以及防晒用品，例如防晒霜、防晒胶和防晒液和室内防晒制品。

[0129] 在某些应用中，成形聚合物材料包含能检测是否存在另一种感兴趣的化合物的指示剂。可使用包含指示剂和诸如极性溶剂（例如，水、二甲基甲酰胺等）之类的任选流体的吸着物将指示剂加入到前体组合物或干的成形聚合物材料中。可使成形聚合物材料与可能含有待检测化合物的样品接触。如果样品中包含待检测的化合物，则指示剂的颜色会发生变化。如果指示剂暴露于样品时不会从成形聚合物材料中迁移出来，则成形聚合物材料的颜色会发生变化。如果指示剂在暴露于样品时会从成形聚合物材料中迁移出来，则样品本身会改变颜色。

[0130] 更具体地讲,可使成形聚合物材料负载诸如茛三酮之类的指示剂,茛三酮能够检测到含氨基材料的存在。干的成形聚合物材料通常是透光且无色的,可以负载茛三酮以形成黄色的成形聚合物材料。可使用包含茛三酮以及极性溶剂的吸着物来向成形聚合物材料中添加活性剂。含茛三酮的成形聚合物材料与含氨基的材料接触后,茛三酮从黄色变成鲜紫色。根据茛三酮和含氨基材料的相对扩散速率情况,成形聚合物材料的颜色可从黄色变成紫色,或者茛三酮可从成形聚合物材料中迁移出来,并且改变含氨基样品的颜色。例如,小的含氨基材料能够扩散到含茛三酮的成形聚合物材料中,使成形聚合物材料的颜色由黄色变为紫色。然而,相对较大的蛋白质不能像茛三酮从成形聚合物材料中迁出那样容易地扩散到该材料中。包含蛋白质的样品的颜色可变成紫色,而成形聚合物材料可能不会变成紫色。在一些包含有含氨基材料的混合物的其他实例中,成形聚合物材料和含氨基样品均可变成紫色。

[0131] 负载染料的成形聚合物材料可用作饱和指示剂。可将含染料的成形聚合物材料进行干燥。当成形聚合物材料与水接触时,染料可从成形聚合物材料中扩散出来,并改变水的颜色。或者,可以整合染料使得在没有水时呈无色,但当水吸附进成形聚合物材料中时变成有色。例如,诸如酚酞之类的某些 pH 值指示剂在干燥时无色的,但当湿润时则变成有色。

[0132] 通过以下实例进一步阐述本发明,这些实例是示例性的,并非旨在限制本发明的范围。

[0133] 实例

[0134] 在以下仅旨作为示例的实例中对本发明进行更具体的描述,因为在本发明范围内的许多修改和变化对于本领域技术人员来说是显而易见的。除非另外指明,否则以下实例中记录的所有份数、百分数和比例均按重量计,并且实例中所用的所有试剂均得自或可得自下述化学品供应商,或可由常规技术合成。

[0135] 测试方法 / 步骤

[0136] 抑制圈试验方法

[0137] 金黄色葡萄球菌 (Staphylococcus aureus) (ATCC 6538) (American Type Culture Collection, Manassas, VA), 革兰氏阳性 (+) 测试。

[0138] 采用 0.5 麦克法兰等价浊度标准 (McFarland Equivalence Turbidity Standard), 制备在购自 EMD Biosciences (Darmstadt, Germany) 的磷酸盐缓冲盐水 (PBS) 中浓度为每毫升 (mL) 大约 1×10^8 个菌落形成单元 (CFU) 的种菌悬浮液。将消毒棉涂敷器浸入种菌悬浮液中,在三个不同的方向上擦拭 Mueller Hinton II 板的干燥表面,由此制备菌苔 (即,覆盖板表面的细菌层)。形成 1 毫升 PBS 中含 1 克成形聚合物材料的成形聚合物材料悬浮液。将 10 微升 ($10 \mu\text{l}$) 的成形聚合物材料悬浮液 (包含 0.01 克成形聚合物材料) 涂覆至每 6 毫米的纸盘以形成润湿纸盘。将润湿纸盘用于每个 (Mueller Hinton II) 板。对于每种样品制备三个润湿纸盘,设置于每种介质类型的接种板上,并用消毒镊子对着琼脂用力按压,以确保与琼脂的完全接触。将该板在 $28^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 下温育 24 小时。检查盘的下面及周边区域的细菌生长,并记录抑制圈的直径。

