



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102712463 B

(45) 授权公告日 2014. 12. 03

(21) 申请号 201080037762. 9

B01J 23/48 (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 08. 16

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

2052/CHE/2009 2009. 08. 26 IN
12/639, 403 2009. 12. 16 US

CN 1503728 A, 2004. 06. 09,
CN 101321816 A, 2008. 12. 10,
CN 1296024 A, 2001. 05. 23,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 02. 24

Manna et al. Preparation and characterization of silver-poly(vinylidene fluoride) nanocomposites : Formation of piezoelectric polymorph of poly(vinylidene fluoride). 《J. Phys. Chem》. 2006, 第 110 卷 (第 25 期), 12318-12326 页 .

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2010/002016 2010. 08. 16

MengChen et al. Preparation and Study of Polyacryamide-Stabilized Silver Nanoparticles through a One-Pot Process. 《J. Phys. Chem. B》. 2006, 第 110 卷 11224-11231.

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/024043 EN 2011. 03. 03

(73) 专利权人 印度理工学院马德拉斯分校

地址 印度泰米尔纳德邦

审查员 谭欣

(72) 发明人 塔拉皮·普拉迪普

阿普库坦·斯里库马兰·奈尔

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

11127

代理人 庞东成

(51) Int. Cl.

B82B 1/00 (2006. 01)

B01J 23/38 (2006. 01)

C08G 61/00 (2006. 01)

A61K 33/38 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书6页 附图5页

(54) 发明名称

有机聚合物-无机细颗粒抗微生物复合材料及其用途

(57) 摘要

一个实施方案涉及一种组合物,所述组合物包含含贵金属的纳米颗粒和位于所述纳米颗粒的表面上的聚合物,其中所述聚合物是卤代单体的缩聚产物。其他实施方案涉及制备组合物并使用所述组合物提供抗微生物处理的方法。



1. 一种组合物,所述组合物包含含贵金属的纳米颗粒和位于所述纳米颗粒的表面的聚合物,其中所述聚合物是卤代单体的缩聚产物,并且所述聚合物包含聚(烷氧基苄基)。
2. 权利要求1的组合物,其中所述组合物表现出抗微生物活性。
3. 权利要求1的组合物,其中所述组合物溶解在有机溶剂中。
4. 权利要求1的组合物,其中所述组合物被配置为被干燥和溶解多次而不影响所述纳米颗粒的物理和化学特性。
5. 权利要求1的组合物,其中所述纳米颗粒包含银并且所述单体包含烷氧基苄基卤。
6. 权利要求1的组合物,其中所述聚合物直接位于所述纳米颗粒的表面上,其中所述纳米颗粒包含银。
7. 一种制备含贵金属的纳米颗粒-聚合物复合材料的方法,所述方法包括引起卤代单体的缩聚和在含贵金属的纳米颗粒的表面上形成聚合物,其中所述方法在单个容器中进行,并且所述聚合物包含聚(烷氧基苄基)。
8. 权利要求7的方法,其中所述方法在大致室温下进行。
9. 权利要求7的方法,其中所述缩聚包括通过使所述单体聚合并且释放水或分子而导致所述聚合物形成的化学缩合反应。
10. 权利要求7的方法,其中所述纳米颗粒包含银并且所述单体包含烷氧基苄基卤。
11. 权利要求7的方法,其中所述聚合物的形成在所述单体缩聚期间在不存在外界催化剂的情况下进行。
12. 权利要求7的方法,其中所述聚合物直接位于所述纳米颗粒的表面上,其中所述纳米颗粒包含银。
13. 一种处理材料的方法,所述方法包括用组合物处理所述材料,所述组合物包含含贵金属的纳米颗粒和位于所述纳米颗粒的表面的聚合物,其中所述聚合物是卤代单体的缩聚产物,并且所述聚合物包含聚(烷氧基苄基)。
14. 权利要求13的方法,其中所述处理是抗微生物处理。
15. 权利要求13的方法,其中所述材料选自水、废水、军用设备、民用防护设备、软饮料、去污剂、医疗产品、电部件、电子部件以及它们的组合。
16. 权利要求13的方法,其中所述处理包括在所述材料上施加膜或涂层,所述膜或涂层包含所述组合物。
17. 权利要求13的方法,其中所述处理包括减少所述材料中或所述材料上的细菌和/或真菌的量。
18. 权利要求14的方法,其中所述抗微生物处理产生持续至少一个月的抗微生物活性。
19. 权利要求13的方法,其中所述纳米颗粒包含银并且所述单体包含烷氧基苄基卤。

有机聚合物 - 无机细颗粒抗微生物复合材料及其用途

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本发明要求于 2009 年 12 月 16 日提交的美国专利申请 No. 12/639, 403 的权益, 美国专利申请 No. 12/639, 403 要求享有于 2009 年 8 月 26 号提交的印度专利申请 No. 2052/CHE/2009 的优先权, 在此通过引用将二者全部内容并入本文。

背景技术

[0003] 银 (Ag) 纳米颗粒应用于从健康保健、防御到日常生活的领域中。对于这些应用, Ag 纳米颗粒在溶剂中的稳定性和完全分散性是至关重要的, 并且这是限制其广泛应用的最具挑战性问题之一。保护纳米颗粒并增强其溶解性的一种方法是通过聚合物稳定化。聚合物稳定化在很大程度上增加纳米颗粒的稳定性和可加工性以用于工业应用。然而, 有机可溶性银纳米颗粒 - 聚合物复合材料 (Ag-PNC) 的合成仅有几种方法, 并且所有方法或涉及多步合成工序或涉及昂贵的化学品。

