(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102573501 B
(45)授权公告日 2015.11.25

(21)申请号 201080037899.4
(22)申请日 2010.08.16
(30)优先权数据
09168776.4 2009.08.27 EP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2012.02.27
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2010/061900 2010.08.16
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2011/023584 EN 2011.03.03
(73)专利权人 聚合物华润有限公司
地址 澳大利亚维多利亚
(72)发明人 T·维斯 R·沙尔特尔
(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247
代理人 陈润杰 黄革生
(51)Int.Cl.
A01N 59/16(2006.01)
A01N 25/34(2006.01)
A01P 1/00(2006.01)
A61K 33/30(2006.01)
A61K 33/38(2006.01)
B22F 9/30(2006.01)
B82B 1/00(2006.01)
B82B 3/00(2006.01)
C01G 5/00(2006.01)
C01G 9/02(2006.01)

(56)对比文件
CN 1568704 A,2005.01.26,说明书第1-4页.
CN 1759682 A,2006.04.19,说明书第1-6页.
CN 1771807 A,2006.05.17,说明书第1-3页,权利要求3.

审查员 白小琳

权利要求书2页 说明书15页

(54)发明名称

银-氧化锌纳米复合物

(57)摘要

一种新型复合材料,包含(a)以重量计10.1-99.9%的元素Ag和(b)以重量计0.1-89.9%的ZnO,其中(a)和(b)的总和为复合材料重量的90%或以上,且其中元素Ag的初级粒度为10-200nm,和/或ZnO的初级粒度为0.1至50μm以下,和/或该复合材料的粒度分布为0.1-50μm,和/或BET表面积为10-100m^2/g。该新复合材料可由下列步骤获得:(i)混合至少一种Ag-盐的第一混合物与至少一种Zn-盐的第二混合物,从而形成Ag-和Zn-盐的第三混合物,(ii)将第三混合物加至碳酸源混合物中,(iii)共沉淀步骤(ii)中形成的Ag-和Zn-碳酸盐,(iv)洗涤Ag-和Zn-碳酸盐,和(v)将Ag-和Zn-碳酸盐热分解。该新复合材料可用于向表面、物品或总组合物、尤其用于气体-或水分离的膜系统赋予抗微生物性质。

CN 102573501 B

1. 复合材料，包含

(a) 以重量计 10.1-99.9％的元素 Ag 和

(b) 以重量计 0.1-89.9％的 ZnO，

其中 (a) 和 (b) 的总和占复合材料重量的 90％或以上，且其中元素 Ag 的初级粒度为 10-200nm，和 ZnO 的初级粒度为 0.1 至 <50 μm，和该复合材料的粒度分布为 0.1-50 μm，和 BET 表面积为 10-100m^2/g。

2. 根据权利要求 1 的复合材料，其中元素 Ag 的初级粒度为 10-100nm，和 ZnO 的初级粒度为 0.1 至 <30 μm，和该复合材料的粒度分布为 1-30 μm，和 BET 表面积为 20-80m^2/g。

3. 根据权利要求 1 或 2 的复合材料，其中元素 Ag 的初级粒度为 30-80nm，和 ZnO 的初级粒度为 0.1 至 <22 μm，和该复合材料的粒度分布为 1-22 μm，和 BET 表面积为 35-45m^2/g。

4. 根据权利要求 1 或 2 的复合材料，包含

(a) 以重量计 20.1-99.9％的元素 Ag 和

(b) 以重量计 0.1-79.9％的 ZnO

的复合材料。

5. 根据权利要求 1 或 2 的复合材料，包含

(a) 以重量计 20.1-40.0％的元素 Ag 和

(b) 以重量计 60.0-79.9％的 ZnO

的复合材料。

6. 根据权利要求 1 或 2 的复合材料，如下制备：

(i) 混合至少一种 Ag- 盐的第一混合物与至少一种 Zn- 盐的第二混合物，从而形成 Ag- 和 Zn- 盐的第三混合物，

(ii) 将第三混合物加至碳酸源混合物中，

(iii) 共沉淀步骤 (ii) 中形成的 Ag- 和 Zn- 碳酸盐，

(iv) 洗涤 Ag- 和 Zn- 碳酸盐，和

(v) 热分解 Ag- 和 Zn- 碳酸盐。

7. 根据权利要求 6 的复合材料，其中在步骤 (i) 中，Ag- 盐选自硝酸银、醋酸银、硫酸银、柠檬酸银、甲磺酸银、氟化银及其混合物，和 / 或锌盐选自硝酸锌、醋酸锌、硫酸锌、柠檬酸锌、甲磺酸锌、氯化锌、溴化锌、碘化锌及其混合物。