[0139] 铜绿假单胞菌 (Pseudomonas aeruginosa) (ATCC 9027) (American Type Culture Collection, Manassas, VA), 革兰氏阴性 (-) 测试

[0140] 采用 0.5 麦克法兰等价浊度标准,制备在购自 EMD Biosciences (Darmstadt,

Germany) 的磷酸盐缓冲盐水 (PBS) 中浓度为每毫升大约 1×10^8 个菌落形成单元 (CFU) 的种菌悬浮液。将消毒棉涂敷器浸入种菌悬浮液中, 在三个不同的方向上擦拭 Mueller Hinton II 板的干燥表面, 由此制备菌苔 (即, 覆盖板表面的细菌层)。形成 1 毫升 PBS 中含 1 克成形聚合物材料的成形聚合物材料悬浮液。将 10 微升 ($10 \mu\text{l}$) 的成形聚合物材料悬浮液 (包含 0.01 克成形聚合物材料) 转移至每个 6 毫米的纸盘上以形成润湿纸盘。将润湿纸盘用于每个 (Mueller Hinton II) 板。对于每种样品制备三个润湿纸盘, 设置于每种介质类型的接种板上, 并用消毒镊子对着琼脂用力按压, 以确保与琼脂的完全接触。将该板在 $28^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 下温育 24 小时。检查盘的下面及周边区域的细菌生长, 并记录抑制圈的直径。

[0141] 实例 1

[0142] 均相的前体组合物的制备方法为: 在容器中组合并混合 16 克 20 摩尔乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 ((TMPTA), 购自 Sartomer (Exeter, Pennsylvania) 的 SR415)、24 克去离子水和 0.32 克 IRGACURE 2959 光引发剂 (购自 CIBA Specialty Chemicals, Tarrytown, New York)。在本例和其后所有的实例中使用的乙氧基化 TMPTA 的平均官能度由 HPLC 数据确定, 数据显示单体为 53.6 重量% 的三官能团丙烯酸酯 (52.5 摩尔%)、45.3 重量% 的二官能团丙烯酸酯 (46.5 摩尔%)、和 1.0 重量% 的单官能团丙烯酸酯 (1.1 摩尔%)。利用这一信息, 假设每种物质平均 20 摩尔的乙氧基化度, 计算的平均官能度为约 2.5。将前体组合物在 70°C 的对流烘箱内加热 2 分钟以溶解光引发剂。

[0143] 将前体组合物涂覆至微复制型聚丙烯膜上。实例 1 中的微复制型聚丙烯膜在 WO 2007/070310 (Halverson 等人) 中有所描述并示于图 1 中。该膜具有至少两个分开的井以用于保持前体组合物。膜在井的底部具有短格形状图案。该模具中方形井的宽度为约 250 微米, 并且每个井之间的隔带宽度为约 20 微米。每个井为约 50 微米深。用玻璃棒将前体组合物添加至膜, 使得前体组合物因毛细管作用而被拖曳到模具的井内。通过用购自 Fusion UV Systems (Gaithersburg, Maryland) 的束带处理器使被涂覆的膜在紫外线辐射下通过来固化前体组合物。配备有 H- 灯泡的束带处理器在两次通过中共递送了 $700\text{mJ}/\text{cm}^2$ (毫焦耳/平方厘米) 的 UVA 能量剂量, 从而使前体组合物的可聚合材料至少部分地聚合。整个过程在环境条件下操作。退出 UV 源之后, 使暴露的聚合物材料保留在井内。

[0144] 用水对保留在膜的井内的溶胀的成形聚合物材料进行喷雾 (即, 喷雾瓶)。水合之后, 将溶胀的成形聚合物材料从井中挤出并收集以形成溶胀的成形聚合物材料。

[0145] 图 2 示出了复制膜中井的尺寸和特征的溶胀的成形聚合物材料。在冲洗水中收集第一溶胀的成形聚合物材料, 并且任何剩余的材料缓慢地沉积到容器的底部。透光的、溶胀的成形聚合物材料具有光泽外观, 且无明显可见的孔隙。溶胀的成形聚合物材料具有范围在 222 微米至 238 微米的尺寸并且具有与在井底所见相同的短格形状图案。溶胀的成形聚合物材料为具有弹性的, 但可被粉碎并且发现在其整个组成中具有均一的组合物。溶胀的成形聚合物材料在干燥之前的光学显微图示于图 2 中。收集溶胀的成形聚合物材料之后, 将这些材料置于盘中并在 85°C 下的对流烘箱中干燥 2 小时。