发明内容

[0004] 本文的实施方案涉及一种组合物, 所述组合物包含含贵金属的纳米颗粒和位于所述纳米颗粒的表面上的聚合物, 其中所述聚合物是卤代单体的缩聚产物。优选地, 组合物显示出抗微生物活性。优选地, 组合物溶于有机溶剂。优选地, 组合物被配置为被干燥和溶解多次而不影响纳米颗粒的物理和化学特性。优选地, 纳米颗粒包含银并且单体含有烷氧基苄基卤。优选地, 聚合物包含聚(烷氧基苄基)。优选地, 聚合物直接位于纳米颗粒的表面上, 其中所述纳米颗粒包含银。

[0005] 另一实施方案涉及一种方法, 所述方法包括引起卤代单体的缩聚, 并在含贵金属的纳米颗粒的表面上形成聚合物, 其中所述方法在单个容器中进行。优选地, 所述方法在大致室温下进行。优选地, 缩聚包括通过使单体聚合并且释放水或分子而导致聚合物形成的化学缩合反应。优选地, 纳米颗粒包含银并且单体包含烷氧基苄基卤。优选地, 形成聚合物是在在单体缩聚期间在不存在外界催化剂的情况下进行的。优选地, 聚合物直接位于纳米颗粒的表面上, 其中所述纳米颗粒包含银。

[0006] 另一实施方案涉及一种包括用组合物处理材料的方法, 所述组合物包含含贵金属的纳米颗粒和位于所述纳米颗粒的表面上的聚合物, 其中所述聚合物是卤代单体的缩聚产物。优选地, 所述处理是抗微生物处理。优选地, 所述材料选自水、废水、军用设备、民用防护设备、软饮料、去污剂、医疗产品、电部件、电子部件以及它们的组合。优选地, 所述处理包括在材料上施加膜或涂层, 所述膜或涂层包含所述组合物。优选地, 所述处理包括减少材料中或材料上的细菌和 / 或真菌的量。优选地, 抗微生物处理产生持续至少一个月的抗微生物活性。优选地, 所述纳米颗粒包含银并且所述单体包含烷氧基苄基卤。

[0007] 上述发明内容只是说明性的, 并非意图以任何方式进行限制。除了上述说明性的方面、实施方案和技术特征外, 其它的方面、实施方案和技术特征将通过参考附图和以下具体说明而更为明了。

[0008] 附图简述

[0009] 图 1 是甲苯中银纳米颗粒 - 聚合物复合材料 (Ag-PNC) 的照片。

[0010] 图 2 示出加载在三张滤纸盘片上的 Ag-PNC 对抗大肠杆菌 (*E. coli*) 的抗细菌活性。

[0011] 图 3 示出 Ag-PNC 复合材料的透射电子显微镜照片。

[0012] 图 4A 和图 4B 示出单体 (迹线 a) 和 Ag-PNC (迹线 b) 的 IR 光谱。

[0013] 图 5A 和图 5B 示出单体 (迹线 a) 和 Ag-PNC (迹线 b) 的拉曼光谱。

[0014] 图 6 示出 Ag-PNC 的 X 射线衍射图, 其中聚合物由 4- 甲氧基苄基氯单体 (迹线 a) 和 2- 甲氧基苄基氯单体 (迹线 b) 制成。

[0015] 图 7A 示出 2- 甲氧基苄基氯的 NMR 光谱, 图 7B 示出由 2- 甲氧基苄基氯单体形成的 Ag-PNC 的 NMR 光谱。

具体实施方式

[0016] 所述实施方案涉及含贵金属的纳米颗粒 - 聚合物复合材料。

[0017] 贵金属是指周期表 (IUPAC 型) 过渡金属系的第 9、10 和 11 族金属。含贵金属的纳米颗粒中的贵金属包括铑、铱、钯、银、钼、铟、钼、铂、金或它们的组合。

[0018] 纳米颗粒是指具有至少一个尺寸为 1 至 100 纳米的维度的颗粒。

[0019] 单体是小分子, 其可与其他单体化学键合形成聚合物。通常, 在本发明的上下文中, 单体是含有碳和卤素的有机单体。

[0020] 聚合物是由重复结构单元构成的大分子, 所述重复结构单元通常通过共价化学键连接。重复结构单元是一个或更多个已经历聚合反应来形成聚合物的单体的单体残基。

[0021] 缩聚或缩合聚合是指双功能或多功能单体反应以形成二聚体、三聚体、更长低聚物以及最终形成长链聚合物的聚合。

[0022] 抗微生物剂是杀死微生物 (例如细菌、真菌或原生动动物) 或抑制其生长以及破坏病毒的物质。

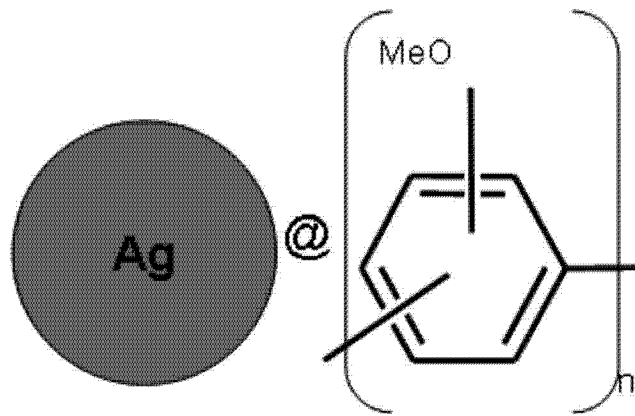
[0023] “抗微生物活性”是指抗微生物物质的抗微生物作用。

[0024] 术语“静态抗微生物活性”是指抗微生物作用持续数月。

[0025] 卤代单体是包含至少一种卤素的单体, 所述卤素是 IUPAC 型周期表第 17 族 (之前 VII、VIIA) 的非金属元素系的成员, 包括氟, (F); 氯, (Cl); 溴, (Br); 碘, (I); 和砹, (At)。

