



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105338815 A

(43) 申请公布日 2016. 02. 17

(21) 申请号 201480035941. 7

代理人 陈长会

(22) 申请日 2014. 06. 20

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

61/840, 537 2013. 06. 28 US

A01N 47/44(2006. 01)

A01N 25/34(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 12. 23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/043437 2014. 06. 20

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/209798 EN 2014. 12. 31

(71) 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 S·P·斯旺森 J·K·拉斯马森

G·W·格里斯格拉贝尔

A·W·瓦伊尔 A·S·瓦勒

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

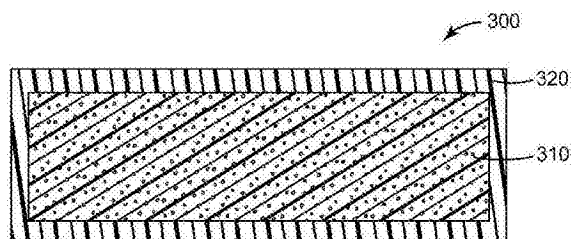
权利要求书2页 说明书32页 附图2页

(54) 发明名称

具有含胍基的聚合物的擦拭物

(57) 摘要

本发明公开了一种擦拭物制品,所述擦拭物制品包括基底、阳离子涂层,所述阳离子涂层设置在所述基底的表面上,贯穿所述基底分布,或两者兼有。所述阳离子涂层包含含胍基的聚合物,所述含胍基的聚合物交联并结合到所述基底。所述基底包括海绵、非织造织物、或织造织物。所述擦拭物可用于从微生物污染的表面去除微生物并且也可用于减少经清洁的表面的再污染或被去除的微生物向另一个表面的转移。



1. 一种擦拭物,所述擦拭物包括:

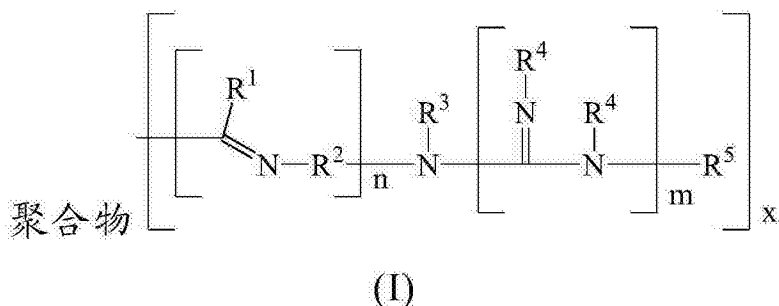
基底,所述基底包括海绵、织造织物、或非织造织物;和

阳离子涂层,所述阳离子涂层设置在所述基底的表面上,贯穿所述基底的至少一部分分布,或两者兼有,所述阳离子涂层包含含胍基的聚合物,所述含胍基的聚合物在所述基底上交联,共价结合到所述基底,或两者兼有;

其中所述擦拭物在液体存在下与微生物污染的表面的区域接触时,从所述区域去除至少 99% 的微生物,并且其中所述擦拭物在所述液体存在下与所述微生物污染的表面的所述区域接触并且然后与第二表面接触时,将不超过 0.2% 的所述微生物从所述擦拭物转移到所述第二表面。

2. 根据权利要求 1 所述的擦拭物,其中所述含胍基的聚合物为 (a) 鸟苷酸化剂与 (b) 含羰基的聚合物前体或含氨基的聚合物前体的反应产物。

3. 根据权利要求 1 至 2 中任一项所述的擦拭物,其中所述含胍基的聚合物由式 (I) 表示:



其中:

R¹为氢、C₁-C₁₂(杂)烷基、C₅-C₁₂(杂)芳基、或所述聚合物链的残基;

R²为共价键、C₂-C₁₂(杂)亚烷基、或 C₅-C₁₂(杂)亚芳基;

R³为氢、C₁-C₁₂(杂)烷基、C₅-C₁₂(杂)芳基,或当 n 为 0 时,其为所述聚合物链的残基;

每个 R⁴独立地为氢、C₁-C₁₂(杂)烷基、C₅-C₁₂(杂)芳基;

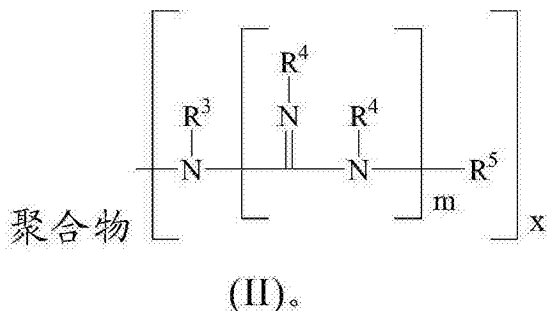
R⁵为氢、C₁-C₁₂(杂)烷基、或 C₅-C₁₂(杂)芳基、或 -N(R⁴)₂;

n 为 0 或 1;

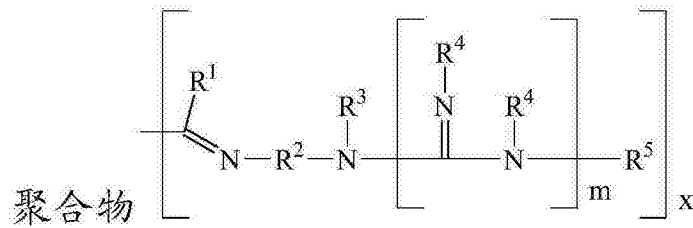
m 为 1 或 2;并且

x 为等于至少 1 的整数。

4. 根据权利要求 3 所述的擦拭物,其中所述含胍基的聚合物由式 (II) 表示:



5. 根据权利要求 3 所述的擦拭物,其中所述含胍基的聚合物由式 (IV) 表示:



(IV)。

6. 根据权利要求 1 至 3 或 5 中任一项所述的擦拭物,其中所述含胍基的聚合物为 (a) 鸟苷酸化剂与 (b) 含羰基的聚合物前体的反应产物,并且其中所述含羰基的聚合物前体的 1 摩尔%至 90 摩尔%的所述羰基基团与所述鸟苷酸化剂反应。

7. 根据权利要求 1 至 3 或 5 中任一项所述的擦拭物,其中所述含胍基的聚合物为 (a) 鸟苷酸化剂与 (b) 含羰基的聚合物前体的反应产物,并且其中所述含胍基的聚合物与 N, N'-(杂)亚烷基双(甲基)丙烯酰胺交联。

8. 根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的擦拭物,其中所述含胍基的聚合物为 (a) 鸟苷酸化剂与 (b) 含氨基的聚合物前体的反应产物,并且其中所述含氨基的聚合物前体的 1 摩尔%至 90 摩尔%的氨基基团与所述鸟苷酸化剂反应。

9. 根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的擦拭物,其中所述含胍基的聚合物为 (a) 鸟苷酸化剂与 (b) 含氨基的聚合物的反应产物,并且其中所述含胍基的聚合物与多缩水甘油醚交联。

10. 根据权利要求 1 至 9 中任一项所述的擦拭物,其中基于所述擦拭物的总重量计,含胍基的聚合物以 0.1 重量%至 10 重量%的量存在。

11. 根据权利要求 1 至 10 中任一项所述的擦拭物,其中所述液体包括水、水混溶性有机溶剂、或它们的混合物。

12. 一种从微生物污染的表面去除微生物的方法,所述方法包括:

制备擦拭物,所述擦拭物包括:

基底,所述基底包括海绵、织造织物、或非织造织物;和

阳离子涂层,所述阳离子涂层设置在所述基底的表面上,贯穿所述基底的至少一部分分布,或两者兼有,所述阳离子涂层包含含胍基的聚合物,所述含胍基的聚合物在所述基底上交联,共价结合到所述基底,或两者兼有;

使所述擦拭物在液体存在下与所述微生物污染的表面区域接触,其中从所述区域去除了至少 99% 的微生物,并且其中所述擦拭物在所述液体存在下与所述微生物污染的表面所述区域接触并且然后与第二表面接触时,将不超过 0.2% 的所述微生物从所述擦拭物转移到所述第二表面。

13. 根据权利要求 12 所述的方法,其中所述含胍基的聚合物为 (a) 鸟苷酸化剂与 (b) 含羰基的聚合物前体或含氨基的聚合物前体的反应产物。

具有含胍基的聚合物的擦拭物

技术领域

[0001] 本公开涉及具有阳离子涂层的擦拭物,所述阳离子涂层包含含胍基的聚合物。还公开了使用擦拭物的方法及制备擦拭物的方法。

背景技术

[0002] 微生物污染可为许多活动领域中的问题。有害微生物群体会危害健康,可引起药物和食品生产中的问题,并且可因这种生物活性微生物污染对敏感组合物和材料的有害效应而引起浪费。许多表面可包含微生物残余物,所述微生物残余物的数量足够高以至于能够污染敏感产品或工艺。消除或去除这种微生物残余物是期望的目的。

[0003] 在医疗行业中,习惯做法是对环境表面、医疗器械和装置进行清洁和 / 或消毒,以提高卫生水平和患者安全。有效消毒必须对抗广谱的微生物,包括耐受常见抗菌剂的那些微生物。然而,用于清除这些抗性微生物的一些高水平消毒剂会腐蚀医疗器械和表面。

[0004] 在过去,海绵、织造织物与非织造织物和类似材料一直用作擦拭物并且与溶剂或小分子化学物质组合以获得微生物去除和微生物灭杀或静态生长特性。虽然这些擦拭物可能全都具有可用的物理属性,但本领域仍然存在对实现有害微生物群体从表面去除而很少或没有由擦拭物引起的再污染或再沉积风险的基本需求。

发明内容

[0005] 本公开涉及包括阳离子涂层的擦拭物、制备擦拭物的方法以及使用擦拭物的方法。阳离子涂层包括含胍基的聚合物,所述含胍基的聚合物交联或共价连接到基底,或交联并共价连接到基底。涂层不容易与基底分开。因此,在用擦拭物清洁后,表面上留下很少或没有留下阳离子涂层残余物。

[0006] 擦拭物可用于从微生物污染的表面去除微生物并且也可用于减少被去除的微生物对经清洁的表面的再污染或被去除的微生物向另一个表面的转移。有利地,当与微生物污染的表面的区域接触时,擦拭物可去除该区域中至少 99% 的微生物。被去除的微生物附着于擦拭物,并且当擦拭物与第二表面或与之前清洁的表面接触时,不超过 0.2% 的被去除的微生物从擦拭物转移到第二表面。

[0007] 在第一个方面,提供了擦拭物,所述擦拭物包括 (a) 基底,所述基底包括海绵、织造织物、或非织造织物,以及 (b) 阳离子涂层,所述阳离子涂层设置在基底的表面上,贯穿基底的至少一部分分布,或两者兼有。阳离子涂层包含含胍基的聚合物,所述含胍基的聚合物交联、共价连接到基底、或两者兼有。擦拭物在液体存在下与微生物污染的表面的区域接触时,通过擦拭物从该区域去除了存在于微生物污染的表面上至少 99% 的微生物,并且其中擦拭物在液体存在下与微生物污染的表面的区域接触并且然后与第二表面接触时,擦拭物将不超过 0.2% 的微生物从擦拭物转移到第二表面。

[0008] 在第二方面,提供了从微生物污染的表面去除微生物的方法。该方法包括制备擦拭物,所述擦拭物包括 (a) 基底,所述基底包括海绵、织造织物、或非织造织物,以及 (b) 阳

离子涂层,所述阳离子涂层设置在基底的表面上,贯穿基底的至少一部分分布,或两者兼有。阳离子涂层包含含胍基的聚合物,所述含胍基的聚合物交联、共价连接到基底、或两者兼有。所述方法还包括使擦拭物在液体存在下与微生物污染的表面的区域接触,其中通过擦拭物从该区域去除了存在于微生物污染的表面上的至少 99% 的微生物,并且其中擦拭物在液体存在下与微生物污染的表面的区域接触并且然后与第二表面接触时,擦拭物将不超过 0.2% 的微生物从该擦拭物转移到第二表面。

[0009] 下文更详细阐述了擦拭物、制备擦拭物的方法以及使用擦拭物的方法的其它特征和方面。

附图说明

[0010] 图 1 至图 3 为示例性擦拭物的示意性剖面视图。

[0011] 图 4A 和 4B 为用于测试本公开的擦拭物的机械擦拭装置的示意图。

具体实施方式

[0012] 带涂层的擦拭物包括基底,以及结合至基底的阳离子涂层。阳离子涂层包含含胍基的聚合物,所述含胍基的聚合物交联、共价连接到基底、或两者兼有。擦拭物可用于例如从微生物污染的表面有效去除诸如微生物的污染物以及使被去除的微生物很少转移到另一个表面或之前清洁的表面。

[0013] 如本文所用,“聚合物”包括均聚物、共聚物、三元共聚物等等。

[0014] 如本文所用,“(甲基)丙烯酸类”包括甲基丙烯酸类和丙烯酸类两者。同样,术语“(甲基)丙烯酰胺”是指甲基丙烯酰胺和丙烯酰胺两者,并且术语“(甲基)丙烯酸酯是指甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯两者。

[0015] 如本文所用,“湿接触”和“在液体存在下接触”可互换使用并且一般是指使擦拭物与表面(例如,微生物污染的表面,诸如被微生物污染的表面)接触,其中擦拭物和/或表面在表面和擦拭物彼此接触的区域处被液体润湿。相对于液体的总重量,液体通常包含至少 10 重量%的水,并且可包含至多 100 重量%的水。

[0016] 如本文所用,关于阳离子涂层(例如,阳离子涂层中的含胍基的聚合物)被结合到基底或使阳离子涂层结合到基底的术语“被结合”或“结合”意指无法在不破坏基底的情况下去除阳离子涂层。阳离子涂层可化学连接到基底或可交联在基底的纤维周围,使得无法通过剥离、溶解于水或有机溶剂中来去除涂层。

[0017] 术语“微生物”是指细菌(包括革兰氏阳性细菌和革兰氏阴性细菌)、真菌(例如,酵母)、霉菌、原生动物、病毒(包括无包膜病毒和有包膜病毒)、细菌内生孢子等以及它们的组合。在一些实施例中,微生物包括细菌内生孢子。

[0018] 图 1 为擦拭物 100 的示例性实施例的示意性剖面视图,该擦拭物具有基底 110 以及设置在基底表面上的阳离子涂层 120。图 2 示出了擦拭物 200 的另一个示例性实施例,该擦拭物包括基底 210 以及设置在基底 210 的第一主表面上的阳离子涂层 220。擦拭物 200 还包括涂层 222,该涂层设置在与基底 210 的第一主表面相对的基底层 210 的第二主表面上。在一些实施例中,涂层 222 可包含用于阳离子涂层 220 的相同阳离子涂料组合物,但这不是必需的,并且作为另外一种选择,涂层 222 可包含其它涂料组合物。图 3 示出了带涂层

的擦拭物 300 的示例性实施例,该带涂层的擦拭物具有围绕基底 310 的阳离子涂层 320。附图未按比例绘制。

[0019] 在一些其它实施例(未示出)中,阳离子涂层可设置在基底的表面上,以及贯穿基底的至少一部分分布。即,阳离子涂层可渗透到基底中。例如,如果基底为海绵,则阳离子涂层可位于基底的表面上并且可贯穿基底的所有或任何部分分布。在其它示例中,如果基底包含纤维,则阳离子涂层可围绕纤维或纤维的任何部分。

[0020] 阳离子涂层包含含胍基的聚合物。胍基基团可位于聚合物中的任何位置处。在大多数实施例中,胍基基团是连接到聚合物主链的侧基的一部分。然而,在一些实施例中,胍基基团是聚合物主链的一部分。如本文所用,术语“胍基”是指由下式表示的基团: $-\text{NR}^3-\text{C}(=\text{NR}^4)-\text{NR}^4\text{R}^5$ 。如果胍基基团是侧基的一部分,则基团 R^3 是指氢、 C_1-C_{12} (杂)烷基、或 C_5-C_{12} (杂)芳基。如果胍基基团是聚合物主链的一部分,则基团 R^3 可指聚合物链的残基。每个基团 R^4 独立地为氢、 C_1-C_{12} (杂)烷基、或 C_5-C_{12} (杂)芳基。基团 R^5 为氢、 C_1-C_{12} (杂)烷基、 C_5-C_{12} (杂)芳基、或式 $-\text{N}(\text{R}^4)_2$ 的基团。胍基基团可为由式 $-\text{NR}^3-\text{C}(=\text{NR}^4)-\text{NR}^4-\text{C}(=\text{NR}^4)-\text{NR}^4\text{R}^5$ 表示的二胍基基团的一部分,其中基团 R^3 、 R^4 和 R^5 与上文定义的不同。

[0021] 如本文所用,“烷基”是指烷烃的一价基团,包括直链的、支链的和环状的烷基并且包括未取代的和取代的烷基基团二者。除非另外指明,否则所述烷基基团通常包含 1 至 20 个碳原子。如本文所用的“烷基”的示例包括但不限于甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、异丁基、叔丁基、异丙基、正辛基、正庚基、乙基己基、环戊基、环己基、环庚基、金刚烷基和降冰片基等。