[0146] 实例 2

[0147] 将实例 1 中的干的成形聚合物材料与得自 McCormick Foods (Sparks, Maryland) 的红色食品染料进行混合。将 0.12 克干的成形聚合物材料与 0.375 克红色食品染料进行混合以形成混合物。将该混合物继续搅拌约 5 分钟以分散红色食品染料。然后使成形聚合

物材料吸附红色食品染料约 1 小时。观察到红色的溶胀的成形聚合物材料,其类似于粉末状材料。红色食品染料溶胀的成形聚合物材料具有约 240 微米的宽度尺寸。

[0148] 实例 3

[0149] 将实例 1 中形成的干的成形聚合物材料与抗微生物组分进行混合。将 0.102 克干的成形聚合物材料与 0.463 克得自 Arch Chemicals(Norwalk, Connecticut) 的 VANTOCIL P(抗微生物活性剂,水中的固体为 20 重量%)混合以形成混合物。将该混合物搅拌约 1 分钟,然后使其静置约 1 小时。将混合物过滤,用去离子(DI)水冲洗以去除残余的 VANTOCIL P,从而形成抗微生物溶胀的成形聚合物材料。

[0150] 用如上所述的抑制圈测试方法来评估抗微生物溶胀的成形聚合物材料以确定抗微生物活性。用金黄色葡萄球菌(革兰氏阳性(+))测得的抑制圈为 10.7mm。用铜绿假单胞菌(革兰氏阴性(-))测得的抑制圈为 18.7mm。

[0151] 实例 4-7

[0152] 使实例 1 中形成的干的成形聚合物材料负载活性抗微生物剂。通过将 0.5 克得自实例 1 的干的成形聚合物材料与 1 克得自 Arch Chemicals(Norwalk, Connecticut) 的 VANTOCIL 100(抗微生物活性剂,水中的固体为 20 重量%)混合来制备制备例 1。通过将 0.5 克得自实例 1 的干的成形聚合物材料与 1 克得自 Arch Chemicals(Norwalk, Connecticut) 的 VANTOCIL P-A(抗微生物活性剂,水中的固体为 20 重量%)混合来制备制备例 2。

[0153] 将制备例 1 和制备例 2 单独地进行混合,允许在室温下平衡 2 小时。两小时后,将水添加至制备例 1 和制备例 2 中,并摇晃它们以清洗掉任何未吸附的杀生物剂。然后将制备例 1 和制备例 2 过滤,用水进行第二次洗涤以形成抗微生物成形聚合物材料。将得自制备例 1 和制备例 2 的抗微生物成形聚合物材料在室温(23°C)下稍微干燥约 5 分钟。

[0154] 将制备例 1-2 以及上述其他抗微生物活性剂用于制备实例 4-7 中的抗微生物涂层。抗微生物涂层的制备方式如下:按表 1 中所列将以商品名 XK-90 从 DSM NeoResins(Wilmington, Massachusetts) 商购获得的丙烯酸酯树脂与上述制备的抗微生物组合物和水进行混合。将实例 4-7 涂覆至得自日本的 Mitsubishi Chemical 的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜上。用 Meyer 棒 #26 将抗微生物涂层涂敷到 PET 膜上。将实例 4-7 在 60°C 下干燥 10 分钟。制备的实例 6 和 7 不含成形聚合物材料。实例 4 和 5 形成了均一的涂层。实例 6 和 7 形成了具有倾斜区域和黏滑外观的非均一涂层。

[0155] 用抑制圈测试方法来评估表 I 中的实例 4 和 5 的抗微生物活性。由于不良的涂层均一性,未对实例 6 和 7 的抑制圈测试结果进行记录。在实例 4 和 5 中,剖切出 7 毫米(mm)的圆盘,并在每个琼脂板上设置三个圆盘。用金黄色葡萄球菌(革兰氏阳性(+))或铜绿假单胞菌(革兰氏阴性(-))接种琼脂板。实例 4-7 的组成以及抑制圈测试结果示于表 1 中。

[0156] 表 1(抗微生物涂层)