[0026] 一个实施方案涉及具有极佳抗微生物活性的银纳米颗粒 - 聚合物复合材料 (Ag-PNC)。在一个实施方案中, Ag-PNC 的结构为:

[0027]



[0028] 在以上说明中，“@”意指@右侧的聚合物覆盖标记有“Ag”的纳米颗粒。

[0029] 本文的实施方案提供了在室温下合成有机可溶性 Ag-PNC 的简单、低成本和环境友好的一锅 (one-pot) 法,其中由于纳米颗粒的催化缩聚反应而在纳米颗粒的表面上形成聚合物。术语“一锅”是指单个反应容器。例如,在一个实施方案中,将期望量的合成的 Ag 纳米颗粒 (Ag-柠檬酸盐) 与醇在圆底 (RB) 烧瓶中混合。然后向混合物中添加期望量的烷氧基苄基卤并保持搅拌。烷氧基苄基卤的缩聚在银纳米颗粒的表面上发生,所述银纳米颗粒从反应基质中沉淀。所得的呈褐色沉淀物是 Ag-PNC,其可自由地溶解在有机溶剂中。

[0030] 单体通过缩聚在纳米颗粒的表面上聚合。可用于缩聚聚合物的单体包括烷氧基苄基卤 (2-甲氧基苄基氯、3-甲氧基苄基氯、4-甲氧基苄基氯,和它们的溴化物和碘化物以及乙氧基衍生物)、烷基苄基卤 (4-甲基苄基氯、2-甲基苄基氯、2,4-二甲基苄基氯、2,4,6-三甲基苄基氯和其它烷基衍生物)、羟基苄基卤 (2-羟基苄基卤、3-羟基苄基卤和 4-羟基苄基卤) 和卤羟基苄基卤。

[0031] Ag-PNC 可以在室温下自由地溶解于常见有机溶剂中,使得它们可被引入任何常见聚合物或塑料或涂料中。Ag-PNC 溶液可被容易地制成薄膜 (通过浸涂)、自立型膜或被涂在基底上。可以将 Ag-PNC 涂在基底上以得到薄膜和涂层。Ag-PNC 稳定数年而纳米颗粒无任何物理或化学变化。Ag-PNC 可以被干燥和再溶解数次而不影响纳米颗粒的物理和化学特性。甲苯 (C₆H₅-CH₃) 中 Ag-PNC 的照片显示在图 1 中。本文实施方案的 Ag-PNC 还可溶解在如下的溶剂中:烷基卤、芳基卤、芳香烃、四氢呋喃 (THF)、二甲基甲酰胺 (DMF)、苯 (C₆H₆)、二甲基亚砜 (DMSO, 具有式 (CH₃)₂SO)、氯苯 (C₆H₅Cl)、二氯甲烷 (CH₂Cl₂) 和三氯甲烷 (CHCl₃)。

[0032] Ag-PNC 是抗微生物的并且抗微生物特性是静态的。换言之,本文实施方案的 Ag-PNC 显示静态抗微生物活性 (抗微生物作用持续数月)。图 2 示出具有加载到三个滤纸盘片上的 Ag-PNC 的示例组合物对抗大肠杆菌的抗细菌活性。抗细菌活性的程度可以通过测量抑制区来测定。在一个示例性实验中,所测得的抑制区宽度保持数月,而且所测量的抑制区宽度变化为 10% 或更小。该示例性实验表明 Ag-PNC 表现出静态抗微生物活性。另一方面,一个使用对照 (无 Ag-PNC 的盘片) 的示例性实验显示不存在抑制区。在对照实验中,所测得的抑制区宽度起初为零,两周后测得的宽度仍为零。

[0033] 在一个实施方案中,在醇的存在下用烷氧基苄基卤 (RO-BzX) 处理 Ag 纳米颗粒 (在水相中),在 Ag 纳米颗粒的表面上发生单体的缩聚,生成 Ag-PNC,所述 Ag-PNC 自由地溶解于有机溶剂 (苯 (C₆H₆)、甲苯 (C₆H₅-CH₃)、二甲基甲酰胺 (DMF)、二甲基亚砜 (DMSO)、四氢呋喃 (THF)、氯苯、二氯甲烷 (CH₂Cl₂) 和氯仿 (CHCl₃)) 中。

[0034] 烷氧基苄基卤包括烷氧基苄基卤(2-甲氧基苄基氯、3-甲氧基苄基氯、4-甲氧基苄基氯,和它们的溴化物和碘化物以及乙氧基衍生物)、烷基苄基卤(4-甲基苄基氯、2-甲基苄基氯、2,4-二甲基苄基氯、2,4,6-三甲基苄基氯和其它烷基衍生物)、羟基苄基卤(2-羟基苄基卤、3-羟基苄基卤和4-羟基苄基卤)和卤羟基苄基卤。