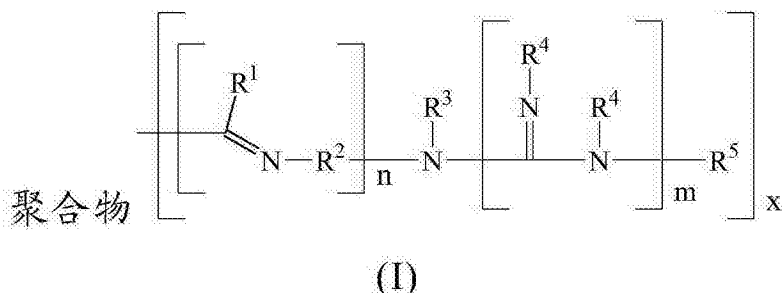
[0022] 如本文所用,“亚烷基”是指烷烃的二价基团,包括直链的、支链的和环状的烷基基团并且包括未取代的和取代的烷基基团二者。除非另外指明,否则所述烷基通常包含 1 至 20 个碳原子。如本文所用的“烷基”的示例包括但不限于亚甲基、亚乙基、正亚丙基、正亚丁基、正亚戊基、异亚丁基、叔亚丁基、异亚丙基、正亚辛基、正亚庚基、乙基亚己基、亚环戊基、亚环己基、亚环庚基、亚金刚烷基和亚降冰片基等等。

[0023] 如本文所用,“芳基”是包含 5-12 个环原子的芳族基团的一价基团并且可以包含任选的稠环,稠环可以是饱和的、不饱和的或芳族的。碳环形的芳基基团的示例包括苯基、萘基、联苯、菲基和蒽基。术语“杂芳基”是指包含 1-3 个杂原子诸如氮、氧或硫的芳基并可包含稠环。杂芳基基团的一些示例为吡啶基、呋喃基、吡咯基、噻吩基、噻唑基、咪唑基、吡唑基、吡啶基、苯并呋喃基和苯并噻唑基。术语“(杂)芳基”是指芳基和杂芳基基团两者。

[0024] 如本文所用,“亚芳基”是包含 5-12 个环原子的芳族基团的二价基团并且可包含任选的稠环,稠环可以是饱和的、不饱和的或芳族的。碳环形的亚芳基基团的示例包括亚苯基、亚萘基、亚联苯基、亚菲基和亚蒽基。术语“杂亚芳基”是指包含 1-3 个杂原子诸如氮、氧或硫的亚芳基并且可包含稠环。杂亚芳基基团的一些示例为亚吡啶基、亚呋喃基、亚吡咯基、亚噻吩基、亚噻唑基、亚咪唑基、亚吡唑基、亚咪唑基、亚吡啶基以及亚苯并呋喃基。术语“(杂)亚芳基”是指亚芳基和杂亚芳基两者。

[0025] 虽然任何含胍基的聚合物可用于阳离子涂层,但该聚合物通常由式 (I) 表示。

[0026]



[0027] 在式 (I) 中, 基团 R^1 为氢、 C_1-C_{12} (杂) 烷基、或 C_5-C_{12} (杂) 芳基、或聚合物链的残基。基团 R^2 为共价键、 C_2-C_{12} (杂) 亚烷基、或 C_5-C_{12} (杂) 亚芳基。基团 R^3 为 H、 C_1-C_{12} (杂) 烷基、或 C_5-C_{12} (杂) 芳基, 或当 n 为 0 时, 其可为聚合物链的残基。每个基团 R^4 独立地为氢、 C_1-C_{12} (杂) 烷基、或 C_5-C_{12} (杂) 芳基。基团 R^5 为氢、 C_1-C_{12} (杂) 烷基、 C_5-C_{12} (杂) 芳基、或 $-N(R^4)_2$ 。变量 n 等于 0 或 1, 取决于用于形成含胍基的聚合物的前体聚合物。变量 m 等于 1 或 2, 取决于阳离子基团是胍基还是二胍基基团。式 (I) 中的术语“聚合物”是指含胍基的聚合物的所有部分, 但不包括式 $-[C(R^1)=N-R^2-]_n N(R^3)-[C(=NR^4)-NR^4-R^5-]_m$ 的 x 基团。术语 x 为等于至少 1 的变量。

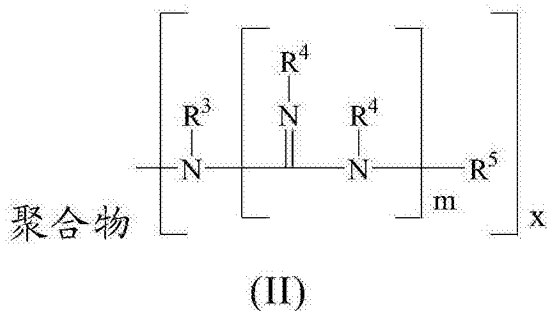
[0028] 大多数含胍基的聚合物具有多于一个胍基基团。胍基基团的数量可有所变化, 取决于用于制备含胍基的聚合物的方法。例如, 胍基基团的数量可取决于所选择的用于与合适的鸟苷酸化剂反应的前体聚合物的选择。在一些实施例中, 变量 x 可为至多 1000、至多 500、至多 100、至多 80、至多 60、至多 40、至多 20、或至多 10。

[0029] 式 (I) 的含胍基的聚合物通常为 (a) 前体聚合物与 (b) 合适的鸟苷酸化剂的反应产物。前体聚合物通常为含氨基的聚合物或含羰基的聚合物。当前体聚合物为含氨基的聚合物时, 式 (I) 中的变量 n 通常等于 0。当前体聚合物为含羰基的聚合物时, 变量 n 等于 1。如果鸟苷酸化剂包含胍基基团或胍基基团的前体, 则式 (I) 中的变量 m 等于 1。如果鸟苷酸化剂包含二胍基基团或二胍基基团的前体, 则式 (I) 中的变量 m 等于 2。

[0030] 在其中 n 为 0 的实施例中, 通常通过合适的鸟苷酸化剂与含氨基的聚合物的反应来制备含胍基的聚合物的基体聚合物。在其中 n 为 1 的其它实施例中, 通常通过合适的鸟苷酸化剂与含羰基的聚合物的反应来制备含胍基的聚合物。

[0031] 在其中 n 为 0 且前体聚合物为含氨基的聚合物的那些实施例中, 也可将式 (I) 的含胍基的聚合物的结构更简单地写成式 (II) 的结构。

[0032]



[0033] 在式 (II) 中, 基团 R^3 为氢、 C_1-C_{12} (杂) 烷基、或 C_5-C_{12} (杂) 芳基, 或可为所述聚合物链的残基。当胍基基团是侧基的一部分时, R^3 为氢、 C_1-C_{12} (杂) 烷基、或 C_5-C_{12} (杂) 芳基。每个 R^4 独立地为氢、 C_1-C_{12} (杂) 烷基、或 C_5-C_{12} (杂) 芳基。基团 R^5 为氢、 C_1-C_{12} (杂)

烷基、或 C_5-C_{12} (杂) 芳基、或 $-N(R^4)_2$ 。变量 m 等于 1 或 2。式 (II) 中的术语“聚合物”是指含胍基的聚合物的所有部分,但不包括式 $-N(R^3)-[C(=NR^4)-NR^4R^5-]_m$ 的 x 基团。术语 x 为等于至少 1 的变量。

[0034] 用作制备式 (II) 的含胍基的聚合物的前体聚合物的含氨基的聚合物可由式聚合物 $-N(R^3)H$ 表示。然而,如上文所指出,含氨基的聚合物通常具有许多基团 $-N(R^3)H$,但仅出于方便讨论的目的,式 (I) 仅示出了一个基团。 $-N(R^3)H$ 基团可为伯胺或仲胺基团,并且可为侧基的一部分或前体聚合物的主链的一部分。含氨基的聚合物可为合成的或可为天然存在的生物聚合物。可通过用含氨基的单体进行链增长或逐步增长聚合过程来制备合适的含氨基的聚合物。如果需要,这些单体还可以与不含有含氨基的基团的其它单体共聚。另外,可使用适当接枝技术接枝伯胺或仲胺基团来获得含氨基的聚合物。

[0035] 在一些实施例中,可用的含氨基的聚合物为水溶性或水分散性的聚胺。如本文所用,术语“水溶性”是指可在水中溶解的材料。溶解度通常为至少约 0.1 克/毫升水。如本文所用,术语“水分散性”是指非水溶性但可以在水中乳化或悬浮的材料。

[0036] 通过链增长聚合制备的适用的含氨基的聚合物的示例包括但不限于聚乙烯胺、聚(N-甲基乙烯基胺)、聚烯丙基胺、聚烯丙基甲基胺、聚二烯丙基胺、聚(4-氨基甲基苯乙烯)、聚(4-氨基苯乙烯)、聚(丙烯酰胺-共-甲基氨基丙基丙烯酰胺)、以及聚(丙烯酰胺-共-氨基乙基甲基丙烯酸酯)。

[0037] 通过逐步增长聚合制备的适用的氨基聚合物的示例包括但不限于聚乙烯亚胺、聚丙烯亚胺、聚赖氨酸、聚氨基酰胺、聚二甲基胺-环氧氯丙烷-乙二胺、以及多种聚氨基硅氧烷中的任何一种,其可由单体诸如氨基丙基三乙氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-三甲氧基甲硅烷基丙基-N-甲胺以及双(三甲氧基甲硅烷基丙基)胺制备。

[0038] 具有伯氨基或仲氨基端基的其它可用的含氨基的聚合物包括但不限于由聚酰胺基胺(PAMAM)和聚丙烯亚胺形成的树枝状体(高支化聚合物)。由PAMAM所形成的示例性树枝状体材料可以商品名“STARBURST(PAMAM)树枝状体”(例如,具有4个伯氨基的0代,具有8个伯氨基的1代,具有16个伯氨基的2代,具有32个伯氨基的3代和具有64个伯氨基的4代)从威斯康星州密尔沃基的奥德里奇化学公司(Aldrich Chemical, Milwaukee, WI)商购获得。由聚丙烯亚胺形成的树枝状体材料可以商品名“DAB-Am”从奥德里奇化学公司(Aldrich Chemical)商购获得。例如,DAB-Am-4是具有4个伯氨基的1代聚丙烯亚胺四胺树枝状体,DAB-Am-8是具有8个伯氨基的2代聚丙烯亚胺八胺树枝状体,DAB-Am-16是具有16个伯氨基的3代聚丙烯亚胺十六胺树枝状体,DAB-Am-32是具有32个伯氨基的4代聚丙烯亚胺三十二胺树枝状体,而DAB-Am-64是具有64个伯氨基的5代聚丙烯亚胺六十四胺树枝状体。

[0039] 作为生物聚合物的合适的含氨基的聚合物的示例包括脱乙酰壳多糖以及淀粉,所述淀粉用试剂诸如甲基氨基氯乙烷接枝。

[0040] 含氨基的聚合物的其它示例包括聚丙烯酰胺均聚物或共聚物以及含氨基的聚丙烯酸酯均聚物或共聚物,它们是用包含含氨基的单体诸如氨基烷基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酰胺烷基胺和二烯丙基胺的单体组合物制备的。

[0041] 对于一些擦拭物,优选的含氨基的聚合物包括聚氨基酰胺、聚乙烯亚胺、聚乙烯

胺、聚烯丙基胺以及聚二烯丙基胺。

[0042] 合适的可商购获得的含氨基的聚合物包括但不限于可以商品名 ANQUAMINE (例如, ANQUAMINE 360、401、419、456 和 701) 购自宾夕法尼亚州阿伦敦的空气化工产品公司 (Air Products and Chemicals, Allentown, PA) 的聚酰氨基胺, 可以商品名 LUPASOL (例如, LUPASOL FG、PR 8515、Waterfree、P 和 PS) 购自纽约州伦斯勒的巴斯夫公司 (BASF Corporation (Resselaer, NY)) 的聚乙烯亚胺聚合物, 聚乙烯亚胺聚合物诸如可以商品名 CORCAT P-600 购自南卡罗来纳州威利湖的 EIT 公司 (EIT Company (Lake Wylie, SC)) 的那些, 以及聚酰胺树脂诸如可以商品名 VERSAMID 系列树脂得自俄亥俄州辛辛那提的科宁公司 (Cognis Corporation, Cincinnati, OH) 的那些, 所述 VERSAMID 系列树脂通过使二聚化不饱和脂肪酸与亚烷基聚胺反应而形成。

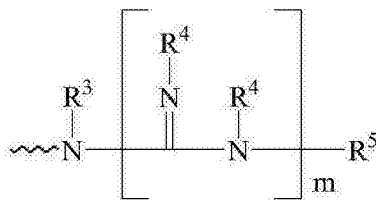
[0043] 可通过使含氨基的聚合物前体与鸟苷酸化剂反应来制备含胍基的聚合物。虽然含氨基的聚合物的所有氨基可与鸟苷酸化剂反应, 但通常含胍基的聚合物中保留有来自含氨基的聚合物前体的一些未反应氨基。通常, 含氨基的聚合物前体中至少 0.1 摩尔%、至少 0.5 摩尔%、至少 1 摩尔%、至少 2 摩尔%、至少 10 摩尔%、至少 20 摩尔%或至少 50 摩尔%的氨基与鸟苷酸化剂反应。至多 100 摩尔%、至多 90 摩尔%、至多 80 摩尔%或至多 60 摩尔%的氨基可与鸟苷酸化剂反应。例如, 鸟苷酸化剂的用量可足以使含氨基的聚合物中 0.1 摩尔%至 100 摩尔%、0.5 摩尔%至 90 摩尔%、1 摩尔%至 90 摩尔%、1 摩尔%至 80 摩尔%、1 摩尔%至 60 摩尔%、2 摩尔%至 50 摩尔%、2 摩尔%至 25 摩尔%、或 2 摩尔%至 10 摩尔%的氨基官能化。

[0044] 用于与含氨基的聚合物前体反应的已知鸟苷酸化剂包括但不限于氨脒; 0- 烷基异脒盐, 诸如 0- 甲基异脒硫酸盐、0- 甲基异脒硫酸氢盐、0- 甲基异脒乙酸盐、0- 乙基异脒硫酸氢盐以及 0- 乙基异脒盐酸盐; 氯甲脒盐酸盐; 1- 脒基 -1, 2, 4- 三唑盐酸盐; 3, 5- 二甲基吡唑 -1- 甲脒硝酸盐; 吡唑 -1- 甲脒盐酸盐; N- 脒基吡唑 -1- 甲脒盐酸盐; 以及碳二亚胺, 诸如二环己基碳二亚胺、N- 乙基 -N'-(3- 二甲基氨基丙基) 碳二亚胺以及二异丙基碳二亚胺。还可在活化试剂诸如 EDC(N-[3-(二甲基氨基) 丙基]-3- 乙基碳二亚胺盐酸盐) 或 EEDQ(2- 乙氧基 -1- 乙氧基羰基 -1, 2- 二氢喹啉) 存在下用胍基官能化羧酸 (例如胍基乙酸和 4- 胍基丁酸) 使含氨基的聚合物酰化。另外, 可以使用氯丙酮脒基脒通过烷化反应来制备含胍基的聚合物, 如美国专利 5, 712, 027 (Ali 等人) 中所述。

[0045] 用于制备含双胍的聚合物的鸟苷酸化剂包括双氰胺钠、双氰胺以及取代的氰基胍, 诸如 N³- 对 - 氯苯基 -N¹- 氰基胍、N³- 苯基 -N¹- 氰基胍、N³- α - 萘基 -N¹- 氰基胍、N³- 甲基 -N¹- 氰基胍、N³, N³- 二甲基 -N¹- 氰基胍、N³-(2- 羟基乙基) -N¹- 氰基胍、以及 N³- 丁基 -N¹- 氰基胍。可以使用亚烷基双氰基胍和亚芳基双氰基胍通过链延伸反应来制备双胍官能化聚合物。在 Rose, F. L. 和 Swain, G. 的《化学学会杂志》, 1956 年, 第 4422-4425 页 (Rose, F. L. and Swain, G. J. Chem Soc., 1956, pp. 4422-4425) 中详细描述了氰基胍和双氰基胍的制备。其它可用的鸟苷酸化试剂由 Alan R. Katritzky 等人的《综合性有机官能团转化》, 第 6 卷, 第 640 页 (Alan R. Katritzky et al., Comprehensive Organic Functional Group Transformation, Vol. 6, p. 640) 描述。

[0046] 由含氨基的聚合物前体与鸟苷酸化剂的反应而形成的含胍基的聚合物将具有式 (III) 的侧胍基或链中胍基。

[0047]



[0048]

[0049] 在式 (III) 中, 基团 R^3 、 R^4 和 R^5 及变量 m 与上文定义的相同。连接到 $N(R^3)$ 基团的波浪线显示该基团与聚合物材料的其余部分连接的位置。在大多数实施例中, 式 (III) 的基团位于含胍基的聚合物的侧基中。

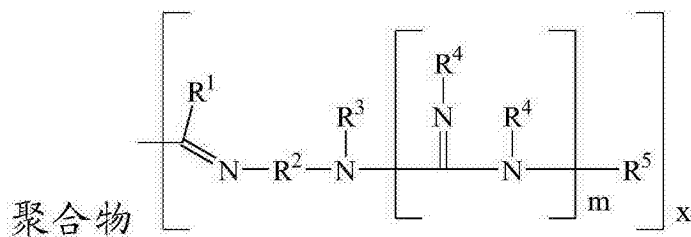
[0050] 在一些实施例中, 可能有利的是使含氨基的聚合物前体反应以提供除含胍基的基团之外的其它配体或基团。例如, 可用的是包含疏水性配体、离子配体或氢键合配体。这对于在擦拭微生物污染的表面期间去除某些微生物可能特别有利。