[0157]

实例	水(克)	树脂(克)	抗微生物 组合物	抑制圈(mm)
4	3份(份数)	5份 XK-90	制备例 1	9.1(革兰氏阳性) 10.2(革兰氏阴性)
5	3份	5份 XK-90	制备例 2	8.5(革兰氏阳性) 9(革兰氏阴性)
6	3份	5份 XK-90	VANTOCIL 100	-----
7	3份	5份 XK-90	VANTOCIL P-A	-----

[0158] 实例 4 和 5 示出了使用了成形聚合物材料的涂层中的抗微生物特性。

[0159] 实例 8

[0160] 前体组合物的制备方法为：在容器中组合并混合 3.96 克 20 摩尔乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMPTA, SR415)、6 克去离子水和 0.4 克光引发剂 (IRGACURE 2959)。将前体组合物在 70°C 下加热 2 分钟以溶解光引发剂。

[0161] 将前体组合物倾注至具有间隔为 60 微米的凸起 90 度棱柱图案的金属模具上。该金属模具在美国专利 No. 5, 175, 030 (Lu 等人) 的实例 1 和实例 2 中有所描述并示于图 3 中。用 No. 40 Meyer 棒将前体组合物均匀地散布在金属模具表面上覆盖隔带, 并对金属模具的井进行超量填充。使涂覆有前体组合物的金属模具在氮气气氛中以 6m/min (米 / 分钟) 的速率在 240W/cm Fusion H 灯下通过。将固化的膜从金属模具去除, 形成具有连续表面的成形聚合物材料, 膜的表面上形成有井的负相结构。使成形聚合物材料邻近过量填充井的隔带区域上的材料。在 80°C 下减压干燥过夜后, 每单位面积的线条数由于收缩而减少, 所述收缩是由于水分丢失所致。图 4 示出了彼此相邻的成形聚合物材料的存在, 所述材料在干燥后保留在固化的前体组合物的表面并由隔带区域相连, 从而形成膜。

[0162] 实例 9

[0163] 将实例 8 的前体组合物涂敷到图 3 的金属模具上。金属模具描述于美国专利 No. 5, 175, 030 (Lu 等人) 的实例 1 和实例 2 中。用 50 微米的氟化共聚物膜覆盖涂覆至金属模具上的前体组合物以形成多层结构, 其中所述氟化共聚物薄膜以商品名 THV 200 得自明尼苏达州圣保罗的 3M Dyneon 公司。将该多层结构通过固定的间隙拉出以在金属模具的整个表面上散布前体组合物。使该多层结构以 6 米 / 分钟的速度在 240W/cm Fusion H 灯下通过。形成了多层结构的固化膜。通过移除氟化聚合物膜并重新覆盖邻近隔带区域的成形聚合物材料来拆开该多层结构。

[0164] 对于本领域技术人员而言, 在不偏离本发明范围和实质的情况下可以对本发明进行各种修改和更改是显而易见的, 并且应该理解的是, 本发明不限于本文示出的示例要素。