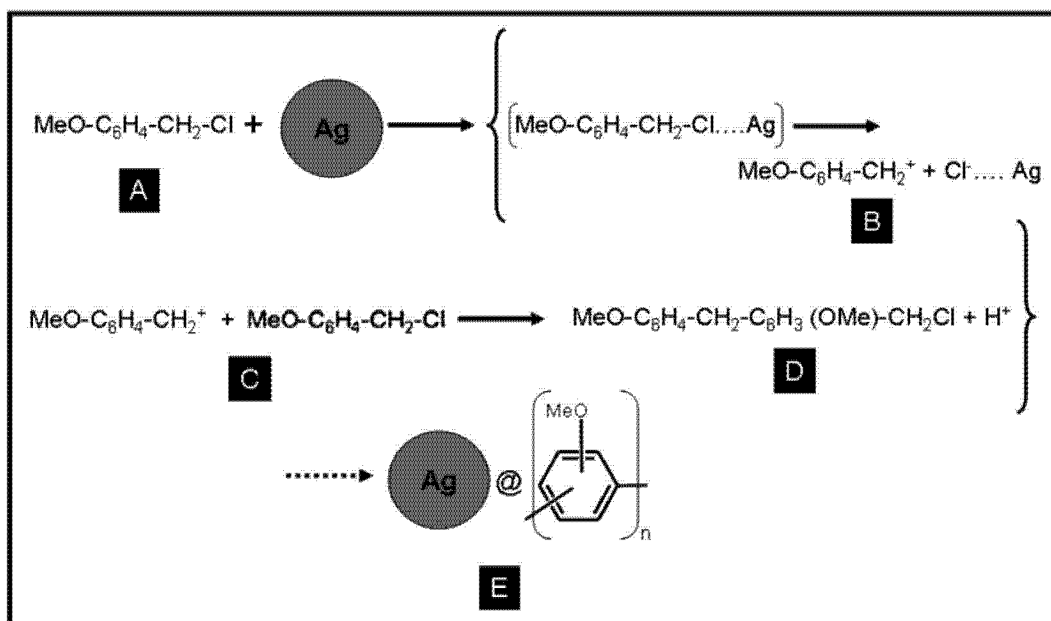
[0035] 在一个示例性实施方案中,可以通过改变合成过程中前体的量将 Ag-PNC 中的 Ag 纳米颗粒或聚合物的量改变至期望水平。Ag-PNC 中的 Ag 纳米颗粒与聚合物的重量比可以为 0.001 至 0.000001,优选 0.01 至 0.00001,更优选 0.1 至 0.01。

[0036] 可应用 Ag-PNC 的领域范围如下:水处理、纯化、废水工业、军用工业、民用防护、软饮料工业、去污剂和卫生保健工业、医疗产品、电和电子工业。

[0037] 实施例

[0038] 在一个示例性实施方案中,包括反应化学的聚合反应可如下:

[0039]



[0040] 烷氧基苄基卤吸附在 Ag 纳米颗粒上,导致形成碳阳离子和卤阴离子。碳阳离子与新制的甲氧基苄基卤反应形成方案中所示的二聚体。反应过程中形成的二聚体和三聚体进一步反应,在纳米表面上形成缩聚产物,生成 Ag-PNC。合成方法不产生任何有害的副产物,而且大部分加工仅使用水。注意在已报道/已获得专利的情况中单体聚合所需的外界催化剂在本文公开的合成中得以避免,这是由于纳米颗粒本身也可起到缩聚反应的催化剂的作用。在以上所示的缩聚反应中,烷氧基苄基卤在纳米表面经历缩聚反应产生 Ag-PNC。所形成的聚合物是聚(甲氧基苄基)。

[0041] 复合材料中 Ag 纳米颗粒和聚合物的存在通过光谱和显微镜法得以确认。光谱学和显微镜法提供了纳米表面上的缩聚产生 Ag-PNC 的证据。

[0042] 图 3 示出示例性 Ag-PNC 复合材料的透射电子显微镜照片(TEM)。图 3 示出聚合物和包埋的纳米颗粒的层。

[0043] 图 4A 和图 4B 示出单体(迹线 a)和 Ag-PNC(迹线 b)的 IR 光谱。图 4A 中的单体是 4-甲氧基苄基氯,图 4B 中的单体是 2-甲氧基苄基氯。由于缩聚反应甲氧基苄基氯(星号标示峰)中的 C-Cl 特征消失。聚合物的 IR 特征显示相对于甲氧基苄基氯 IR 特征的轻

微偏移,这是由于它们与纳米颗粒表面接近所致。

[0044] 图 5A 和图 5B 示出单体 (迹线 a) 和 Ag-PNC (迹线 b) 的拉曼光谱。图 5A 中的单体是 4-甲氧基苄基氯,图 5B 中的单体是 2-甲氧基苄基氯。由于缩聚,单体的 C-Cl 特征 (用箭头表示) 在聚合物中消失。星号表示的峰来自将样品沉积在其上进行拉曼测量的玻璃基底。由于表面增强拉曼光谱 (SERS) 聚合物的拉曼特征在强度上得以增强。

[0045] 图 6 示出 Ag-PNC 的 X 射线衍射图 (XRD),其中聚合物由 4-甲氧基苄基氯单体 (迹线 a) 和 2-甲氧基苄基氯单体 (迹线 b) 形成。在谱图中指认了主峰。Ag-PNC 的 XRD 表明了 Ag 和 AgCl 的存在。由于 Ag 纳米表面上的缩聚,AgCl 也与 Ag-PNC 一起形成。

[0046] 图 7A 示出 2-甲氧基苄基氯的 NMR 图谱,图 7B 示出由 2-甲氧基苄基氯单体形成的 Ag-PNC 的 NMR 图谱。对应于 -OMe、-CH₂ 和 -Ph 的峰在 Ag-PNC 中宽化,这对聚合反应而言是典型的。