[0051] 可易于通过本领域熟知的烷化或酰化过程, 将附加配体掺入含氨基的聚合物中。例如, 可使用卤化物、磺酸盐和硫酸盐置换反应或使用环氧化物开环反应, 使含氨基的聚合物的氨基发生反应。用于这些反应的可用的烷基化剂包括 (例如) 硫酸二甲酯、丁基溴、丁基氯、苄基溴、十二烷基溴、2-氯乙醇、溴乙酸、2-氯乙基三甲基氯化铵、氧化苯乙烯、缩水甘油基十六烷基醚、缩水甘油基三甲基氯化铵和缩水甘油基苯基醚。可用的酰化剂包括 (例如) 酰基氯和酸酐, 诸如苯甲酰氯、乙酸酐、琥珀酸酐和癸酰基氯, 以及异氰酸酯, 诸如三甲基甲硅烷基异氰酸酯、苄基异氰酸酯、丁基异氰酸酯和丁基异硫氰酸酯。在这些实施例中, 可使含氨基的聚合物的可用氨基的 0.1 摩尔% 至 20 摩尔%, 优选地 2 摩尔% 至 10 摩尔% 烷基化和 / 或酰化。

[0052] 含胍基的聚合物可交联。含氨基的聚合物可在与鸟苷酸化剂反应之前交联。另选地, 可通过使交联剂与来自含氨基的聚合物前体的剩余氨基或与一些胍基反应, 而使含胍基的聚合物交联。合适的交联剂包括胺反应性化合物, 诸如双醛和聚醛 (诸如戊二醛)、双缩水甘油醚和聚缩水甘油醚 (诸如丁二醇二缩水甘油醚和乙烯乙二醇二缩水甘油醚)、聚羧酸和它们的衍生物 (如酰基氯)、多异氰酸酯、基于甲醛的交联剂 (诸如羟甲基官能化交联剂和烷氧甲基官能化交联剂, 诸如衍生自脲或三聚氰胺的那些交联剂)、和胺反应性硅烷 (诸如 3- 缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、3- 缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷、5, 6- 环氧己基三乙氧基硅烷、(对氯甲基) 苯基三甲氧基硅烷、氯甲基三乙氧基硅烷、3- 异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷和 3- 氰硫基丙基三乙氧基硅烷)。

[0053] 在其它实施例中, 含胍基的聚合物由式 (IV) 表示, 其对应于式 (I), 其中 n 等于 1。

[0054]



(IV)

[0055] 在式 (IV) 中, 基团 R^1 为氢、 C_1-C_{12} (杂) 烷基、或 C_5-C_{12} (杂) 芳基、或聚合物链的残基。如果含胍基的基团为鸟苷酸化剂与羰基基团的反应产物, 所述羰基基团为聚合物主链的一部分, 则 R^1 为聚合物链的残基。基团 R^2 为共价键、 C_2-C_{12} (杂) 亚烷基、或 C_5-C_{12} (杂) 亚芳基。基团 R^3 为氢、 C_1-C_{12} (杂) 烷基、或 C_5-C_{12} (杂) 芳基。每个 R^4 独立地为 H、 C_1-C_{12} (杂) 烷基、或 C_5-C_{12} (杂) 芳基。基团 R^5 为氢、 C_1-C_{12} (杂) 烷基、或 C_5-C_{12} (杂) 芳基、或 $-N(R^4)_2$ 。变量 m 等于 1 或 2。式 (I) 中的术语“聚合物”是指含胍基的聚合物的所有部分, 但不包括式 $-C(R^1)=N-R^2-N(R^3)-[C(=NR^4)-NR^4R^5-]_m$ 的 x 基团。术语 x 为等于至少 1 的变量。

[0056] 式 (IV) 的含胍基的聚合物为含羰基的聚合物与用于与羰基基团反应的合适的鸟苷酸化剂的反应产物。用作制备式 (IV) 的含胍基的聚合物的前体聚合物的含羰基的聚合物可由式聚合物 $-C(O)-R^1$ 表示。含羰基的聚合物前体通常具有许多基团 $-C(O)-R^1$, 但仅出于方便讨论的目的, 式 (IV) 仅示出了一个基团。羰基基团 $-C(O)-R^1$ 为醛基 (当 R^1 为氢时) 或酮基 (当 R^1 为 (杂) 烷基或 (杂) 芳基时)。虽然羰基可为聚合物主链的一部分或为来自聚合物主链的侧基的一部分, 但其通常位于侧基中。

[0057] 在一些实施例中, 含羰基的聚合物为单体组合物的聚合产物, 所述单体组成包括具有羰基基团、优选地具有酮基基团的烯键式不饱和单体。具有羰基基团的合适单体包括但不限于丙烯醛、乙烯基甲基酮、乙烯基乙基酮、乙烯基异丁基酮、异丙烯基甲基酮、乙烯基苯基酮、二丙酮 (甲基) 丙烯酰胺、丙烯酸丙酮酯和 (甲基) 丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯。

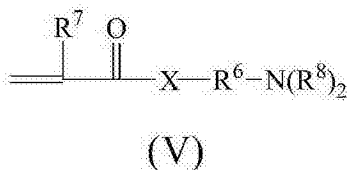
[0058] 在其它实施例中, 含羰基的聚合物为单体组合物的聚合产物, 所述单体组合物包括一氧化碳以及一种或多种烯键式不饱和单体 (即, 含羰基的聚合物为一氧化碳共聚物)。含一氧化碳的共聚物的示例为 ELVALOY 741, 其为乙烯/乙酸乙烯基酯/一氧化碳的三元共聚物, 得自美国特拉华州威尔明顿的杜邦公司 (DuPont, Wilmington, DE, USA)。

[0059] 除了一氧化碳和/或具有羰基基团 (例如, 酮基基团) 的烯键式不饱和单体之外, 用于形成该含羰基的聚合物的单体组合物可任选地还包括烯键式不饱和亲水单体单元。如本文所用, “亲水单体” 是具有至少 1 重量%、优选地至少 5 重量% 的水混溶性 (单体中的水) 而没有达到浊点的那些可聚合的单体, 并且不包含将妨碍生物物质结合到配体基团的官能团。含羰基的聚合物可包含例如单体组合物中 0 至 90 重量% 的亲水单体。当存在时, 基于单体组合物的总重量计, 亲水单体可以 1 重量% 至 90 重量%、1 重量% 至 75 重量%、1 重量% 至 50 重量%、1 重量% 至 25 重量%、或 1 重量% 至 10 重量% 范围内的量存在。

[0060] 亲水单体的亲水基团可为中性的, 具有正电荷、负电荷或它们的组合。具有离子基团的亲水单体可为中性的或带电的, 具体取决于 pH 条件。亲水单体通常用于向含羰基的聚合物赋予所需亲水性 (即水溶性或分散性)。可包含带负电的亲水单体, 只要其量足够小而不会妨碍胍基基团的结合相互作用。

[0061] 能够提供正电荷的一些示例性亲水单体是式 (V) 的氨基 (甲基) 丙烯酸酯类或氨基 (甲基) 丙烯酰胺类或者它们的季铵盐。季铵盐的抗衡离子通常是卤离子、硫酸根、磷酸根、硝酸根等等。

[0062]



[0063] 在式 (V) 中, 基团 X 为氧基 (即, -O-) 或 -NR³-, 其中 R³ 为氢、C₁-C₁₂ (杂) 烷基、或 C₅-C₁₂ (杂) 芳基。基团 R⁶ 为 C₂ 至 C₁₀ 亚烷基, 优选地 C₂-C₆ 亚烷基。基团 R⁷ 独立地为氢或甲基。每个 R⁸ 独立地为氢、烷基、羟烷基 (即被羟基取代的烷基)、或氨基烷基 (即被氨基取代的烷基)。另选地, 两个 R⁸ 基团与它们所连接的氮原子合在一起可形成芳族的、部分不饱和 (即不饱和但不是芳族的) 或饱和的杂环基团, 其中杂环基团可任性地稠合至芳族的另一个环 (如苯)、部分不饱和的另一个环 (如环己烯) 或饱和的另一个环 (如环己烷)。

[0064] 应当理解, 对于式 (V), 所描述的烯键式不饱和 (甲基) 丙烯酰基基团 (CH₂=C(R⁷)-C(O)-基团) 可被反应性降低的另一个烯键式不饱和基团 (诸如乙烯基、乙烯氧基、烯丙基、烯丙氧基和乙炔基) 取代。

[0065] 在式 (V) 的一些实施例中, 两个 R⁸ 基团都为氢。在其它实施例中, 一个 R⁸ 基团为氢而另一个为具有 1 至 10 个、1 至 6 个、或 1 至 4 个碳原子的烷基。在其它实施例中, 至少一个 R⁸ 基团为含有 1 至 10 个、1 至 6 个、或 1 至 4 个碳原子的羟烷基或氨基烷基, 其中羟基或氨基基团位于烷基基团的碳原子中的任何一个上。在其它实施例中, R⁸ 基团与它们所连接的氮原子组合成以形成杂环基团。杂环基团包括至少一个氮原子并且可含有其它杂原子, 诸如氧或硫。示例性的杂环基团包括但不限于咪唑基。杂环基团可被稠合至另外的环, 诸如苯、环己烯或环己烷。被稠合至另一环上的示例性杂环基团包括但不限于苯并咪唑基。

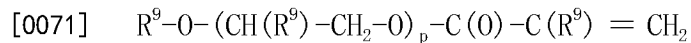
[0066] 示例性氨基丙烯酸酯 (即, 式 (V) 中“X”为氧基) 包括 (甲基) 丙烯酸 N, N- 二烷基氨基烷基酯, 诸如例如 (甲基) 丙烯酸 N, N- 二甲氨基乙酯、丙烯酸 N, N- 二甲氨基乙酯、丙烯酸 N, N- 二乙氨基乙酯、(甲基) 丙烯酸 N, N- 二甲氨基丙酯、(甲基) 丙烯酸 N- 叔丁基氨基丙酯等等。

[0067] 示例性氨基 (甲基) 丙烯酰胺 (即, 式 (V) 中“X”为 -NR³-) 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-(二甲氨基) 丙基] 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。

[0068] 式 (V) 的单体的示例性季盐包括但不限于 (甲基) 丙烯酰胺基烷基三甲基铵盐 (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 (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- 羟基丙基三甲基氯化铵、3- 丙烯酰氧基 -2- 羟基丙基三甲基氯化铵和 2- 丙烯酰氧基乙基三甲基硫酸甲酯铵盐)。

[0069] 可以向聚合物提供带正电荷基团的其它单体包括链烯吡内酯的二烷基氨基烷基氨基加合物（如乙烯基二甲基吡内酯的 2-(二乙基氨基)乙胺、(2-氨基乙基)三甲基氯化铵和 3-(二甲基氨基)丙胺加合物)和二烯丙基胺单体（如二烯丙基氯化铵和二烯丙基二甲基氯化铵）。

[0070] 在一些优选实施例中,任选的亲水单体可具有烯键式不饱和基团,诸如(甲基)丙烯酸酯基团和聚(环氧烷)基团。例如,亲水单体可为聚(环氧烷)单(甲基)丙烯酸酯化合物,其中末端为羟基或烷基醚基团。此类单体由通式(VI)表示。



[0072] (VI)

[0073] 在式(VI)中,每个 R^9 独立地为氢或 C_1-C_4 烷基。变量 p 为至少 2,诸如例如 2 至 100、2 至 50、2 至 20、或 2 至 10。

[0074] 在一个实施例中,聚(环氧烷)基团(描述为 $-(CH(R^9)-CH_2-O)_p-$)是聚(环氧乙烷)。在另一个实施例中,聚(环氧烷)基团是聚(环氧乙烷-共-环氧丙烷)。此类共聚物可为嵌段共聚物、无规共聚物或梯度共聚物。

[0075] 合适的亲水单体的其它代表性示例包括但不限于丙烯酸;甲基丙烯酸;2-丙烯酸胺-2-甲基-1-丙磺酸;(甲基)丙烯酸 2-羟乙酯;N-乙烯基吡咯烷酮;N-乙烯基己内酰胺;丙烯酰胺;单-N-烷基或双-N-烷基取代的丙烯酰胺;叔丁基丙烯酰胺;二甲基丙烯酰胺;N-辛基丙烯酰胺;(甲基)丙烯酸聚(烷氧基烷基)酯,包括(甲基)丙烯酸 2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸 2-乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-甲氧基乙氧基乙酯、甲基丙烯酸 2-甲氧基乙酯、聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯;烷基乙烯基醚,包括乙烯基甲基醚;以及它们的混合物。优选的亲水单体包括选自二甲基丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸 2-羟乙酯和 N-乙烯基吡咯烷酮的那些。

[0076] 在一些实施例中,用于形成含羰基的聚合物的单体组合物可任选地包括疏水单体。如本文所用,术语“疏水单体”是指这样的单体,其具有小于 1 重量%的水混溶性(单体中的水)。疏水单体的用量不会不利地影响含羰基的单体聚合物的结合性能和/或含羰基的聚合物的水分散性。当存在时,基于单体组合物中的单体的总重量计,疏水单体通常以 1 重量%至 20 重量%、1 重量%至 10 重量%、或 1 重量%至 5 重量%范围内的量存在。

[0077] 疏水单体的可用类别包括丙烯酸烷基酯和酰胺,例子为含有 C_1-C_{30} 烷基基团的烷基酯和含有 C_1-C_{30} 烷基基团的单烷基丙烯酰胺或二烷基丙烯酰胺的直链、环状和支链异构体。丙烯酸烷基酯的可用的具体示例包括:丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异戊酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸正庚基酯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸异壬酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸十一烷基酯、丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸十三烷基酯和丙烯酸十四烷基酯。烷基丙烯酰胺的可用的具体示例包括可使用的具有戊基、己基、庚基、异冰片基、辛基、2-乙基己基、异壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基和十四烷基的单丙烯酰胺和二丙烯酰胺。可使用对应的甲基丙烯酸酯。

[0078] 另外的可用类别的疏水单体还包括乙烯基单体诸如乙酸乙烯酯、苯乙烯、和烷基乙烯基醚、以及马来酸酐。

[0079] 通常将用于形成含羰基的聚合物的单体组合物与自由基引发剂组合以形成聚合

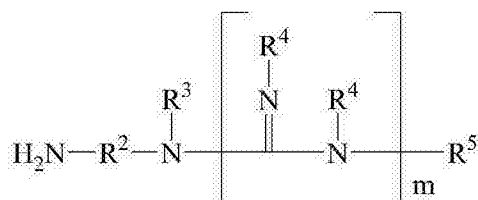
产物。任何合适的自由基引发剂均可使用。引发剂的存在量通常基于单体组合中单体的总重量计在 0.01 重量%至 5 重量%的范围内、在 0.01 重量%至 2 重量%的范围内、在 0.01 重量%至 1 重量%的范围内,或在 0.01 重量%至 0.5 重量%的范围内。

[0080] 在一些实施例中,使用热引发剂。根据所用的具体聚合方法,热引发剂可为水溶性或水不溶性的(即,油溶性的)。合适的水溶性引发剂包括但不限于:过硫酸盐诸如过硫酸钾、过硫酸铵、过硫酸钠以及它们的混合物;氧化-还原引发剂诸如过硫酸盐与还原剂的反应产物,所述还原剂诸如偏亚硫酸氢盐(例如,偏亚硫酸氢钠)或硫酸氢盐(例如,硫酸氢钠);或 4,4'-偶氮双(4-氰基戊酸)及其可溶性盐(例如,钠盐、钾盐)。合适的油溶性引发剂包括但不限于:各种偶氮化合物诸如可以商品名 VAZO 从美国特拉华州威尔明顿的杜邦公司(DuPont, Wilmington, DE, USA)商购获得的那些,其包括 VAZO 67(为 2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)、VAZO 64(为 2,2'-偶氮双(异丁腈)、以及 VAZO 52(为 2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈));以及各种过氧化物诸如过氧化苯甲酰、过氧化环己烷、过氧化月桂酰、以及它们的混合物。

[0081] 在许多实施例中,使用光引发剂。一些示例性的光引发剂为安息香醚(例如安息香甲醚或安息香异丙醚)或取代的安息香醚(例如茴香偶姻甲醚)。其它示例性的光引发剂为取代的苯乙酮,诸如 2,2-二乙氧基苯乙酮或 2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮(可以商品名 IRGACURE 651 从美国新泽西州弗洛勒姆帕克的巴斯夫公司(BASF Corp. Florham Park, NJ, USA)商购获得,或以商品名 ESACURE KB-1 从美国宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛公司(Sartomer, Exton, PA, USA)商购获得)。其它示例性的光引发剂为取代的 α -酮醇,例如 2-甲基-2-羟基苯丙酮、芳族磺酰氯(如 2-萘磺酰氯),以及光活性脞,例如 1-苯基-1,2-丙二酮-2-(0-乙氧基羰基)脞。其它合适的光引发剂包括例如 1-羟基环己基苯基酮(IRGACURE 184)、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦(IRGACURE 819)、1-[4-(2-羟乙氧基)苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙烷-1-酮(IRGACURE 2959)、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)丁酮(IRGACURE 369)、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙-1-酮(IRGACURE 907)和 2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮(DAROCUR 1173)。