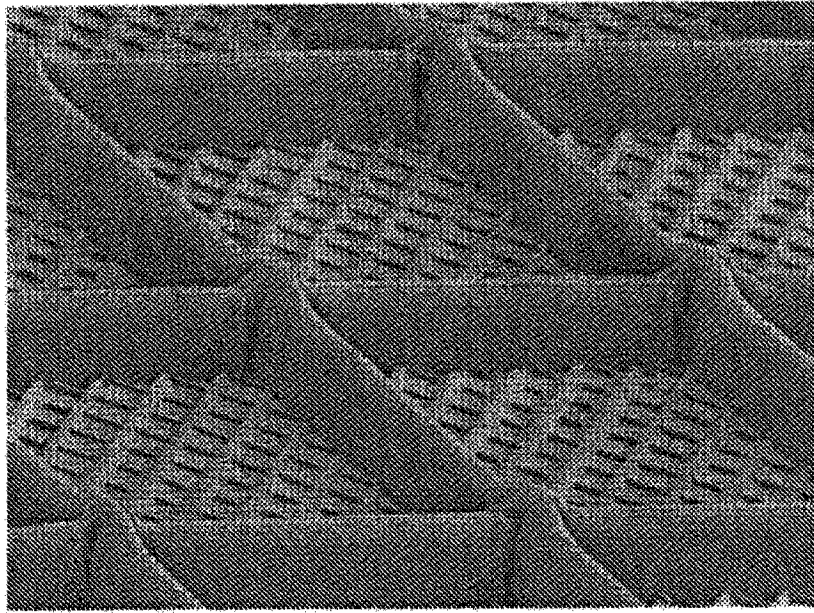


图 1

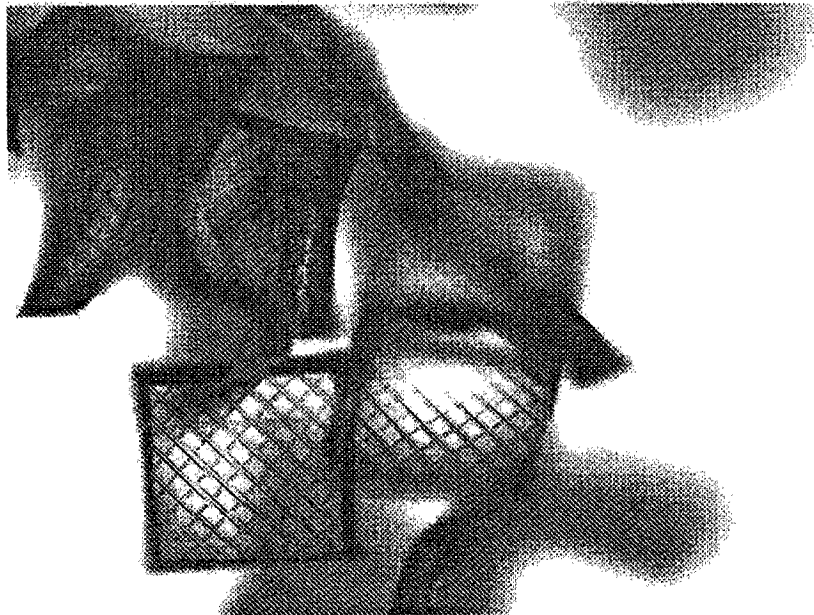


图 2

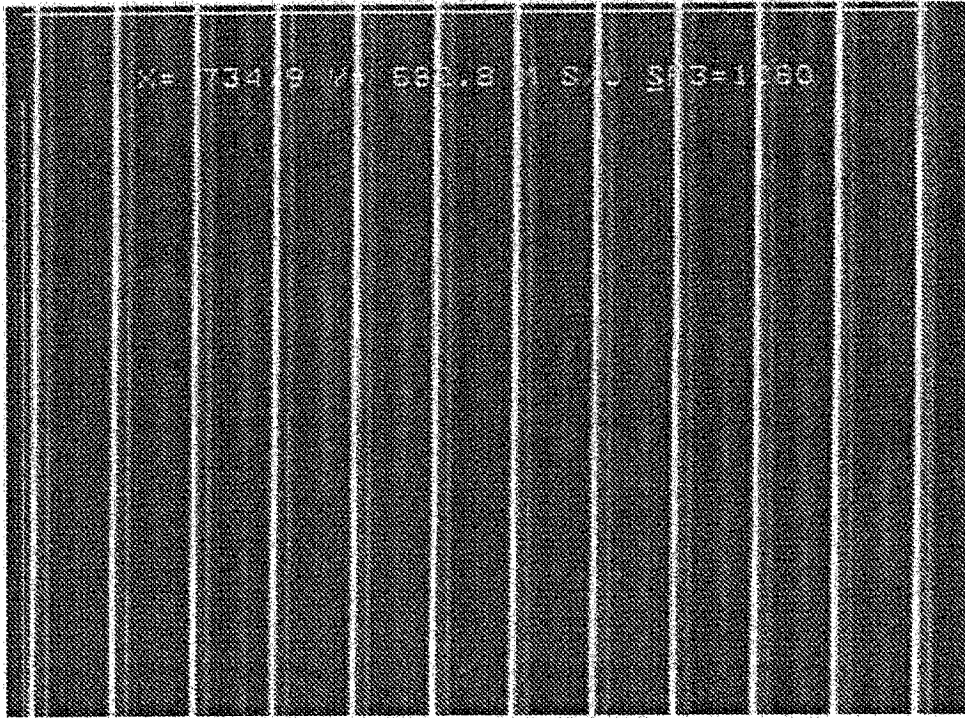


图 3



图 4