[0047] 在具体说明中,参考了附图,所述附图构成本文的一部分。在附图中,类似的符号通常表示类似的组件,除非上下文另有规定。在具体说明、附图和权利要求中所述的说明性实施方案并非意在限制。在不背离本文所述主题的实质或范围的情况下,可以使用其它实施方案,并且可以进行其它的变化。容易理解的是,如本文中一般性描述并且示于附图中的本公开内容的各个方面可以进行排列、替代、合并、分离以及以大量不同的配置进行设计,所有这些都是本文所明确考虑的。

[0048] 本公开内容在本申请所述的特定实施方案方面不受限制,其目的是说明各个方面。在不背离其实质和范围的情况下,可进行大量的修改和变化,如本领域技术人员所熟知的。在本公开内容范围内的功能上等同的方法和设备,除了本文列举出的之外,对于本领域技术人员而言根据前述说明将是明显的。这种修改和变化意图落在所附权利要求的范围内。本公开内容仅受所附权利要求及其等同替代的全部范围的限制。应该理解的是,这种公开不限于特定的方法、试剂、化合物组合物或生物系统,其当然可以不同。还应该理解的是,本文所用的术语的目的只是为了描述特定实施方案,而无意于进行限制。

[0049] 关于本文使用基本任意的复数和 / 或单数术语,本领域技术人员可以将其从复数翻译成单数和 / 或从单数翻译成复数,只要适合上下文和 / 或应用即可。为清楚起见,各种单数 / 复数置换可以明确进行。

[0050] 本领域技术人员将会理解,通常本文特别是在所附权利要求 (例如,所附权利要求的主体) 中所用的术语通常是指“开放式”术语 (例如,术语“包括”应理解为“包括但不限于”,术语“具有”应理解为“至少有”,术语“包含”应理解为“包含但不限于”等)。本领域技术人员将会进一步理解,如果引入的权利要求记载中的特定数量是有意的,则其目的将明确记载在权利要求中,而没有这样的记载则表示不存在这样的目的。例如,为了辅助理解,以下所附权利要求可包含使用介绍性短语“至少一个”和“一个或更多个”以引入权利要求记载。然而,使用这些短语不应被解释为暗示通过在权利要求记载中引入不定冠词,将包含这样引入的权利要求记载的任意特定权利要求限制为仅包含一个这样的记载的实施方案,即使在相同的权利要求包括介绍性短语“一个或更多个”或“至少一个”和不定冠词 (例如,不定冠词应解释为“至少一个”或“一个或更多个”) 时也是如此;同样适用于使用定冠词引入权利要求记载的情况。此外,即使引入的权利要求记载的特定数量被明确记载,本领域技术人员也将认识到这样的记载应被解释为意指至少所记载的数量 (例如,只记载

了“两个记载”而没有其它修饰,是指至少两个记载或两个以上的记载)。此外,在这些情况下,当使用类似于“A、B 和 C 中的至少其一”的常规用语时,通常这样的结构的目的在于本领域技术人员将会理解该常规用语(例如,“具有 A、B 和 C 中的至少其一的系统”包括但不限于单独具有 A 或 B 或 C、A 和 B 一起、A 和 C 一起、B 和 C 一起,和 / 或 A、B 和 C 一起等的系统)。在这些情况下,当使用类似于“A、B 或 C 中的至少其一”的常规用语时,通常这样的结构的目的在于本领域技术人员将会理解该常规用语(例如,“具有 A、B 或 C 中的至少其一的系统”包括但不限于单独具有 A 或 B 或 C、A 和 B 一起、A 和 C 一起、B 和 C 一起,和 / 或 A、B 和 C 一起等的系统)。本领域技术人员将会进一步理解,存在两个以上的可选术语的几乎任意转折性词语和 / 或短语,无论是否在说明书、权利要求书或附图中,都应该被理解是指包括术语中的其一、术语中任一个或二者的可能性。例如,短语“A 或 B”应理解为包括“A”或“B”或“A 和 B”的可能性。

[0051] 此外,当公开内容的特征或方面以马库什组别形式描述时,本领域技术人员应认识到公开内容由此还描述了马库什组别中的任意个体成员或成员的子集。

[0052] 如本领域技术人员所理解的,对于任意和所有目的而言,例如在提供书面说明书方面,本文公开的所有范围还包括其中任意和所有可能的子范围和子范围的组合。任意列举的范围可容易地认识为充分描述并且使得相同范围能够被分解为至少相等的两份、三份、四份、五份、十份等。作为非限制性实例,本文讨论的每个范围可容易地分解下三分之一、中三分之一和上三分之一等。如本领域技术人员还将理解的,所有的用语例如“至多”、“至少”、“多于”、“少于”等包括记载的数量并且是指可随后如上所述分解成子范围的范围。最后,如本领域技术人员所理解的,范围包括每个个体成员。因此,例如,具有 1-3 个单元的组是指具有 1、2 或 3 个单元的集合。类似地,具有 1-5 个单元的组是指具有 1、2、3、4 或 5 个单元的集合等等。

[0053] 虽然本文已经公开了不同的方面和实施方案,但是本领域技术人员将知晓其它的方面和实施方案。本文公开的不同的方面和实施方案用于说明性目的,并非意图进行限制,所附权利要求指出真正的范围和实质。