[0082] 根据式(IV)的含胍基的聚合物通常为含羰基的聚合物前体与式(VII)的鸟苷酸化剂的反应产物。

[0083]

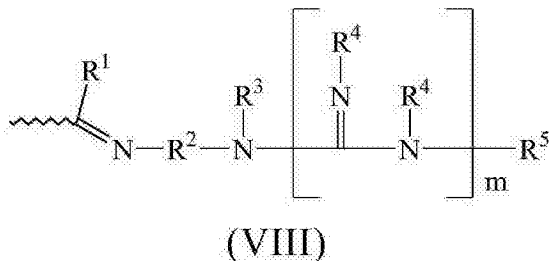


(VII)

[0084] 在式(VII)中,基团 R^2 为共价键、 C_2-C_{12} (杂)亚烷基、或 C_5-C_{12} (杂)亚芳基。基团 R^3 为氢、 C_1-C_{12} (杂)烷基、或 C_5-C_{12} (杂)芳基。每个 R^4 独立地为氢、 C_1-C_{12} (杂)烷基、或 C_5-C_{12} (杂)芳基。基团 R^5 为H、 C_1-C_{12} (杂)烷基、 C_5-C_{12} (杂)芳基、或 $-\text{N}(\text{R}^4)_2$ 。变量 m 等于1或2。

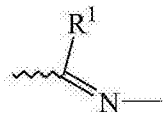
[0085] 为了方便描述,含羰基的聚合物可由式聚合物 $-C(=O)-R^1$ 表示。羰基可位于主链中或位于侧基中,但通常位于侧基中。当与式 (VII) 的鸟苷酸化剂反应时,含羰基的聚合物中的羰基基团与鸟苷酸化剂的末端胺基团发生缩合反应。含胍基的聚合物通常具有式 (VIII) 的含胍基的侧基。

[0086]



[0087] 基团 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 与以上针对式 (VII) 所述的相同。式 (VIII) 中的式的基团

[0088]



[0089] 为形成于式 (VII) 的配体化合物的末端胺和含羰基的聚合物的羰基基团之间的连接。波浪线表示基团经由共价键连接到聚合物其余部分的连接位点。基团 R^1 为氢 (当羰基基团为醛基基团时)、 C_1-C_{12} (杂) 烷基 (当羰基基团为酮基基团并且酮基基团为侧基的一部分时)、或 C_5-C_{12} (杂) 芳基 (当羰基基团为酮基基团并且酮基基团为侧基的一部分时)、或聚合物链的残基 (当羰基基团为含羰基的聚合物的主链中的基团时)。在大多数实施例中,式 (VIII) 的基团为含胍基的聚合物的侧基的一部分。

[0090] 在其它实施例中,可制备含胍基的聚合物,其中亚胺连接基团 ($\sim\sim C(R^1) = N-$) 被还原为胺连接基团 ($\sim\sim C(R^1) - NH-$)。这可以通过用还原剂 (诸如氰基硼氢化钠) 处理现存配体官能化的聚合物来执行,或者还原可以通过向羰基官能化 (共) 聚合物与式 V 的化合物的反应混合物添加所述还原剂而就地执行。

[0091] 在许多实施例中,含羰基的聚合物的一些但并非所有的羰基基团与式 (VII) 的鸟苷酸化剂反应。通常,含羰基的聚合物前体中至少 0.1 摩尔%、至少 0.5 摩尔%、至少 1 摩尔%、至少 2 摩尔%、至少 10 摩尔%、至少 20 摩尔%或至少 50 摩尔%的羰基基团与鸟苷酸化剂反应。至多 100 摩尔%、至多 90 摩尔%、至多 80 摩尔%、或至多 60 摩尔%的羰基基团可与鸟苷酸化剂反应。例如,鸟苷酸化剂的用量可足以使含羰基的聚合物中 0.1 摩尔%至 100 摩尔%、0.5 摩尔%至 100 摩尔%、1 摩尔%至 90 摩尔%、1 摩尔%至 80 摩尔%、1 摩尔%至 60 摩尔%、2 摩尔%至 50 摩尔%、2 摩尔%至 25 摩尔%、或 2 摩尔%至 10 摩尔%的羰基官能化。

[0092] 含胍基的聚合物可交联。在一些实施例中,含羰基的聚合物可在与鸟苷酸化剂反应之前交联。可通过加入用于形成含羰基的聚合物的单体组合物中的交联单体,或通过之前形成的含羰基的聚合物的一些羰基基团与合适的交联剂反应,而使含羰基的聚合物交联。在其它实施例中,可在含羰基的聚合物与鸟苷酸化剂反应之后发生交联。在该实施例中,可通过一些剩余羰基基团 (在形成含胍基的聚合物的工艺中未反应的含羰基的聚合物前体中的那些羰基基团) 与合适的交联剂反应,或通过一些胍基基团与交联剂反应,而发

生交联。

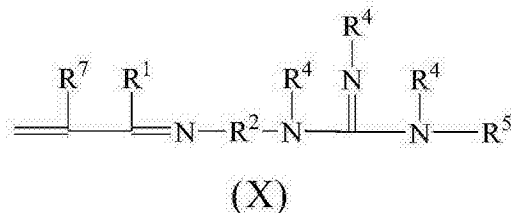
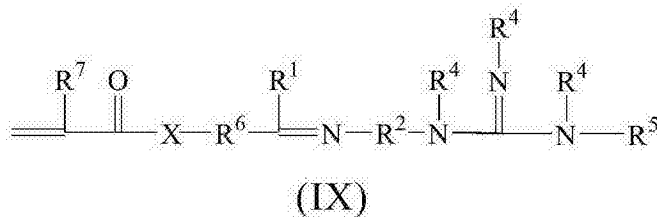
[0093] 用于形成含羰基的聚合物的单体组合物中的合适的交联单体包括但不限于 N, N'-(杂)亚烷基双(甲基)丙烯酰胺。这些交联单体具有能够发生反应以使一个聚合链与另一聚合链交联或能够发生反应以使聚合链的一部分与同一聚合链的另一部分交联的至少两个(甲基)丙烯酰基基团。合适的 N, N'-亚烷基双(甲基)丙烯酰胺交联单体包括但不限于具有含 1 至 10、1 至 8、1 至 6、或 1 至 4 个碳原子的亚烷基基团的那些, 诸如 N, N'-亚甲基双丙烯酰胺、N, N'-亚甲基双甲基丙烯酰胺、N, N'-亚乙基双丙烯酰胺、N, N'-亚乙基双甲基丙烯酰胺、N, N'-亚丙基双丙烯酰胺、N, N'-亚丙基双甲基丙烯酰胺、N, N'-六亚甲基双丙烯酰胺和 N, N'-六亚甲基双甲基丙烯酰胺。合适的 N, N'-杂亚烷基双(甲基)丙烯酰胺交联单体包括但不限于 N, N'-肼胺双丙烯酰胺、N, N'-哌嗪双丙烯酰胺和 N, N'-哌嗪双甲基丙烯酰胺。这些交联单体可从多个供应商商购获得, 诸如威斯康星州密尔沃基的西格玛奥德里奇公司 (Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI) 和宾夕法尼亚州沃灵顿的珀利塞斯公司 (Polysciences, Inc., Warrington, PA)。另选地, 可由本领域中诸如例如 Rasmussen 等人, 《反应高分子》, 第 16 卷, 第 199-212 页 (1991/1992 年) (Rasmussen, et al., *Reactive Polymers*, 16, 199-212 (1991/1992)) 中描述的过程合成这些交联单体。

[0094] 用于与含羰基的聚合物前体的羰基基团或含胍基的聚合物的剩余羰基基团反应的合适的交联剂包括这样的分子, 所述分子包含两个或更多个胺、胍、酰胍或 O- 取代的羟基胺部分。聚胺 (具有两个或更多个胺基团的化合物) 交联剂的具体示例包括 1, 2- 乙二胺、1, 2- 丙二胺、1, 3- 丙二胺、1, 6- 己二胺、三-(2-氨基乙基) 胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、N, N'-双(3-氨基丙基) 哌嗪、N-(2-氨基乙基) 哌嗪、聚乙烯亚胺、聚烯丙基胺等等。聚胍 (具有两个或更多个胍基团的化合物) 的具体示例包括 1, 1'-亚乙基双胍、1, 1'-亚丙基双胍、1, 1'-亚乙基双(1-环己基胍)、1, 1'-十亚甲基双(1-正丁基胍) 等等。可用的聚酰胍 (具有两个或更多个酰胍基团的化合物) 的具体示例包括丁二酸二酰胍、己二酸二酰胍、对苯二甲酸二酰胍、1, 3-二氨基胍等等。多羟基胺 (具有两个或更多个 O- 取代的羟基胺基团的化合物) 的具体示例包括 O, O'-亚乙基双羟基胺 (1, 2-双氨基乙烷)、1, 6-双氨基乙烷等等。另选地, 可使用这样的交联剂, 其包含选自胺、胍、酰胍、或 O- 取代的羟基胺部分的两个或更多个不同部分。

[0095] 用于与含胍基的聚合物的胍基基团反应的合适交联剂包括胺反应性化合物, 诸如双醛和聚醛 (诸如戊二醛), 双环氧化物和聚环氧化物 (诸如丁二醇二缩水甘油醚和乙二醇二缩水甘油醚), 多元羧酸及其衍生物 (例如, 酰基氯), 聚异氰酸酯, 基于甲醛的交联剂, 诸如羟甲基和烷氧甲基官能化交联剂, 诸如衍生自脲或三聚氰胺的那些。

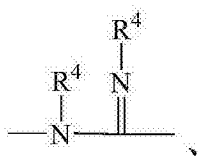
[0096] 并非使前体聚合物与鸟苷酸化剂反应来制备含胍基的聚合物, 而是可通过含胍基的单体的自由基聚合来制备含胍基的聚合物, 所述含胍基的单体是指具有烯键式不饱和基团和含胍基的基团的单体。示例性含胍基的单体由式 (IX) 和 (X) 表示。

[0097]



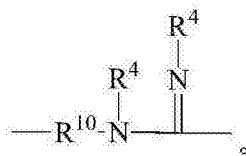
[0098] 在式 (IX) 和 (X) 中, 基团 R^1 为氢、 C_1 - C_{12} 烷基、或 C_5 - C_{12} (杂) 芳基。基团 R^2 为共价键、 C_2 至 C_{12} 亚烷基、 C_5 - C_{12} (杂) 亚芳基、下式的二价基团

[0099]



[0100] 或下式的二价基团

[0101]



[0102] 基团 R^{10} 为 C_2 至 C_{12} 亚烷基、或 C_5 - C_{12} (杂) 亚芳基。每个 R^3 独立地为氢、羟基、 C_1 - C_{12} 烷基、或 C_5 - C_{12} (杂) 芳基。基团 R^3 优选地为氢或 C_1 - C_4 烷基。基团 R^4 为氢、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_5 - C_{12} (杂) 芳基、或 $-N(R^3)_2$ 。优选地, R^4 为氢或 C_1 - C_4 烷基。基团 X 为氧基或 $-NR^3$ 。基团 R^6 为 C_2 至 C_{12} 亚烷基。基团 R^7 为氢或 CH_3 。

[0103] 可例如通过含羰基的单体与式 (VII) 的鸟苷酸化剂的缩合反应, 而形成式 (IX) 和式 (X) 的单体。示例性含羰基的单体包括但不限于丙烯醛、乙烯基甲基酮、乙烯基乙基酮、乙烯基异丁基酮、异丙烯基甲基酮、乙烯基苯基酮、二丙酮 (甲基) 丙烯酰胺、丙烯酸丙酮酯和 (甲基) 丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯。

[0104] 式 (IX) 或式 (X) 的单体可反应形成均聚物, 或可与其它烯键式不饱和单体诸如上述亲水单体中的任一种共聚。可使用自由基引发剂, 诸如以上在制备含羰基的聚合物中所述的那些。该反应进一步在国际专利公布 WO 2011/103106 A1 (Rasmussen 等人) 中描述。

[0105] 通常通过将交联单体加入单体组合物中, 使由式 (X) 或 (XI) 的单体形成的含胍基的聚合物交联。合适的交联单体包括 N, N' - 亚烷基双 (甲基) 丙烯酰胺、N, N' - 杂亚烷基双 (甲基) 丙烯酰胺或其组合。更具体的交联剂与以上所述在用于制备含羰基的聚合物的单体组合物中使用的相同。另选地, 可在不含交联单体的情况下形成含胍基的聚合物, 并且胍基基团可与如上所述的交联剂反应。

[0106] 提供了擦拭物,该擦拭物包括基底以及阳离子涂层,阳离子涂层设置在基底的表面上,贯穿基底的至少一部分分布,或两者兼有。基底通常为多孔的,并且包括海绵、非织造织物或织造织物。阳离子涂层包含含胍基的聚合物,该含胍基的聚合物结合到基底。可使用任何合适的方法或装置,使含胍基的聚合物结合到基底。在一些实施例中,含胍基的聚合物接枝(即,共价连接)到基底。在其它实施例中,含胍基的聚合物在交联之前与基底接触,并且在基底的存在下交联。当基底包含纤维(例如,基底包含织造织物或非织造织物)时,交联的含胍基的聚合物可围绕纤维。纤维和交联的含胍基的聚合物可大幅地相互缠结,使得不可能在不破坏擦拭物的情况下通过诸如剥离或溶解的技术或任何其他技术进行分离。

[0107] 基底可为适用于擦拭物的任何形式。一些合适的基底为片形式的织造织物或非织造织物。片可以具有任何所需的尺寸和形状。其它合适的基底为可具有任何所需尺寸或形状的海绵。基底通常为多孔的。合适的基底通常为柔性的,使得擦拭物可易于适形并接触各种表面诸如并不平坦的那些表面。

[0108] 基底可由任何合适的热塑性材料或热固性材料形成。所述材料可以是有机聚合物材料。合适的有机聚合物材料包括但不限于聚(甲基)丙烯酸酯、聚(甲基)丙烯酰胺、聚烯烃、聚(异戊二烯)、聚(丁二烯)、氟化聚合物、氯化聚合物、聚酰胺、聚酰亚胺、聚醚、聚(醚砜)、聚(砜)、聚(乙酸乙烯酯)、乙酸乙烯酯的共聚物,诸如聚(乙烯)-共-聚(乙醇醇)、聚(磷腈)、聚(乙烯基酯)、聚(乙烯基醚)、聚(乙醇醇)、聚(碳酸酯)、聚氨酯和纤维素材料。

[0109] 合适的聚烯烃包括但不限于聚(乙烯)、聚(丙烯)、聚(1-丁烯)、乙烯和丙烯的共聚物、 α -烯烃共聚物(诸如乙烯或丙烯与1-丁烯、1-己烯、1-辛烯和1-癸烯的共聚物)、聚(乙烯-共-1-丁烯)以及聚(乙烯-共-1-丁烯-共-1-己烯)。

[0110] 合适的氟化聚合物包括但不限于聚(氟乙烯)、聚(偏二氟乙烯)、偏二氟乙烯的共聚物(诸如聚(偏二氟乙烯-共-六氟丙烯))以及三氟氯乙烯的共聚物(诸如聚(乙烯-共-三氟氯乙烯))。

[0111] 合适的聚酰胺包括但不限于聚(亚胺基己二酰亚胺基六亚甲基)、聚(亚胺基己二酰亚胺基十亚甲基)以及聚己内酰胺。合适的聚酰亚胺包括但不限于聚(均苯四酰亚胺)。

[0112] 合适的聚(醚砜)包括但不限于聚(二苯醚砜)和聚(二苯砜-共-氧化二亚苯砜)。

[0113] 合适的乙酸乙烯酯的共聚物包括但不限于聚(乙烯-共-乙酸乙烯酯)以及其中乙酸酯基团中的至少一些已被水解而提供多种聚(乙醇醇)的那些共聚物。

[0114] 合适的纤维素材料包括棉、人造丝以及它们的共混物。

[0115] 在一些实施例中,基底由丙烯聚合物(例如,均聚物或共聚物)形成。聚丙烯聚合物(特别是聚丙烯均聚物)可能是一些应用所需的,这是由于诸如无毒、惰性、低成本之类的性质以及可容易挤出、模制并形成制品。聚丙烯聚合物可形成为例如织造纤维或非织造纤维的多孔片。

[0116] 一些基底为非织造织物。如本文所用,术语“非织造织物”是指这样的织物或幅材,其具有以毡状方式随机和/或单向插入的单纤维或长细的结构。单纤维或线不会像针织或织造织物中那样以可识别的图案插入。合适的非织造织物的示例包括但不限于熔喷织物、纺粘织物、梳理织物、湿法成网织物以及气流成网织物。

[0117] 纺粘纤维通常为小直径纤维,它们是通过喷丝头的多个细小的、通常为圆形的毛细管将熔融的热塑性聚合物以长丝形式挤出而形成的,其中挤出的纤维的直径迅速减小。熔喷纤维通常通过经由多个细小的、通常为圆形的模头毛细管将熔融的热塑性材料以熔融的线或长丝挤出到高速的通常被加热的气体(例如空气)流中而形成,该气体流使熔融的热塑性材料的长丝细化以减小它们的直径。此后,熔喷纤维由高速气体流运送并沉积在收集表面上,以形成随机分配的熔喷纤维的织物。非织造织物中的任何一种均可由单一类型的纤维或在热塑性聚合物的类型和/或厚度方面不同的两种或更多种纤维制成。