8. 根据权利要求 6 的复合材料，其中步骤 (ii) 中所用的碳酸源选自碳酸、碳酸铵、碳酸胍、碳酸钾、碳酸钠、碳酸锂、相应的碳酸氢盐及其混合物。

9. 根据权利要求 6 的复合材料，其中步骤 (ii) 中所用的碳酸源选自碳酸钾。

10. 根据权利要求 6 的复合材料，其中

(a) 步骤 (ii) 在 10-90℃的温度进行，

(b) 步骤 (v) 在惰性气氛下进行。

11. 根据权利要求 6 的复合材料，其中步骤 (v) 在 100 至 600℃的温度进行。

12. 抗微生物膜系统，包含含有根据权利要求 1 至 11 任一项的复合材料和有机聚合物的膜。

13. 根据权利要求 12 的抗微生物膜系统，其中的有机聚合物选自醋酸纤维素、聚丙烯腈、聚酰胺、聚烯烃、聚酯、聚砜、聚醚砜、聚碳酸酯、聚醚酮、磺化聚醚酮、聚酰胺砜、聚偏

1,1- 二氟乙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯和聚四氟乙烯或其混合物。

14. 根据权利要求 12 的抗微生物膜系统，其中的有机聚合物选自聚砜、聚醚砜、聚偏 1,1- 二氟乙烯、聚酰胺、醋酸纤维素和其混合物。

15. 根据权利要求 12 至 14 任一项的抗微生物膜系统，其中复合材料的量基于有机聚合物的重量为以重量计 0.05-20％。

16. 根据权利要求 12 至 15 任一项的抗微生物膜系统的用途，用于水 - 或气体 - 分离工艺。

17. 根据权利要求 16 的抗微生物膜系统的用途，用于水分离工艺，包括过滤选自食品、饮料、药物及其中间体的水性液体或分散体、在生物技术或医药中分离来自水性液体或分散体的生物分子或生物粒子、和 / 或纯化和 / 或净化用于工业工艺的水。

18. 权利要求 17 的用途，用于过滤发电用水，和 / 或纯化和 / 或净化用于化学工业的水。

19. 权利要求 18 的用途，用于纯化和 / 或净化用于金属处理、半导体加工、制浆造纸工艺的水。

20. 根据权利要求 16 的抗微生物膜系统的用途，用于反渗透。

21. 根据权利要求 1 至 11 任一项的复合材料向表面、物品或大块组合物 (bulk composition) 赋予抗微生物性质的用途。

银－氧化锌纳米复合物

[0001] 发明描述

[0002] 本发明涉及基于银／氧化锌的复合材料、其制备工艺、含有该复合材料的抗微生物膜，以及该膜在可能暴露于微生物污染的水纯化系统中的用途。

[0003] 众所周知，银基抗微生物剂通过多种效应限制微生物的生长。与抗生素不同，银对细菌细胞代谢的多种组分具有毒性。这其中包括对细菌细胞壁和膜通透性的损害，导致整体细胞结构改变、阻断转运和酶系统如呼吸细胞色素类、改变蛋白和结合微生物脱氧核糖核酸和核糖核酸以阻止转录和分裂。通常，银离子对哺乳动物细胞的毒性比对原生动物细胞如细菌、藻类、酵母菌的毒性要低得多。这使得银作为非特异性抗微生物剂具有高度吸引力，尤其是对于接触水的应用，甚至是其中对银离子没有 ppm 浓度范围限制的饮用水应用。一般，在 40-160ppm 浓度的银可以观察到较强作用。