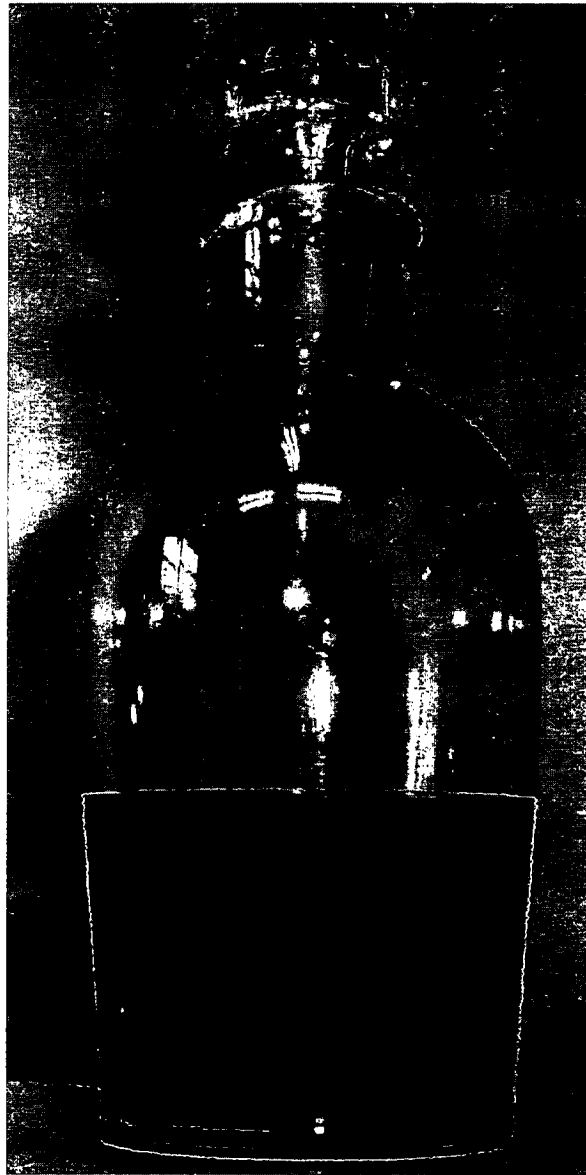
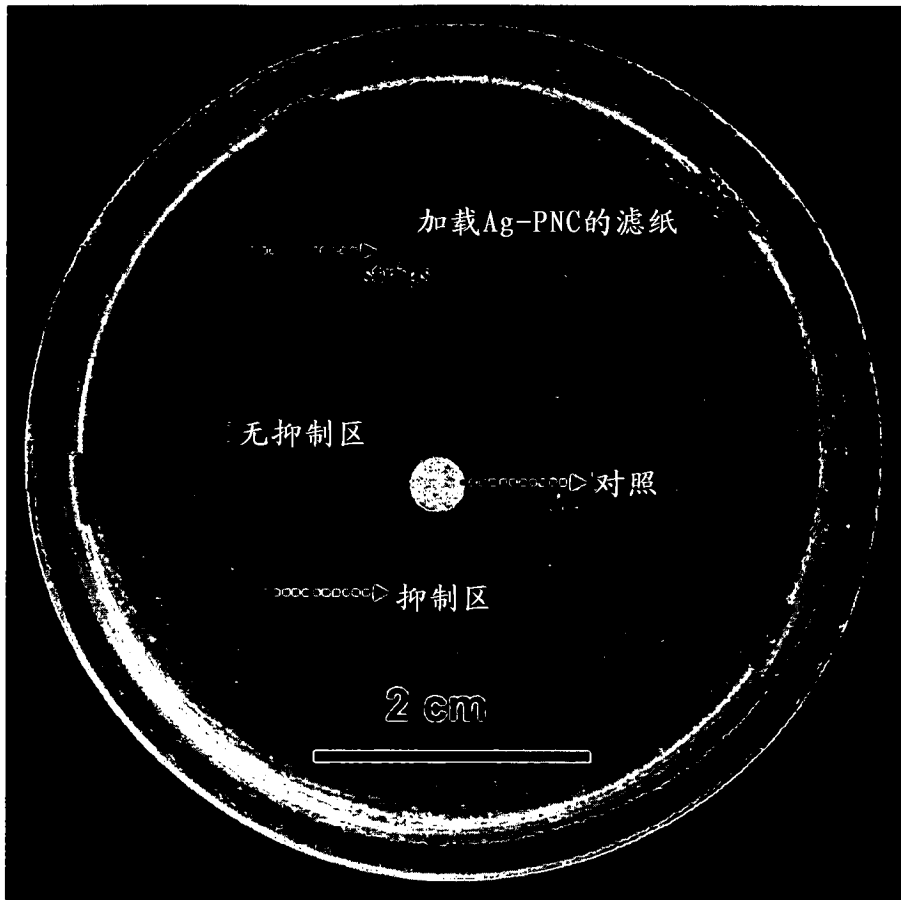