[0118] 可通过使浆液成形,而使湿法成网纤维成形为片材,所述浆液包含 a) 纤维和 b) 悬浮液诸如水、水混溶性有机溶剂或它们的混合物。将浆液置于模具中或以层的形式沉积。去除悬浮液以形成片材或垫。然后干燥片材或垫。在一些实施例中,聚合物粘结剂包括在分散体中。在其它实施例中,可在形成片材或垫之后施加聚合物粘结剂。聚合物粘结剂通常为胶乳聚合物。

[0119] 关于非织造织物的制造方法的更多细节可见于 Wente,“超细热塑性纤维”,《工业与工程化学》第 48 卷,第 1342 页,1956 年(Wente, Superfine Thermoplastic Fibers, 48INDUS. ENG. CHEM. 1342(1956)) 或 Wente 等人,“超细有机纤维的制造”,美国海军研究实验室第 4364 号报告,1954 年(Wente et al., Manufacture Of Superfine Organic Fibers, (Naval Research Laboratories Report No. 4364, 1954))。

[0120] 将包含含胍基的聚合物的阳离子涂料组合物施加至基底。涂覆方法包括通常已知的技术,诸如浸涂、喷涂、刮涂、刮棒涂布、槽式涂布、坡流涂布、模具涂布、辊涂和凹版涂布。阳离子涂层可设置在基底的表面上,或贯穿基底分布。例如,阳离子涂料组合物可施加到基底的表面。取决于基底的孔隙率、阳离子涂料组合物的粘度以及阳离子涂料组合物与基底的相对体积,阳离子涂料组合物中的至少一些可渗透到基底中。在一些例子中,阳离子涂层可倾注在基底上,使得基底浸入或覆盖有阳离子涂料组合物。阳离子涂料组合物通常包含液体诸如水、有机溶剂诸如极性有机溶剂(例如,可与水混溶的极性溶剂)或它们的混合物。阳离子涂料组合物可另外包含用于含胍基的聚合物的交联剂。取决于用于将含胍基的聚合物结合到基底的化学物质,用于将含胍基的聚合物接枝或连接到基底的化合物可包含在阳离子涂料组合物中。在施加至基底之后,可干燥阳离子涂料组合物以去除液体或液体的任何所需部分。在一些实施例中,通过蒸发实现干燥以去除液体。

[0121] 在一些实施例中,通过首先施加用于含胍基的聚合物的前体聚合物,然后施加鸟苷酸化剂,从而将阳离子涂料组合物施加至基底。例如,可在第一涂料组合物中将含氨基的聚合物前体或含羰基的聚合物前体施加至基底。然后可施加第二涂料组合物,其包含鸟苷酸化剂。可将交联剂与前体聚合物一起加入第一涂料组合物中,与鸟苷酸化剂一起加入第二涂料组合物中,或加入第三涂料组合物中。涂料组合物中的任何一种可包含用于将含胍基的聚合物接枝到基底上的任选化合物。

[0122] 在其它实施例中,将含胍基的聚合物施加至基底。包含含胍基的聚合物的涂料组合物还可包含交联剂、任选的接枝化合物、或它们的混合物。另选地,可将交联剂和/或任选的接枝剂加入第二涂料组合物中。

[0123] 一些基底具有胺反应性官能团,诸如卤化物基团、环氧基团、酯基团或异氰酸酯基团。这些胺反应性基团可与含胍基的聚合物的氨基团反应。氨基团可为胍基团的一部分

(诸如端氨基团)或存在于含胍基的聚合物中的任何其它氨基团。例如,如果含胍基的聚合物由含氨基的聚合物前体形成,则含胍基的聚合物的主链中可存在氨基团。

[0124] 基底上的胺反应性官能团可为用于形成基底的聚合物材料的一部分,或可由本领域技术人员已知的任何技术提供。在一个实施例中,基底可具有底漆层,所述底漆层包含具有胺反应性官能团的聚合物。即,基底包括基体聚合物层和底漆层。底漆层中所用的尤其可用的聚合物为吡内酯官能化聚合物,诸如美国专利 7, 101, 621 (Haddad 等人) 中所述的那些。此类底漆层涂层通常为亲水的,并且可与阳离子涂料组合物相容。用于底漆层的可用的涂覆技术包括将具有胺反应性官能团的聚合物的溶液或分散体(任选地还包含交联剂)施加到基底上。涂覆方法包括通常已知的技术,诸如浸涂、喷涂、刮涂、刮棒涂布、槽式涂布、坡流涂布、模具涂布、辊涂和凹版涂布。施加步骤后通常是蒸发溶剂以形成聚合物涂层。

[0125] 在一些实施例中,可以通过具有可自由基聚合的基团和对含胍基的聚合物具有反应性的第二官能团的单体的电离辐射引发的接枝聚合反应,将具有胺反应性官能团的聚合物接枝到基底的表面。具有胺反应性官能团的一种此类聚合物描述于美国专利申请公布 2010/0075560 (Seshadri 等人)。合适的单体包括例如吡内酯官能化单体、(甲基)丙烯酸异氰酸根合乙酯以及(甲基)丙烯酸缩水甘油酯。其它合适的单体包括例如具有羰基基团的那些,如美国专利 8, 377, 672 (Rasmussen 等人) 所述。当暴露于电离辐射、优选地电子束或 γ 辐射时,单体可接枝(即形成共价键)到基底的表面。即,单体的烯键式不饱和基团(例如,(甲基)丙烯酰基团)与基底的表面在存在电离辐射的情况下反应,导致经由烯键式不饱和基团接枝到基底。

[0126] 一些基底具有羰基反应性基团,诸如胺。这些羰基反应性基团可在与鸟苷酸化剂反应之前与含羰基的聚合物前体反应,或可在与鸟苷酸化剂反应之后与含胍基的聚合物中的任何残余羰基基团反应。

[0127] 基底上的羰基反应性官能团可为用于形成基底的聚合物材料的一部分,或可由本领域技术人员已知的任何技术提供。在一些实施例中,可通过具有可自由基聚合的基团和第二基团的单体的电离辐射引发的接枝聚合反应,将羰基反应性基团接枝到基底的表面,所述第二基团能够与含羰基的前体的羰基基团反应或在与鸟苷酸化剂反应后含胍基的聚合物中的任何残余羰基基团的羰基基团反应。此类单体为各种含氨基的单体,诸如式 (V) 的单体,其中 R^8 为氢。

[0128] 在将含胍基的聚合物结合到基底的另一种方法中,可将诸如二苯甲酮或苯乙酮的化合物加入用于形成含羰基的前体的单体组合物中。在暴露于紫外线辐射后,二苯甲酮或苯乙酮可从基底的聚合物材料夺取氢原子。该夺取导致在基底的聚合物材料上形成自由基位点。单体继而与自由基位点相互作用,并被接枝聚合到基底上。然后可用鸟苷酸化剂处理共价连接的含羰基的聚合物以形成含胍基的聚合物。

[0129] 含胍基的聚合物与基底的结合为各种微生物提供增强的亲和力,同时保持基底的多种所需特征,诸如机械稳定性、热稳定性、孔隙率和柔韧性。基于擦拭物的总重量计,擦拭物通常包含的结合的含胍基的聚合物的量在 0.1 重量%至 10 重量%的范围内、在 0.1 重量%至 50 重量%的范围内、在 0.1 重量%至 3 重量%的范围内、在 0.1 重量%至 2 重量%的范围内、或在 0.1 重量%至 1 重量%的范围内。

[0130] 提供了从微生物污染的表面去除微生物的方法。该方法包括制备擦拭物,所述擦

拭物包括 (a) 基底, 所述基底包括海绵、织造织物或非织造织物, 以及 (b) 阳离子涂层, 所述阳离子涂层设置在基底的表面上, 贯穿基底的至少一部分分布, 或两者兼有。阳离子涂层包含含胍基的聚合物, 所述含胍基的聚合物交联、共价连接到基底、或两者兼有。该方法还包括使擦拭物在液体的存在下与微生物污染的表面的区域接触, 其中从微生物污染的表面去除了存在于该区域中的至少 99% 的微生物。

[0131] 擦拭物适用于从微生物污染的表面去除微生物, 尤其是孢子。细菌孢子已知是附着性的, 难以从多种表面去除, 以及抵抗大多数抗微生物的处理。由于含胍基的聚合物可与微生物相互作用, 擦拭物可将微生物从表面去除并且阻止其转移至另一个表面。据信微生物的去除至少部分地是由于离子相互作用。含胍基的聚合物的胍基基团通常在水性介质中可用的几乎整个 pH 范围内都是带正电的, 并且将结合带负电的或近中性的物质。所有细胞 (包括微生物) 都是带负电的, 这是由于其表面上存在基团诸如羧酸根、硫酸根或磷酸根。带正电的物质则可能不会被结合。

[0132] 擦拭物可用于去除各种微生物, 包括例如细菌 (革兰氏阳性细菌和革兰氏阴性细菌)、真菌、酵母、原生动物、病毒 (有包膜病毒和无包膜病毒 (诺罗病毒、脊髓灰质炎病毒、甲型肝炎病毒、鼻病毒以及它们的组合))、细菌孢子 (例如, 芽孢杆菌 (*Bacillus*) 和梭菌 (*Clostridium*) 微生物的内生孢子形式) 等等以及它们的组合。

[0133] 待去除的微生物属包括但不限于李斯特氏菌属 (*Listeria*)、埃希氏菌属 (*Escherichia*)、沙门氏菌属 (*Salmonella*)、弯曲杆菌属 (*Campylobacter*)、梭菌属 (*Clostridium*)、螺杆菌属 (*Helicobacter*)、分枝杆菌属 (*Mycobacterium*)、葡萄球菌属 (*Staphylococcus*)、志贺氏菌属 (*Shigella*)、肠球菌属 (*Enterococcus*)、芽孢杆菌属 (*Bacillus*)、奈瑟氏菌属 (*Neisseria*)、志贺氏菌属 (*Shigella*)、链球菌属 (*Streptococcus*)、弧菌属 (*Vibrio*)、耶尔森氏菌属 (*Yersinia*)、博德特氏菌属 (*Bordetella*)、包柔氏螺旋体属 (*Borrelia*)、假单胞菌属 (*Pseudomonas*)、酵母菌属 (*Saccharomyces*)、假丝酵母属 (*Candida*) 等等以及它们的组合。

[0134] 可作为用于检测的靶标的具体微生物菌株包括大肠杆菌 (*Escherichia coli*)、小肠结肠炎耶尔森氏菌 (*Yersinia enterocolitica*)、假结核耶尔森氏菌 (*Yersinia pseudotuberculosis*)、霍乱弧菌 (*Vibrio cholerae*)、副溶血性弧菌 (*Vibrio parahaemolyticus*)、创伤弧菌 (*Vibrio vulnificus*)、单核细胞增多性李斯特菌 (*Listeria monocytogenes*)、金黄色葡萄球菌 (*Staphylococcus aureus*)、肠道沙门氏菌 (*Salmonella enterica*)、酿酒酵母 (*Saccharomyces cerevisiae*)、白假丝酵母 (*Candida albicans*)、葡萄球菌肠毒素亚种 (*Staphylococcal enterotoxin ssp*)、蜡状芽孢杆菌 (*Bacillus cereus*)、炭疽芽孢杆菌 (*Bacillus anthracis*)、萎缩芽孢杆菌 (*Bacillus atrophaeus*)、枯草芽孢杆菌 (*Bacillus subtilis*)、产气荚膜梭状芽孢杆菌 (*Clostridium perfringens*)、肉毒梭状芽孢杆菌 (*Clostridium botulinum*)、艰难梭状芽孢杆菌 (*Clostridium difficile*)、产芽孢梭状芽孢杆菌 (*Clostridium sporogenes*)、坂崎肠杆菌 (*Enterobacter sakazakii*)、铜绿假单胞菌 (*Pseudomonas aeruginosa*) 等等以及它们的组合。

[0135] 由擦拭物捕集或结合 (例如, 通过吸附) 的微生物 (包括孢子形式) 可通过基本上任何目前已知或将来开发的所需方法来检测。这类方法包括 (例如) 基于培养的方法 (当时间允许时可以为优选的)、显微镜法 (例如, 使用可用于使标记有荧光染料的微生物

显色的透射光显微镜或落射荧光显微镜) 以及其它成像方法、免疫检测方法和基因检测方法。微生物捕集之后的检测过程可任选地包括洗涤, 以去除样品基质组分。

[0136] 合适的检测微生物的基于培养的方法可包括使用薄膜培养板装置(例如, 可从明尼苏达州圣保罗 3M 公司(3M Co., St. Paul, MN) 商购获得的 Aerobic Count PETRIFILM 培养板装置, 或美国专利 4,565,783(Hansen 等人)、5,089,413(Hansen 等人) 和 5,232,838(Crandall 等人) 中所述的薄膜培养板装置)。

[0137] 免疫学检测是对衍生自靶生物体的抗原物质的检测, 该抗原物质通常是充当细菌或病毒粒子的表面上的标志的生物分子(例如, 蛋白质或蛋白聚糖)。抗原物质的检测通常可通过抗体、选自诸如噬菌体展示之类的过程的多肽、或来自筛选过程的核酸配体来进行。

[0138] 免疫学检测方法是熟知的, 并且包括例如免疫沉淀和酶联免疫吸附测定(ELISA)。可以多种方式(例如, 通过用荧光染料、用量子点或用可产生化学发光的酶或着色底物来标记第一抗体或第二抗体, 以及使用读板机或侧流装置) 来检测抗体结合。

[0139] 还可通过基因测定(例如, 通过核酸杂交或引物指导的扩增) 来进行检测, 基因检测常常是优选的方法。可以将捕集或结合的微生物裂解, 以使它们的遗传物质可用于测定。裂解方法是熟知的, 包括例如下述处理: 诸如超声处理、渗透休克、高温处理(例如, 约 50°C 至约 100°C) 以及与酶一起温育, 该酶诸如为溶菌酶、葡萄糖酶、酵母裂解酶(zymolase)、溶细胞酶、蛋白酶 K、蛋白酶 E 和病毒内溶素。

[0140] 许多常用的基因检测分析检测特定微生物的核酸, 包括 DNA 和 / 或 RNA。基因检测方法中使用的条件的严格性与所检测的核酸序列的变异水平相关。盐浓度和温度的高严格条件可使检测限于靶标的精确核酸序列。因此, 使用高度严格的基因测定可区分靶核酸序列中存在小变异的微生物菌株。基因检测可以基于核酸杂交, 其中单链核酸探针与微生物的变性核酸杂交, 从而产生包含探针链的双链核酸。本领域技术人员应熟悉用于在凝胶电泳、毛细管电泳或其它分离方法之后检测杂交体的探针标记, 诸如放射性标记、荧光标记以及化学发光标记。

[0141] 尤其可用的基因检测方法是基于引物指导的核酸扩增。引物指导的核酸扩增方法包括(例如) 热循环方法(例如, 聚合酶链反应(PCR)、逆转录酶聚合酶链反应(RT-PCR) 以及连接酶链反应(LCR) 以及等温法和链置换扩增(SDA)(以及它们的组合, 优选地, 为 PCR 或 RT-PCR)。用于检测扩增产物的方法包括但不限于(例如) 凝胶电泳分离和溴化乙锭染色以及检测产物中掺入的荧光标记或放射性标记。还可使用在检测扩增产物之前不需要分离步骤的方法(例如, 实时 PCR 或均相检测)。

[0142] 生物发光检测方法是熟知的, 并且包括(例如) 三磷酸腺苷(ATP) 检测方法, 包括美国专利 7,422,868(Fan 等人) 中所描述的那些方法。

[0143] 当擦拭物在液体存在下与微生物污染的表面的区域接触时, 从与擦拭物接触的该区域去除至少 99% 的微生物。在一些实施例中, 从与擦拭物接触的该区域去除至少 99.1%、至少 99.2%、至少 99.3%、至少 99.4%、至少 99.5%、至少 99.6%、至少 99.7%、至少 99.8%、或甚至至少 99.9% 的微生物。

[0144] 液体通常存在于与擦拭物接触的微生物污染的表面的区域中。液体可存在于擦拭物上、微生物污染的表面上、或两者兼有。液体通常为水、水混溶性有机溶剂、或它们的混合物。合适的水混溶性有机溶剂通常为醇, 诸如具有 1 至 4 个碳原子的那些醇(例如, 甲醇、

乙醇、异丙醇)。在许多实施例中,液体为水或水与水混溶性有机溶剂的混合物。基于液体的总重量计,液体通常包含至少 10 重量%、至少 20 重量%、或至少 50 重量%的水。水的量可占液体的至多 100 重量%、至多 90 重量%、至多 80 重量%、或至多 60 重量%。

[0145] 液体可包含适用于从微生物污染的表面去除微生物的其它成分,诸如,例如消毒剂或其它合适的清洁助剂,包括常用于硬质表面上的那些。这些其它成分通常可溶于水和/或水混溶性有机溶剂。合适的消毒剂的例子可包括但不限于低级醇、氧化剂(例如,过氧化氢、过乙酸、次氯酸钠等等)、酚类、季铵化合物、抗微生物双胍以及抗微生物金属。

[0146] 在一些实施例中,该擦拭物以润湿形式提供。即,擦拭物包含液体。液体的量可为干擦拭物的重量(即,不含液体的擦拭物的重量,这对应于基底的重量加上阳离子涂层的重量)的至多 10 倍、9 倍、8 倍、7 倍、6 倍、5 倍、4.5 倍、4 倍、3.5 倍、3 倍、2 倍或甚至至多 1 倍。在一些实施例中,湿擦拭物为干擦拭物的重量的至少 0.1 倍、0.2 倍、0.3 倍、0.4 倍、或甚至至少 0.5 倍。

[0147] 擦拭物可用于例如从微生物污染的表面去除微生物,或用于擦拭疑似被污染的表面。例如,擦拭物可用于擦拭病房中的表面(例如,固体表面)、食物制备或服务区域中的表面、以及常常触摸的表面,诸如门把手、扶手等等。

[0148] 微生物对带涂层的擦拭物的结合优选地基本上不可逆,以便最大程度减少微生物向另一个表面或向清洁后的相同表面的转移。在一些实施例中,当在与微生物污染的表面接触后使擦拭物与第二表面接触或与之前清洁的表面接触时,擦拭物将不超过 0.2%、不超过 0.1%、不超过 0.09%、不超过 0.08%、不超过 0.07%、不超过 0.06%、不超过 0.05%、不超过 0.04%、不超过 0.03%、不超过 0.02%、或甚至不超过 0.01% 数量的从微生物污染的表面去除的微生物转移到另一个表面。

[0149] 微生物从微生物污染的表面的高去除以及微生物向另一个表面或向清洁后的相同表面的低量转移,据信是含胍基的聚合物涂层的胍基基团的独特特性。除了带正电的胍基基团与带负电的微生物之间的离子相互作用之外,胍基基团能够具有另外类型的相互作用,包括氢键结合和疏水相互作用类型的结合。这些另外类型的相互作用可增强带涂层擦拭物与微生物之间的结合相互作用的强度,并且在一些情况下,使其基本上不可逆。该结合相互作用通常在多种条件下保持,诸如在宽的 pH 范围内、在高离子强度条件下、以及在其它添加剂诸如表面活性剂的存在下。

[0150] 含胍基的聚合物交联和/或阳离子涂层结合(例如,含胍基的聚合物结合)到基底,也有利于低量转移。交联或接枝的含胍基的聚合物通常不溶于与擦拭物一起使用的液体,这导致在用擦拭物清洁后表面上留下很少残余物。阳离子涂层结合到基底还增大了这样的可能性:被去除的微生物不会被转移到另一个表面,而是保留在擦拭物上。

[0151] 在许多实施例中,擦拭物在使用后即可丢弃。

[0152] 上面描述了本发明,下面以举例的方式进一步说明本发明,这些实例不应当以任何方式被解释为对本发明的范围进行限制。相反,应当清楚地理解,可以利用多种其它实施例、修改形式和它们的等同物,在阅读了本说明书之后,这些其它实施例、修改形式和它们的等同物可以为本领域内的技术人员所理解,而不脱离本发明的实质和/或所附的权利要求书的范围。

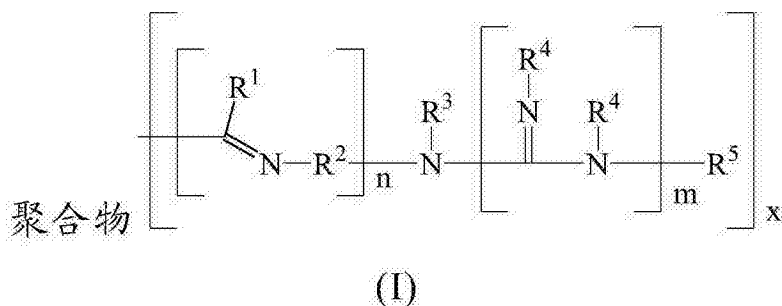
[0153] 提供了各种实施例,所述实施例包括擦拭物以及使用擦拭物去除微生物的方法。

[0154] 实施例 1 为一种擦拭物,所述擦拭物包括 (a) 基底,所述基底包括海绵、织造织物、或非织造织物,以及 (b) 阳离子涂层,所述阳离子涂层设置在所述基底的表面上,贯穿所述基底的至少一部分分布,或两者兼有。所述阳离子涂层包含含胍基的聚合物,所述含胍基的聚合物交联、共价结合到所述基底、或两者兼有。当所述擦拭物在液体存在下与微生物污染的表面的区域接触时,通过所述擦拭物从所述区域去除了存在于所述微生物污染的表面上至少 99% 的微生物,并且当所述擦拭物在所述液体存在下与所述微生物污染的表面的所述区域接触,然后与第二表面接触时,不超过 0.2% 的所述微生物从所述擦拭物转移到所述第二表面。

[0155] 实施例 2 为根据实施例 1 所述的擦拭物,其中所述含胍基的聚合物为 (a) 鸟苷酸化剂与 (b) 含羰基的聚合物前体或含氨基的聚合物前体的反应产物。

[0156] 实施例 3 为根据实施例 1 或 2 中任一项所述的擦拭物,其中所述含胍基的聚合物由式 (I) 表示:

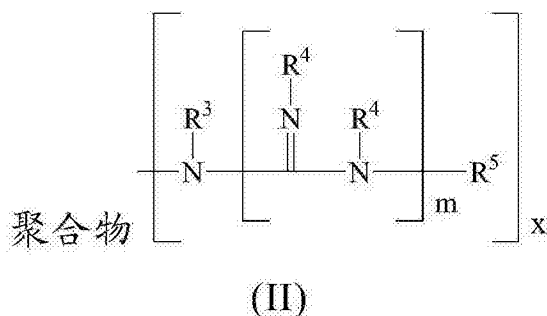
[0157]



[0158] 其中 R¹为氢、C₁-C₁₂(杂)烷基、C₅-C₁₂(杂)芳基、或所述聚合物链的残基;R²为共价键、C₂至C₁₂(杂)亚烷基、或C₅-C₁₂(杂)亚芳基;R³为氢、C₁-C₁₂(杂)烷基、C₅-C₁₂(杂)芳基,或当n为0时,其为所述聚合物链的残基;每个R⁴独立地为氢、C₁-C₁₂(杂)烷基、C₅-C₁₂(杂)芳基;R⁵为氢、C₁-C₁₂(杂)烷基、或C₅-C₁₂(杂)芳基、或-N(R⁴)₂;n为0或1;m为1或2;并且x为等于至少1的整数。

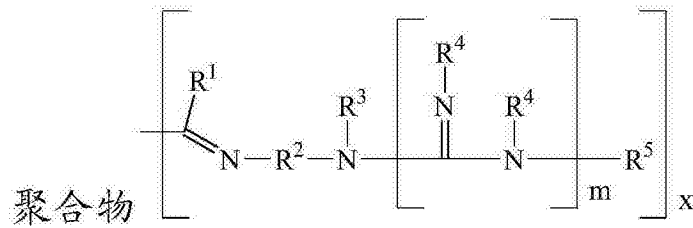
[0159] 实施例 4 为根据实施例 3 所述的擦拭物,其中所述含胍基的聚合物由式 (II) 表示。

[0160]



[0161] 实施例 5 为根据实施例 3 所述的擦拭物,其中所述含胍基的聚合物由式 (IV) 表示。

[0162]



(IV)

[0163] 实施例 6 为根据实施例 1 至 3 或 5 中任一项所述的擦拭物,其中所述含胍基的聚合物为 (a) 鸟苷酸化剂与 (b) 含羰基的聚合物前体的反应产物,并且其中所述含羰基的聚合物前体的 1 摩尔%至 90 摩尔%的所述羰基基团与所述鸟苷酸化剂反应。

[0164] 实施例 7 为根据实施例 1 至 3 或 5 中任一项所述的擦拭物,其中所述含胍基的聚合物为 (a) 鸟苷酸化剂与 (b) 含羰基的聚合物前体的反应产物,并且其中所述含胍基的聚合物与 N,N'-(杂)亚烷基双(甲基)丙烯酰胺交联。

[0165] 实施例 8 为根据实施例 1 至 4 中任一项所述的擦拭物,其中所述含胍基的聚合物为 (a) 鸟苷酸化剂与 (b) 含氨基的聚合物前体的反应产物,并且其中所述含氨基的聚合物前体的 1 摩尔%至 90 摩尔%的氨基基团与所述鸟苷酸化剂反应。

[0166] 实施例 9 为根据实施例 1 至 4 中任一项所述的擦拭物,其中所述含胍基的聚合物为 (a) 鸟苷酸化剂与 (b) 含氨基的聚合物的反应产物,并且其中所述含胍基的聚合物与多缩水甘油醚交联。

[0167] 实施例 10 为根据实施例 1 至 9 中任一项所述的擦拭物,其中基于所述擦拭物的总重量计,所述含胍基的聚合物以 0.1 重量%至 10 重量%的量存在。

[0168] 实施例 11 为根据实施例 1 至 10 中任一项所述的擦拭物,其中所述液体包括水、水混溶性有机溶剂、或它们的混合物。

[0169] 实施例 12 为根据实施例 1 至 11 中任一项所述的擦拭物,其中所述基底为包含纤维的织造织物或非织造织物,并且其中所述交联的含胍基的聚合物围绕所述纤维中的至少一些。

[0170] 实施例 13 为根据实施例 1 至 12 中任一项所述的擦拭物,其中所述含胍基的聚合物直接共价连接到所述基底。

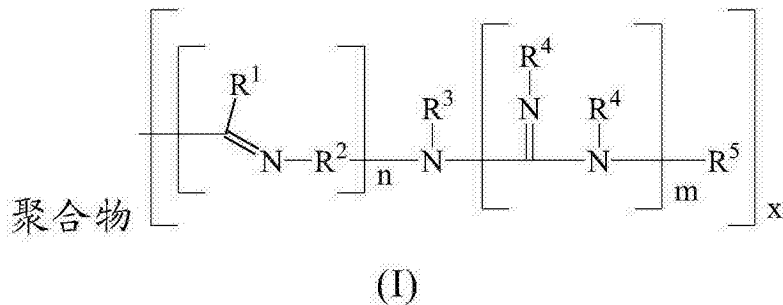
[0171] 实施例 14 为根据实施例 1 至 13 中任一项所述的擦拭物,其中所述基底还包括基体聚合物层和底漆层,并且其中所述阳离子涂层共价连接到所述底漆层。

[0172] 实施例 15 为一种从微生物污染的表面去除微生物的方法。所述方法包括制备擦拭物,所述擦拭物包括 (a) 基底,所述基底包括海绵、织造织物或非织造织物,以及 (b) 阳离子涂层,所述阳离子涂层设置在所述基底的表面上,贯穿所述基底的至少一部分分布,或两者兼有。所述阳离子涂层包含含胍基的聚合物,所述含胍基的聚合物交联并结合到所述基底。所述方法还包括使所述擦拭物在液体存在下与所述微生物污染的表面上的区域接触,其中通过所述擦拭物从所述区域去除了存在于所述微生物污染的表面上的至少 99% 的微生物。

[0173] 实施例 16 为根据实施例 15 所述的方法,其中所述含胍基的聚合物为 (a) 鸟苷酸化剂与 (b) 含羰基的聚合物前体或含氨基的聚合物前体的反应产物。

[0174] 实施例 17 为根据实施例 15 或 16 所述的方法,其中所述含胍基的聚合物由式 (I) 表示:

[0175]



[0176] 其中 R^1 为氢、 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ (杂) 烷基、 $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ (杂) 芳基、或所述聚合物链的残基; R^2 为共价键、 C_2 至 C_{12} (杂) 亚烷基、或 $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ (杂) 亚芳基; R^3 为氢、 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ (杂) 烷基、 $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ (杂) 芳基, 或当 n 为 0 时, 其为所述聚合物链的残基; 每个 R^4 独立地为氢、 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ (杂) 烷基、 $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ (杂) 芳基; R^5 为氢、 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ (杂) 烷基、或 $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ (杂) 芳基、或 $-\text{N}(\text{R}^4)_2$; n 为 0 或 1; m 为 1 或 2; 并且 x 为等于至少 1 的整数。

[0177] 实例

[0178] 用于制备带涂层的擦拭物的实例的材料列于表 1 中:

[0179] 表 1

[0180]

材料	说明
氨基胍硫酸盐	氨基胍硫酸盐, 可购自宾夕法尼亚州沃德希尔的阿法埃莎公司 (Alfa Aesar, Ward Hill, PA)
二苯甲酮	二苯甲酮, 威斯康星州密尔沃基的西格玛奥德里奇公司 (Sigma-Aldrich Co., Milwaukee, WI)
苜基溴	苜基溴, 可购自西格玛奥德里奇公司 (Sigma-Aldrich Co)
BUDGE	丁二醇二缩水甘油醚, 可购自俄勒冈州波特兰美国梯希爱公司 (TCI America, Portland, OR)
叔丁醇	叔丁醇, 可购自西格玛奥德里奇公司

[0181]

材料	说明
	(Sigma-Aldrich Co.)
纤维素布	基重为 48.5 克/米 ² 的基于纤维素的非织造布，可购自康涅狄格州温莎洛克斯的索米宁公司 (Suominen Corporation, Windsor Locks, CT)，产品代码 WL 102010
浓 HCl	浓盐酸，可购自宾夕法尼亚州费城的 EMD 化学品公司 (EMD Chemicals, Philadelphia, PA)
双丙酮丙烯酰胺	双丙酮丙烯酰胺，可购自宾夕法尼亚州沃德希尔的阿法埃莎公司 (Alfa Aesar, Ward Hill, PA)
二环己基碳二亚胺	二环己基碳二亚胺，可购自宾夕法尼亚州沃德希尔的阿法埃莎公司 (Alfa Aesar, Ward Hill, PA)
IPA	2-丙醇，可购自宾夕法尼亚州费城的 EMD 化学品公司 (EMD Chemicals, Philadelphia, PA)
亚甲基双丙烯酰胺	亚甲基双丙烯酰胺，可购自西格玛奥德里奇公司 (Sigma-Aldrich Co.)
O-甲基异脲半硫酸盐	O-甲基异脲半硫酸盐，可购自阿法埃莎公司 (Alfa Aesar)。
PEI	聚乙烯亚胺，目录号 00618，70,000MW，30% w/w 水溶液，可购自宾夕法尼亚州沃灵顿的 Polysciences 公司 (Polysciences, Warrington, PA)
SCOTCH-BRITE 布	吸收性非织造台面布，可以商品名“SCOTCH-BRITE ABSORBENT COUNTER CLOTH”购自明尼苏达州圣保罗的 3M 公司 (3M Co., St. Paul, MN)
SONTARA 8005	聚对苯二甲酸乙二酯 (“PET”) 非织造擦拭物，可以商品名“SONTARA 8005”购自特拉华州威尔明顿的杜邦公司 (DuPont Co., Wilmington, DE)

[0182] 比较例 1 至 4 (C1 至 C4):

[0183] 对于比较例 1 至 4 中的每个而言，使用 Sontara 8005 PET 非织造材料的样品 (约 20cm×25cm)，而未添加本公开的涂层材料。

[0184] 比较例 5 (C5): 带 PEI 涂层的非织造擦拭物

[0185] 比较例 5 包括涂覆有聚乙烯亚胺聚合物而未进行胍基官能化的 PET 非织造材料。用去离子水将 70,000MW 聚乙烯亚胺的样品 (16.7 克的 30 重量%水溶液) 稀释成总共 500 克。用去离子水将 BUDGE (2.35 克) 稀释成总共 500 克，充分混合，然后加入到 PEI 溶液中，

并将混合物充分混合。将该涂料溶液倾注到矩形玻璃皿中并且用于通过与实例 1(参见下文)中所述类似的过程涂布非织造材料(SONTARA 8005)的片材。如实例 1(参见下文)中所述的那样将带涂层的片材干燥,然后洗涤并干燥。

[0186] 比较例 6(C6):

[0187] 比较例 6 为纤维素海绵材料(可以商品名“SCOTCH-BRITE ABSORBENT COUNTER CLOTH”购自明尼苏达州圣保罗的 3M 公司)的样品,未添加本公开的涂覆材料。

[0188] 比较例 7(C7):

[0189] 比较例 7 为纤维素非织造布的样品,未添加本公开的涂覆材料。

[0190] 实例 1(Ex. 1):带 25%鸟苷酸化聚乙烯亚胺 (“G-PEI”)涂层的非织造擦拭物

[0191] 将 70,000MW 聚乙烯亚胺(658.2 克的 30 重量%水溶液,4.59 胺当量)加入配备有顶置式搅拌器的 3L 3 颈圆底烧瓶中。将 0-甲基异脲半硫酸盐(141.2 克,1.15 当量)加入 1L 烧杯中,并加入足够去离子水以使总重量达到 652.8 克。对烧杯的内容物进行磁力搅拌,直到所有 0-甲基异脲半硫酸盐都溶解,然后将溶液倾注到圆底烧瓶中。使反应混合物在环境温度下搅拌过夜(约 22 小时)。NMR 光谱分析表明转化为期望产物。使用奥豪斯(Ohaus)水分分析天平(型号 MB35,可购自新泽西州帕西帕尼的奥豪斯公司(Ohaus Corp., Parsippany, NJ))测定固含量百分比,测得为 25.3 重量%。