图 1



平均抑制区宽度 ~ 2.5 mm

图 2

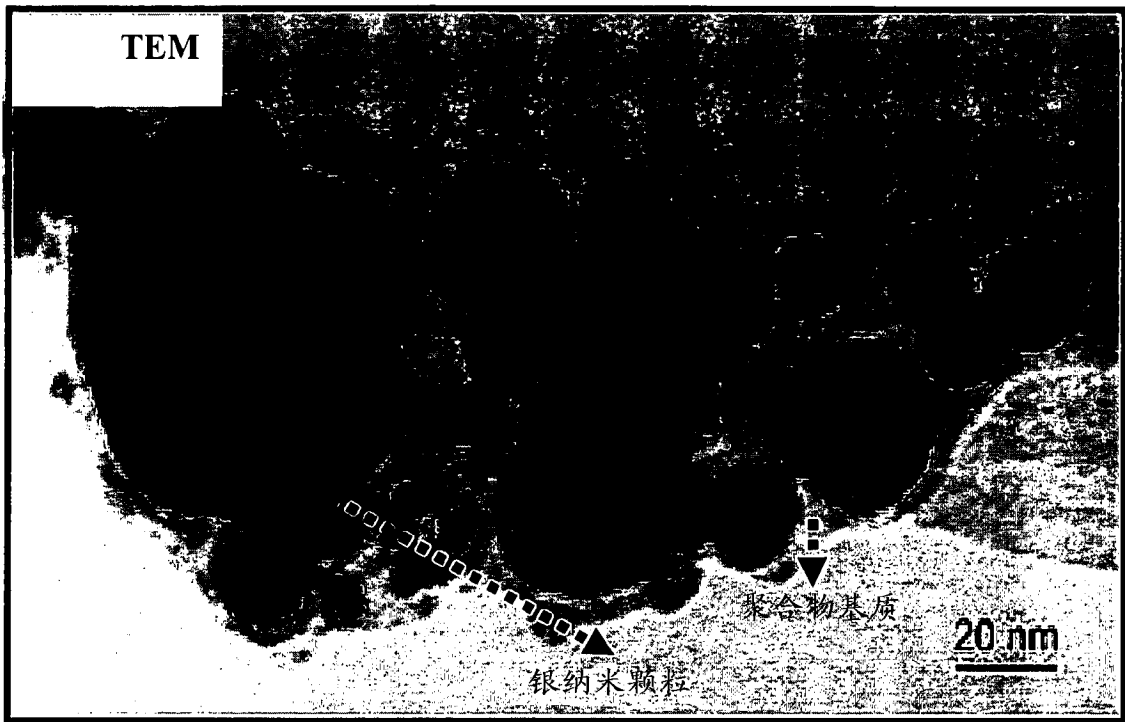


图 3

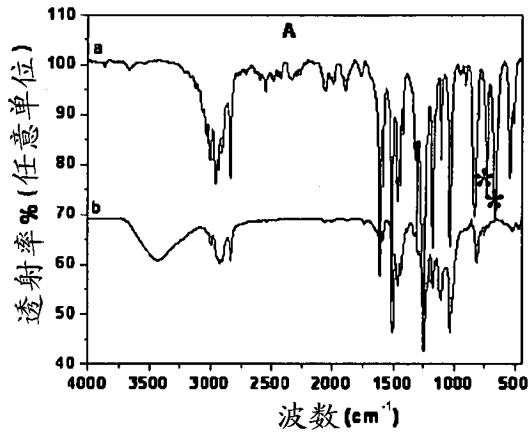


图 4A

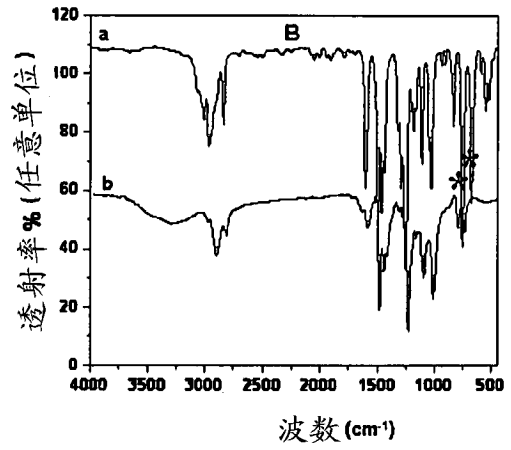
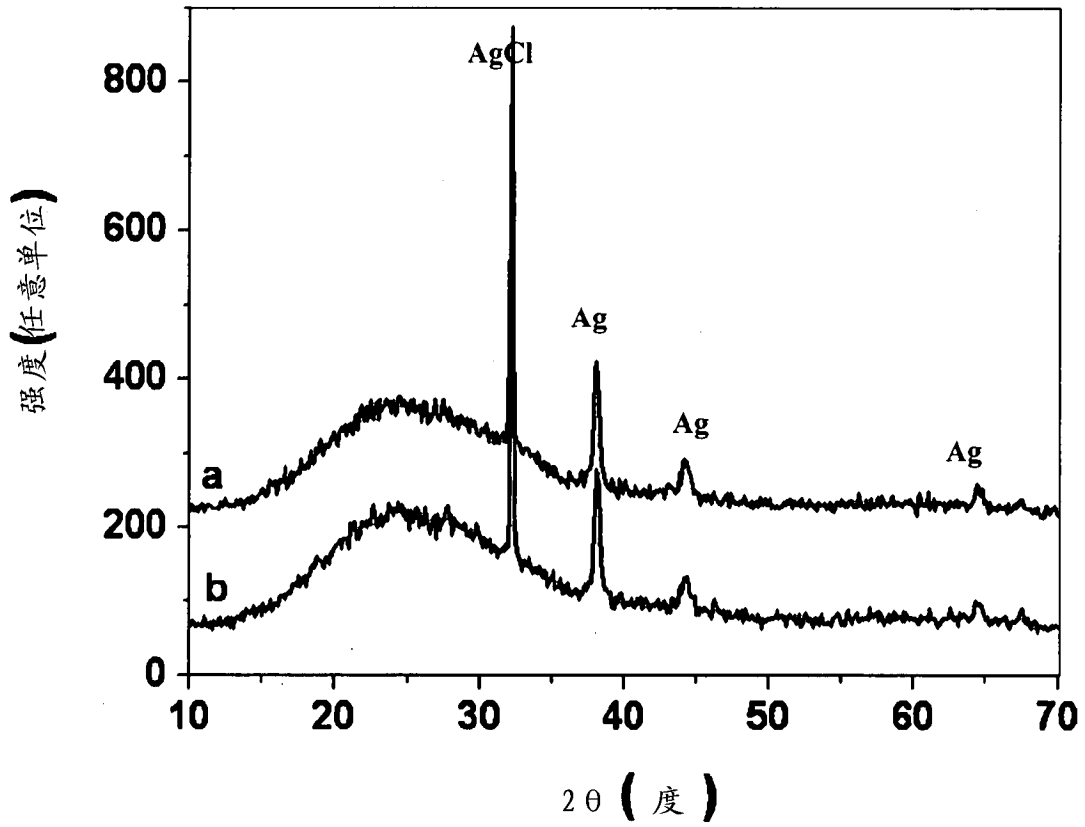
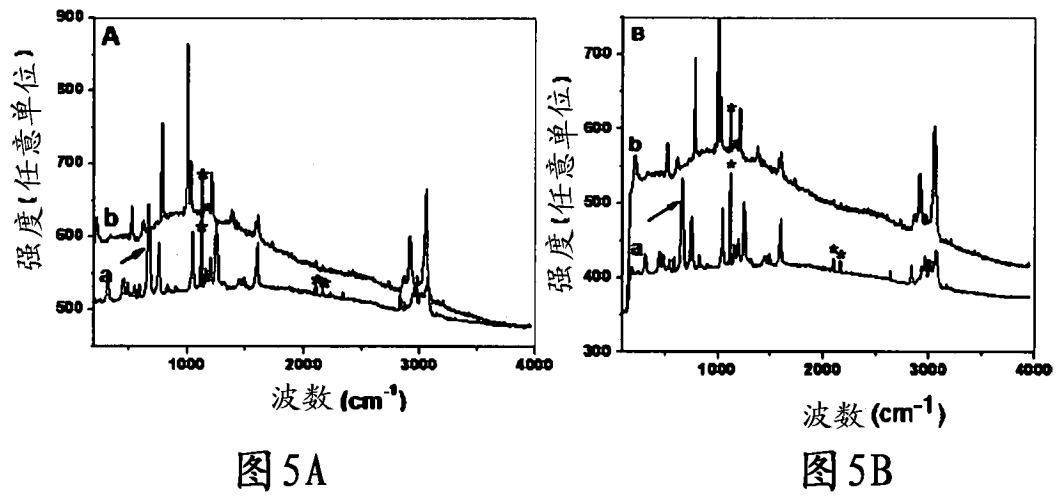