[0192] 用去离子水将如上制备的 G-PEI 溶液的样品(19.79 克的 25.3 重量%固含量溶液)稀释成总共 1000 克。加入 BUDGE(2.35 克)并将混合物充分混合。将溶液倾注到矩形玻璃皿中。将 PET 非织造材料 SONTARA 8005 的片材(约 20cm×25cm)置于该玻璃皿中并浸没在使用塑料烧杯的涂覆槽中,直到它们表现出被溶液充分润湿。将带 G-PEI 涂层的非织造材料置于聚酯膜的两个片材之间,并且将 2.28 千克辊在它们之上碾压,以去除过量的涂料溶液。然后将带 G-PEI 涂层的非织造片材从衬件去除,并且置于托盘中风干。将带 G-PEI 涂层的非织造片材单独地置于 1 加仑聚乙烯广口瓶中,用去离子水冲洗,然后使其在去离子水中浸泡过夜。倾倒掉洗涤水,再次用去离子水冲洗带 G-PEI 涂层的非织造片材,并且置于托盘上风干。当将小块的带 G-PEI 涂层的非织造片材置于荧光素二钠盐(0.01 重量%)的水溶液中时,它们被染成深橙-红色。相比之下,当用荧光素二钠盐处理时,不含 G-PEI 涂层的非织造片材未显示颜色变化。

[0193] 实例 2(Ex. 2):聚(双丙酮丙烯酰胺脒基脘) (“DA”)接枝的非织造擦拭物

[0194] 将双丙酮丙烯酰胺(50 克)、亚甲基双丙酮酰胺(1 克)和二苯甲酮(2.5 克)溶解于甲醇中并且稀释成 500 克的总溶液重量。将溶液倾注到矩形玻璃皿中。用乙醇预先润湿非织造材料 SONTARA8005 的片材(约 20cm×25cm),然后在单体溶液中浸泡 1 分钟,置于聚酯膜的两个片材之间,并且将 2.28 千克辊在它们之上碾压,以去除过量的涂料溶液。使用紫外置物台(UV stand)(可购自明尼苏达州奥克代尔的经典制造公司(Classic Manufacturing, Inc., Oakdale, MN),配备有 18 个灯泡(SYLVANIA RG2 40W F40/350BL/ECO 灯泡,基底之上有 10 个灯泡以及基底之下 3.5cm 有 8 个灯泡,117cm 长,中心间距 5.1cm)进行紫外 (“UV”)接枝,照射时间为 15 分钟。在接枝后,用 0.9% 盐水和去离子水各对接枝的非织造片材洗涤 45 分钟。然后将 DA 接枝的非织造片材置于装有氨基胍硫酸盐(246 克)和浓盐酸(5mL)的 2 升去离子水溶液的聚乙烯瓶中,并使其在整个周末在辊上混合。再次如上所述那样洗涤 DA 接枝的非织造片材并使之干燥。当将小块的 DA 接枝的非

织造片材置于荧光素二钠盐 (0.01% w/w) 的水溶液中时,它们被染成深橙 - 红色。

[0195] 实例 3(Ex. 3):带 25%鸟苷酸化、10%苯基化 PEI (“BG-PEI”) 涂层的非织造擦拭物

[0196] 将如上制备的 25% G-PEI 溶液 (300 克的溶液, 25.3 重量%水溶液;重量百分比是相对于胺当量而言的) 加入 1L 圆底烧瓶中。将苄基溴 (19.74 克) 溶解于甲醇中以提供总共 300 克的溶液,然后将该溶液加入圆底烧瓶中。将烧瓶附接到旋转混合器并浸入保持在 30°C 下的水浴中 5 小时。NMR 分析表明完全转化为期望产物。然后在真空下从反应混合物中汽提出总共 339 克的溶剂,并且将 121 克的去离子水加入所得混合物中。使用奥豪斯 (Ohaus) 水分分析天平测定固含量百分比,测得为 23.7 重量%固含量。

[0197] 用去离子水将如上制备的 BG-PEI 溶液的样品 (21.1 克的 23.7 重量%固含量溶液) 稀释成总共 500 克。将 BUDGE (2.35 克) 加入 500g 的去离子水中并将混合物充分混合。将这两种溶液合并,充分混合,并倾注到矩形玻璃皿中。将 PET 非织造材料 SONTARA 8005 的片材 (约 20cm×25cm) 置于该玻璃皿中并浸没在使用塑料烧杯的涂覆槽中,直到它们表现出被溶液充分润湿。将带 BG-PEI 涂层的非织造材料置于聚酯膜的两个片材之间,并且将 2.28 千克辊在它们之上碾压,以去除过量的涂料溶液。然后将带 BG-PEI 涂层的非织造片材从衬件去除,并且置于托盘中风干。将带 BG-PEI 涂层的非织造片材单独地置于 1 加仑聚乙烯广口瓶中,用去离子水冲洗,然后使其在去离子水中浸泡过夜。倾倒掉洗涤水,再次用去离子水冲洗带 BG-PEI 涂层的非织造片材,并且置于托盘上风干。当将小块的带 BG-PEI 涂层的非织造片材置于荧光素二钠盐 (0.01% w/w) 的水溶液中时,它们被染成深橙 - 红色。相比之下,当用荧光素二钠盐处理时,不含涂层的非织造片材未显示颜色变化。

[0198] 实例 4(Ex. 4):带 25%对氯苯基二胍基 PEI (25% CPB-PEI) 涂层的非织造擦拭物

[0199] N-[N-(4-氯苯基)胍基]吡唑-1-甲脒盐酸盐的制备。在 1L 圆底烧瓶中加入 1-(4-氯苯基)-3-氰基-胍 (24.2g, 125mmol, 根据 Hill 等人,《有机化学杂志》,1984 年,第 49 卷,第 1819-1823 页 (Hill et al., J. Org. Chem., 1984, 49, 1819-1823) 中的过程制备) 和 250mL 的二氧杂环己烷。将混合物加热到约 50°C,然后用吡唑 (8.50g, 125mmol) 以及 31.3mL 在二氧杂环己烷 (125mmol) 中的 4N HCl 处理。烧瓶配备有冷凝器,使反应温度升高至 120°C。此时,所有原料都已溶解。使温度保持在 120°C,不久之后形成了固体白色物质。继续加热 1h,然后使反应冷却。用刮刀破碎白色固体,然后通过过滤进行分离。用 THF 洗涤材料,然后转移到圆底烧瓶中。然后在减压下干燥材料,而得到白色粉末状的 N-[N-(4-氯苯基)胍基]吡唑-1-甲脒盐酸盐 (33.1g)。

[0200] 将 70,000MW 聚乙烯亚胺 (10.0 克的 30% w/w 水溶液, 156mmol 胺当量) 加入配备有磁力搅拌棒的 250mL 圆底烧瓶中。加入去离子水 (100mL), 然后加入如上制备的 N-[N-(4-氯苯基)胍基]吡唑-1-甲脒盐酸盐 (5.21g, 17.4mmol)。将反应混合物加热到 100°C,并且在氮气下搅拌过夜。然后将乳状反应混合物冷却,用去离子水稀释成 300mL,并且转移到 1 升聚乙烯广口瓶中。然后将 SONTARA 8005PET 非织造材料的 46cm×122cm 片材置于广口瓶中。然后加入用去离子水稀释成 300mL 的 BUDGE (1.41g, 6.98mmol) 溶液,并且剧烈摇动聚乙烯瓶 2 分钟以充分涂布非织造片材。将带涂层的非织造片材去除并小心挤压以去除过量的涂料溶液。然后将带涂层的非织造片材沿相反方向折叠,放回到聚乙烯广口瓶中并且再摇动 2 分钟。同样,将带涂层的非织造片材去除并小心挤压以去除过量的涂料

溶液。在使其风干过夜后,将带 CPB-PEI 涂层的非织造片材置于 1L 聚乙烯广口瓶中,并且在剧烈摇动下用 1L 去离子水洗涤 30 分钟。去除水并且重复洗涤过程。然后将带 CPB-PEI 涂层的非织造片材小心挤干,并使其风干。

[0201] 实例 5 (Ex. 5) :带 25% N,N'-二环己基鸟苷酸化 PEI (“DCHG-PEI”)涂层的非织造物

[0202] 将 70,000MW 聚乙烯亚胺 (22.2 克的 30 重量%水溶液,156mmol 胺当量) 加入配备有磁力搅拌棒的 250mL 圆底烧瓶中。加入二环己基碳二亚胺 (8.0 克,39mmol), 然后加入 80mL 的叔丁醇。将反应加热到 80°C, 并且在氮气下搅拌过夜。然后将反应混合物冷却并在减压下浓缩。将所得的浆从乙醇中浓缩若干次, 以得到乳状浆产物。NMR 光谱分析表明基本上完全转化为期望产物。然后用 IPA (159mL) 稀释聚合物, 以得到经计算为 8.5% 固含量的溶液。

[0203] 在 8 盎司广口瓶中用 IPA 将 DCHG-PEI (5.0g, 经计算为 5.6mmol 的胺当量) 稀释成 25g。然后加入在 IPA 中稀释成 25g 的 BUDGE (118mg) 溶液, 并且将混合物充分混合。然后将 SONTARA 8005PET 非织造材料的三个 20cm×20cm 片材置于广口瓶中, 并且用带特氟隆内衬的螺帽盖上广口瓶。将广口瓶剧烈摇动两分钟。将带 DCHG-PEI 涂层的非织造片材去除并小心挤压以去除过量的涂料溶液。在使其风干过夜后, 将带 DCHG-PEI 涂层的非织造片材置于 32 盎司聚乙烯广口瓶中, 并且在剧烈摇动下在 IPA 中洗涤 15 分钟。用 1:1IPA/ 去离子水重复洗涤过程, 并且用去离子水进行最终洗涤。然后使带 DCHG-PEI 涂层的非织造片材风干过夜。

[0204] 实例 6 (Ex. 6) :带 G-PEI 涂层的非织造擦拭物

[0205] 实例 6 是根据实例 1 中的细节制备带 G-PEI 涂层的擦拭物的重复运行。

[0206] 实例 7 (Ex. 7) :带 25% 鸟苷酸化 G-PEI 涂层的海绵布

[0207] 将海绵布的片材 (17cm×20cm, SCOTCH-BRITE Absorbent Counter Cloths, 可购自明尼苏达州圣保罗的 3M 公司 (3M Co., St. Paul, MN)) 单独置于填充有去离子水的 2000mL 聚乙烯瓶中。将瓶密封并置于摇动器上 1 小时。倾倒掉水。将该洗涤过程再重复五次, 然后使经洗涤的海绵布风干。

[0208] 如实例 1 中所述的那样由 G-PEI、BUDGE 和去离子水制备涂料溶液。如实例 1 中所述的那样涂布并洗涤经洗涤和干燥的海绵布。

[0209] 实例 8 (Ex. 8) :带 25% 鸟苷酸化 G-PEI 涂层的纤维素布

[0210] 根据用于实例 1 的过程涂布基重为 48.5 克 / 平方米的基于纤维素的非织造材料的片材 (可购自康涅狄格州温莎洛克斯的索米宁公司 (Suominen Corporation, Windsor Locks, CT), 产品代码 WL 102010), 以获得带 G-PEI 涂层的纤维素布。

[0211] 用于从微生物污染的表面去除微生物及转移污染的测试方法

[0212] 用于“用于从微生物污染的表面去除微生物及转移污染的测试方法”的材料列于表 2 中:

[0213] 表 2

[0214]

材料
产芽孢梭状芽孢杆菌(<i>C. sporogenes</i>)孢子 ATCC# 3584, 滴度为约 1.0×10^8 CFU/mL (水中)。
含 0.05% TWEEN 20 的 1x 磷酸盐缓冲盐水 (“采样溶液”)
胎牛血清 (“FBS”)
9 块医疗级不锈钢钢板 (304 等级), 12.7cm×18cm
0.525% 次氯酸钠水溶液
异丙醇 (“IPA”), 70% v/v 水溶液
MILLI-Q 去离子水
中和液体培养基 (LETHEEN BROTH, 可购自碧迪 Difco 公司 (Difco, BD))
实验室纸巾
1.5mL 离心管
3M AC PETRIFILM, 可购自明尼苏达州圣保罗的 3M 公司 (3M Co., St. Paul, MN)
3 个聚四氟乙烯 (“PTFE”) 涂敷器 (“榫棒”)
折断式棉签 (CLEANTIPS 棉签)
50mL FALCON 管
加热块
擦拭装置 (参见图 4A-4B 以及下面步骤 9 中的描述)

[0215] 使用以下方案执行“用于从微生物污染的表面去除微生物及转移污染的测试方法”:

[0216] 1) 在实验当天滴定产芽孢梭状芽孢杆菌 (*C. sporogenes*) 孢子 (ATCC#3584) 的储备溶液, 以确保滴度为约 1×10^8 CFU/mL。

[0217] 2) 通过如下方式制备“种菌溶液”: 将 500 微升的 FBS 移取到 8.5mL 的蒸馏水中以获得 9.0mL 的稀释 FBS 溶液, 然后将 1.0mL 的孢子储液移取到稀释 FBS 溶液中。

[0218] 3) 通过如下方式制备“种菌对照样品”: 将 100 微升的种菌溶液移取到装有 10mL LETHEEN 液体培养基 (碧迪 Difco 公司) 的 50mL 锥形管中。对 50mL 锥形管进行 1 分钟超声波处理, 然后涡旋 1 分钟。取出 2mL 等分试样并在 80°C 下进行 10 分钟热休克处理。将中和液体培养基中的细胞的 1mL 等分试样移取到 3M PETRIFILM 好氧微生物计数 (AC) 板上。接下来, 使用无菌 Butterfield 缓冲液制备中和液体培养基中的细胞的从 1:10 至 1:100,000 的稀释系列 (3M, 9mL 掀盖管), 然后将 1mL 的每种稀释液铺板于适当标记的 AC 板上。

[0219] 4) 再重复步骤 3 两次, 以提供总共 $n = 3$ 的“种菌对照样品”。

[0220] 5) 制作三个“被污染的板”以用于验证微生物回收。通过将 100mL 的种菌溶液移取到三个经清洁的医疗级不锈钢钢板 (参见下文“医疗级不锈钢钢板的清洁过程”) 的每个上, 而使板被污染。用 PTFE 榫将种菌溶液铺展在板上, 然后使其风干。

- [0221] 用于清洁医疗级不锈钢钢板的清洁过程：
- [0222] (a) 将约 5mL 的蒸馏水移取到板上, 并将板擦拭干净 (所有擦拭均用实验室纸巾进行)；
- [0223] (b) 用家用漂白剂在水中的 1:10 稀释液对板进行喷雾, 并在 10 分钟后, 将板擦拭干净；
- [0224] (c) 将 5mL 的无菌蒸馏水移取到板上, 并将板擦拭干净；
- [0225] (d) 用 70% IPA 水溶液对板进行喷雾并立即擦拭干净；
- [0226] (e) 再次用 70% IPA 水溶液对板进行喷雾, 然后使其风干；以及
- [0227] (f) 将板在 121°C 下高压灭菌 20 分钟。
- [0228] 6) 为了验证微生物从被污染的板的回收, 使用如下所述的“棉签回收过程”获得“回收验证对照”样品：
- [0229] 棉签回收过程 (每个板使用单根棉签)：
- [0230] (a) 将折断式棉签浸泡在“采样溶液”中；
- [0231] (b) 沿对角线方向对板表面擦拭两次 (来回擦拭, 在每个方向之间切换棉签的侧面)；
- [0232] (c) 沿水平方向对板表面擦拭两次 (来回擦拭, 在每个方向之间切换棉签的侧面)；以及
- [0233] (d) 沿垂直方向对板表面擦拭两次 (来回擦拭, 在每个方向之间切换棉签的侧面)。
- [0234] 将棉签的头部折断并置于装有 10mL 中和液体培养基的 50mL 锥形管中。将锥形管在超声波浴槽中进行 1 分钟超声波处理, 然后进行 1 分钟涡旋。取出 2mL 等分试样并在 80°C 下进行 10 分钟热休克。将中和液体培养基中的细胞的 1ml 样品移取到 3M PETRIFILM 好氧微生物计数 (AC) 板上。使用无菌 Butterfield 缓冲液制备从 1:10 至 1:100,000 的稀释系列 (9ml 掀盖管, 可购自明尼苏达州圣保罗的 3M 公司 (3M Co., St. Paul, MN,)), 并将 1ml 的每种稀释液铺板于适当标记的 AC 板上。这些是回收验证对照 ($n = 3$)。
- [0235] 7) 为了评估擦拭物从微生物污染的表面去除微生物的能力, 再制备三个“被污染的板” (使用经清洁的医疗级不锈钢钢板并根据以上步骤 5 中的细节制备)。
- [0236] 8) 通过加载所需加载重量 ($3.5 \times$ 干擦拭物重量) 的蒸馏无菌水, 来制备“湿擦拭物”样品。加载技术包括将所需量的去离子 H_2O 移取到擦拭物上, 然后轻轻按摩, 使水更好地掺入整个擦拭物中。加载前后对擦拭物称重, 以确保加载重量正确。
- [0237] 9) 使用机械擦拭装置 400 (参见图 4A 和 4B) 测试湿擦拭物。使用螺丝钳 460 将湿擦拭物 420 锁定在机械擦拭装置 400 的杠杆臂 450 上。杠杆臂 450 的质量为约 350g。将附接有湿擦拭物 420 的杠杆臂 450 置于平台 410 上的被污染的板中的一个 (未示出) 上。开启机械擦拭装置 400, 杠杆臂 450 以约 100rpm 的旋转速度 (参见图 4B 中的旋转箭头) 操作以擦拭被污染的板的表面 15 秒, 然后从“经擦拭的板”去除湿擦拭物 420。对于每种类型的擦拭物, 重复该步骤以得到 $n = 3$ 个经擦拭的板。
- [0238] 10) 然后根据以上步骤 6 中的细节擦拭每个“经擦拭的板”, 以制备“去除性能”样品 ($n = 3$)。
- [0239] 11) 通过如下方式制备“转移污染”样品: 使用在擦拭被污染的板后而仍然附接到

机械擦拭装置的臂的步骤 9 的擦拭物,以约 100rpm 对干净的板擦拭(参见上文“用于清洁医疗级不锈钢钢板的清洁过程”)15 秒。根据以上步骤 6 中的细节擦拭这些经擦拭的板,以制备“转移污染”样品 ($n = 3$)。

[0240] 12) 对于任何另外的擦拭物样品,重复步骤 8 至 11。

[0241] 13) 将所有稀释板在 37°C 的厌氧培养箱中放置约 24 小时。

[0242] 14) 对这些板进行微生物计数,并且使用回收对照与去除性能之间的 \log_{10} 差异来分析计数数据以计算对数下降值 (LRV)。

[0243] 对数下降值 (LRV) 和标准偏差值 (S_{LR}) 的计算:

[0244] “对数下降值” (LRV) 是此处用来表示擦拭物从表面去除孢子的性能的数学术语。根据公式 (1) 将 LRV 计算为“回收对照” (MLC_{RC} ; 这表示板上的初始孢子群体) 与“擦拭后”板上剩余的孢子 (MLC_{AW} ; 这表示板上的最终孢子群体) 之间的平均对数菌落 (MLC) 形成单位的差值:

[0245] 公式 (1) : $LRV = MLC_{RC} - MLC_{AW}$

[0246] 擦拭后从板去除微生物的百分比的“去除百分比”值可根据公式 (2) 由 LRV 计算:

[0247] 公式 (2) : “去除百分比” = $100 - 10^{(2 - LRV)}$

[0248] 因此,例如,LRV 为 3 将使得对应去除百分比值为 $100 - 10^{-1}$ 、或 99.9。

[0249] LRV (即,对于根据以上公式 (1) 获得的 LRV) 的变化被计算为“LRV 的标准偏差” (S_{LR})。公式 (3) 示出了用于计算 S_{LR} 的式,其中 S_{RC} 和 S_{AW} 分别表示 MLC_{RC} (MLC 回收对照) 和 MLC_{AW} (擦拭后的 MLC) 的标准偏差。回收对照以及擦拭后板表面上剩余的孢子的重复试样数量分别由 n_{RC} 和 n_{AW} 表示。

[0250] 公式 (3) : $S_{LR} = [(S_{RC}^2/n_{RC}) + (S_{AW}^2/n_{AW})]$

[0251] 转移百分比 (PT) 的计算:

[0252] 除了 LRV 之外,计算转移百分比 (PT) 以表示孢子从被污染的擦拭物 (即,已与被污染的表面接触的擦拭物) 向新的干净表面的转移。首先,根据公式 (4) 将“擦拭物中的孢子总数” (W) 的值计算为“板上的初始孢子群体” (I) 和“擦拭后板上剩余的孢子” (R) 的菌落形成单位之间的差值。

[0253] 公式 (4) : $W = I - R$

[0254] 然后根据公式 (5) 计算“孢子从擦拭物转移到另一个表面的百分比” (PT) (即,将“用被污染的擦拭物擦拭后从新表面回收的孢子” (T) 除以“擦拭物中的孢子总数” (W) 再乘以 100)。

[0255] 公式 (5) : $PT = (T/W) * 100$

[0256] 使用以上“用于从微生物污染的表面去除微生物及转移污染的测试方法”,将使用带阳离子聚合物涂层的擦拭物从表面去除产芽孢梭状芽孢杆菌 (*C. sporogenes*) ATCC#3584 孢子及交叉污染的结果汇总于表 3 中。

[0257] 实验 (Exp. 1 至 Exp. 6) 列于表 3 中以指示哪些比较例和实例在同一天测试。

[0258] 表 3 中的缩写和注释包括下列: BG-PEI = 苜基鸟苷酸化 PEI; C = 对照; Ce1 = 基于纤维素的非织造布; Ce1S = SCOTCH-BRITE 吸收性台面布; CHG-PEI = 氯己定葡糖酸盐 PEI; DA = 聚(双丙酮丙烯酰胺脒基脒); DCHG-PEI = N, N' - 二环己基鸟苷酸化 PEI; Ex. = 实例; Exp. = 实验; G-PEI = 鸟苷酸化 PEI; LRV = 对数下降值; NA = 不适用; PEI = 聚(乙烯

亚胺);PET =聚(对苯二甲酸乙二酯)。脚注“a”:回收对照是对于从未擦拭的表面回收的孢子的量而言的。脚注“b”:值为平均值(n = 3,除非另外指明)。脚注“c”:标准偏差列于括号中(n = 3,除非另外指明)。脚注“d”:值是n = 2的情况下的平均值。

[0259] 表 3

[0260]

实验	擦拭物样品	擦拭物涂层	擦拭物基底	预先加载有水的擦拭物(X倍的擦拭物重量)	回收对照 ^a (Log ₁₀ cfu/板)	从表面去除的孢子(LRV)	从表面去除孢子的百分比	从被污染的擦拭物向另一个干净表面转移的孢子(转移% ^b)
Exp.1	C1	无	PET	3.5	6.01 (0.06) ^c	1.39 (0.15) ^d	95.93	3.85 ^d
Exp.1	Ex.1	G-PEI	PET	3.5	6.01 (0.06)	3.24 (0.12)	99.94	0.03
Exp.1	Ex.2	DA	PET	3.5	6.01 (0.06)	3.47 (0.03)	99.97	0.01
Exp.2	C2	无	PET	3.5	6.11 (0.09)	1.60 (0.12)	97.49	2.68
Exp.2	Ex.3	BG-PEI	PET	3.5	6.11 (0.09)	2.58 (0.33)	99.74	0.04
Exp.2	Ex.4	CPB-PEI	PET	3.5	6.11 (0.09)	2.91 (0.14)	99.88	0.07
Exp.3	C3	无	PET	3.5	6.37 (0.05)	1.39 (0.03)	95.93	3.24
Exp.3	Ex.5	DCHG-PEI	PET	3.5	6.37 (0.05)	3.03 (0.17)	99.91	0.04
Exp.4	C4	无	PET	3.5	6.12 (0.06)	2.51 (0.12)	99.69	0.42
Exp.4	C5	PEI	PET	3.5	6.12 (0.06)	2.38 (0.05)	99.58	0.22
Exp.4	Ex.6	G-PEI	PET	3.5	6.12 (0.06)	3.41 (0.13)	99.96	0.02
Exp.5	C6	无	CelS	3.5	6.38 (0.05)	2.32 (0.08)	99.52	NA
Exp.5	Ex.7	G-PEI	CelS	3.5	6.38 (0.05)	3.44 (0.20)	99.96	NA

[0261]

Exp.6	C7	无	Cel	4.5	6.28 (0.08)	1.64 (0.04)	97.71	NA
Exp.6	Ex.8	G-PEI	Cel	4.5	6.28 (0.08)	2.59 (0.07)	99.74	NA

[0262] 在不脱离本公开的实质和范围的情况下,本领域的普通技术人员可以实践本公开的其它修改和变型。应当理解,各种实施例的方面可整体地或部分地与各种实施例的其它方面互换或结合。为了使本领域的普通技术人员能够实践受权利要求书保护的本公开而给定的之前描述的具体实施方式不应理解为是对本公开范围的限制,本公开的范围由权利要求书及其所有等同形式所限定。

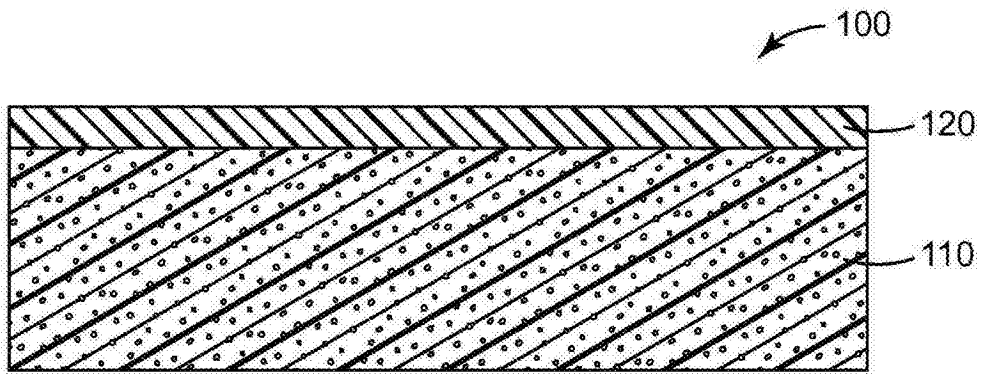


图 1

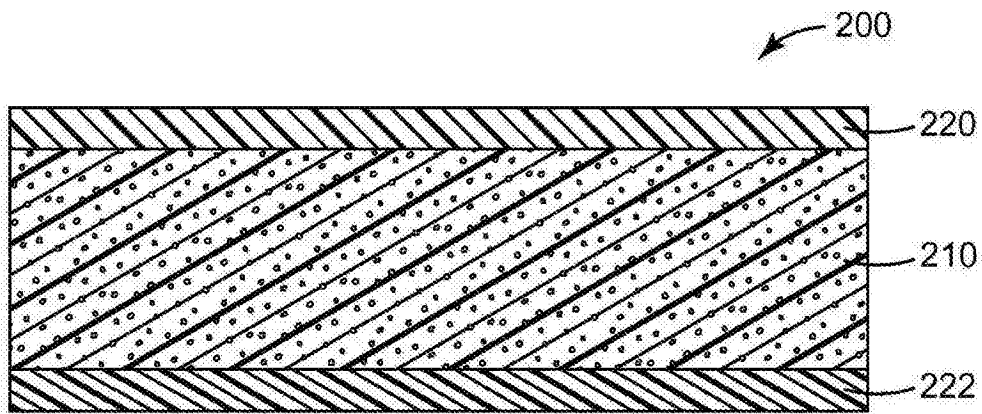


图 2

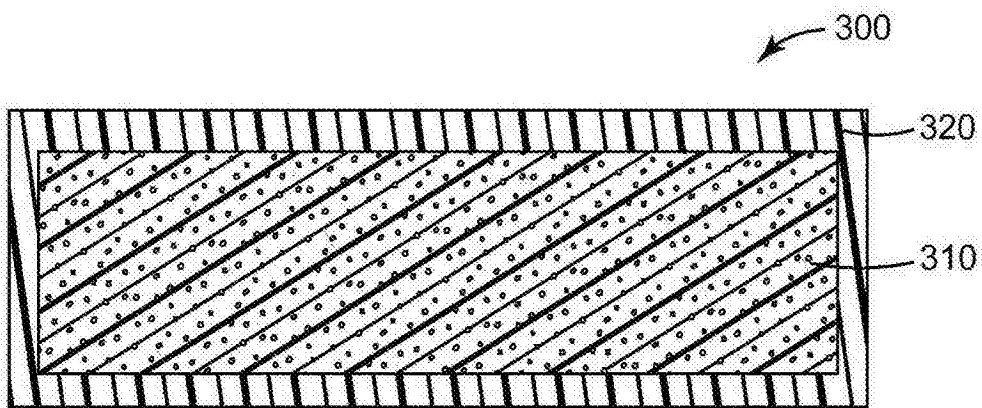


图 3

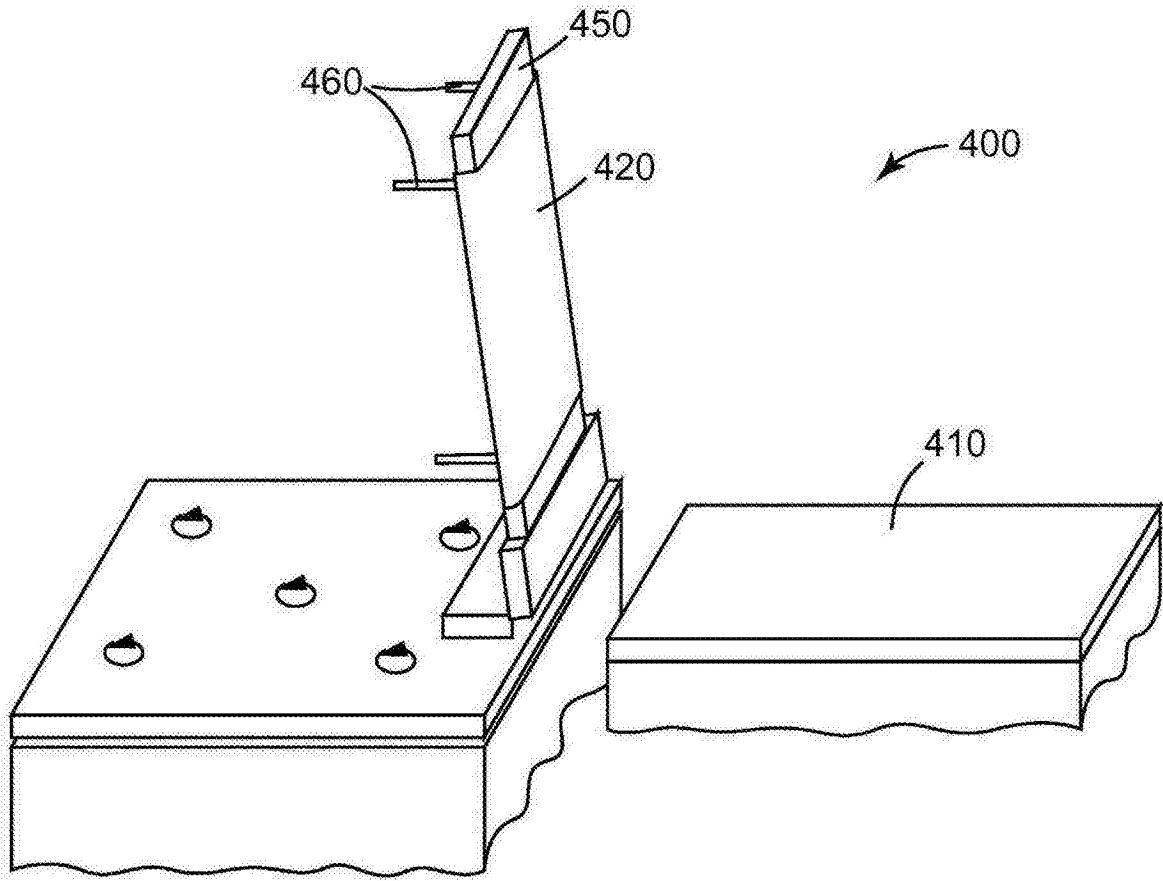


图 4A

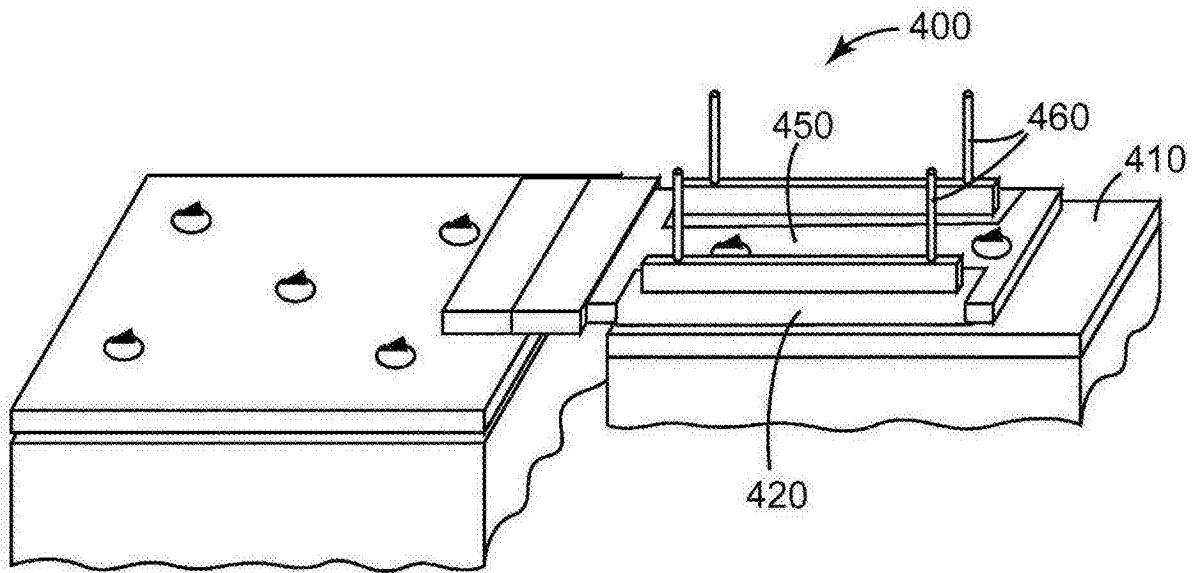


图 4B