图 4B



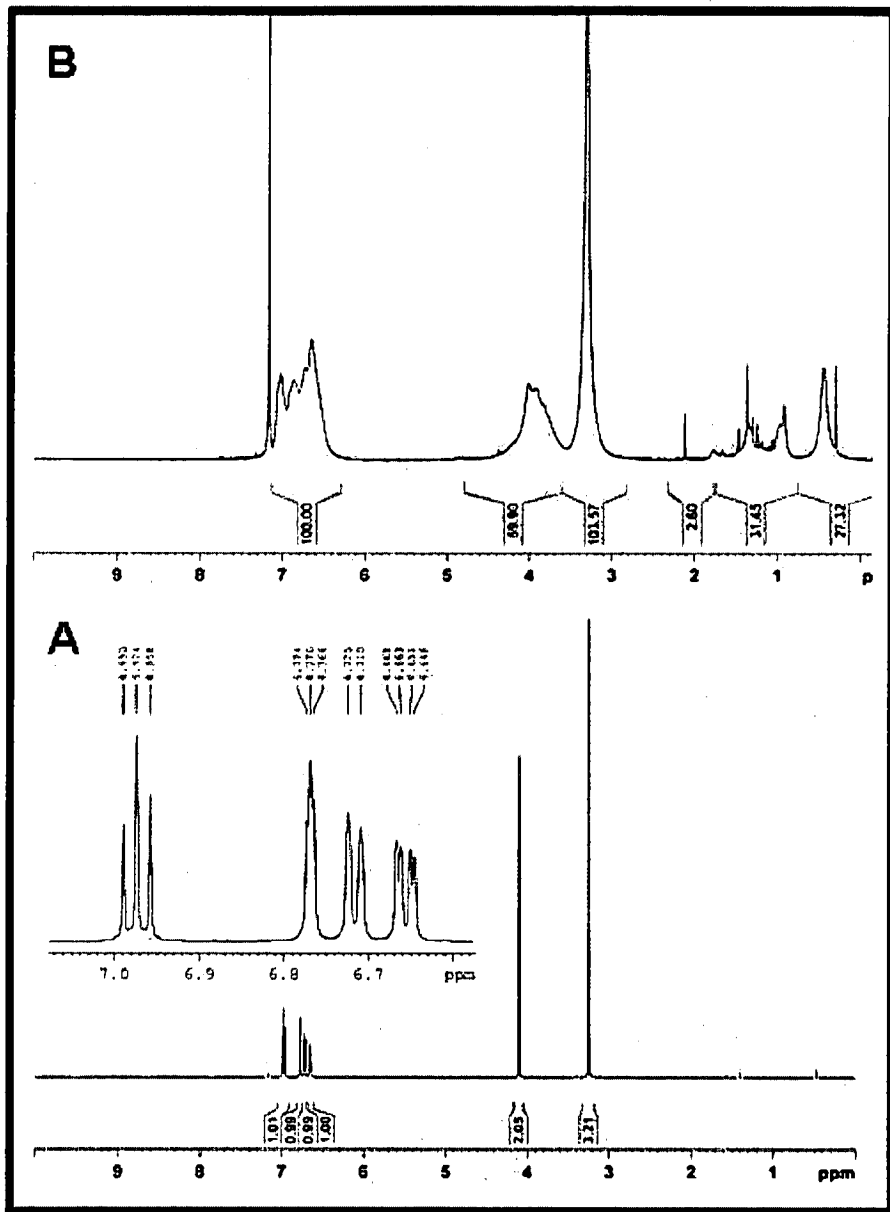


图 7A 和图 7B