[0004] 众所周知，聚合物和塑料，例如当用作底物涂层时，如果经常曝露于水、潮湿或湿气，可遭受细菌或藻类的腐蚀。细菌和藻类群落的生物膜 (bilfilm) 可以附着在这些底物的表面，从而加快腐蚀速度和／或损害效能。

[0005] 流动水中所含的细菌通过膜聚集，随后在其表面累积。细菌的快速生长导致膜污浊，这降低通过膜的水流量，可不利地影响膜的过滤性能。

[0006] 由于细菌在膜上的生长，在膜的上游侧形成凝胶生物膜，除非用强力清洗，否则非常难以除去。这不仅损害膜的寿命，同时也导致可观的费用。

[0007] CN 101053782 描述了一种抗菌醋酸纤维素纳米滤膜及其制备，在等离子体反应室对抗菌纳米颗粒如二氧化钛、氧化锌、银粉或粉末状铜进行化学表面修饰，并制备包含醋酸纤维素和化学修饰抗菌纳米颗粒的铸膜溶液。此外，在 Water Research，(2008)，42(18)，4591-4602 中，描述了纳米级银和氧化锌形式的抗微生物材料用作水消毒剂和微生物控制。

[0008] 因此，需要具有长期抗微生物活性的膜。

[0009] 现已惊讶地发现，具有高表面积的纳米级银元素于微米级氧化锌中的复合材料可提供改进的抗微生物性能。

[0010] 故而，本发明的目的是提供一种复合材料，其包含、优选由以下组成：(a) 以重量计 10.1-99.9％的元素银 (Ag) 和 (b) 以重量计 0.1-89.9％的氧化锌 (ZnO)，其中 (a) 和 (b) 的总和占复合材料重量的 90％或以上，且其中元素银的初级粒度 (primary particle size) 为 10-200nm，和／或氧化锌的初级粒度为 0.1 至 50μm 以下，和或该复合材料的粒度分布为 0.1 至 50μm，和／或 BET 表面积为 10-100m^2/g。

[0011] 在本发明的优选实施方案中，复合材料的元素银的初级粒度为 10-100nm，优选 30-80nm。

[0012] 优选地，复合材料的氧化锌的初级粒度为 0.1 至 30μm 以下，优选 0.1 至 22μm 以下，更优选 1 至 22μm 以下。

[0013] 在本发明优选的实施方案中，复合材料的粒度分布为 1-30μm，优选 1-22μm。

[0014] 本发明的复合材料的 BET 表面积优选为 20-80m^2/g，更优选 35-45m^2/g。

[0015] 优选地，根据本发明的复合材料包含 (a) 以重量计 20.1-99.9％的元素银和 (b) 以

重量计 79.9-0.1％的氧化锌，更优选 (a) 以重量计 20.1-40.0％的元素银和 (b) 以重量计 79.9-60.0％的氧化锌，其中 (a) 和 (b) 的总和占复合材料重量的 90％或以上。

[0016] 优选地，(a) 和 (b) 的总和占复合材料重量的 95％或以上，更优选 100％。

[0017] 根据本发明，用于测定初级粒度的方法是 SEM（扫描电子显微镜）。通过使用联合方法 EDX（能量色散 X- 射线光谱仪），可以获得更多关于最小取样面积（纳米级）的元素构成信息。此外，根据本发明的粒度分布通过激光粒度测定仪测量（激光衍射测量方法，其中用来计算粒度的主要信息来源是散射强度相对角度的图）。比表面积使用氮和 ISO9277 的 BET 法测定。

[0018] 根据本发明的复合材料可优选地通过热分解适当的银 / 锌前体化合物而获得。更优选地，根据本发明的复合材料通过热分解下列所述的适当的 银 / 锌前体化合物获得。

[0019] 本发明的另一目的是提供一种方法（工艺），其中将银和锌的碳酸盐从相应的银 / 锌盐溶液混合物中一步共沉淀，然后热分解所形成的碳酸盐。

[0020] 新复合材料可通过包含下列步骤的工艺获得 ：

[0021] (i) 混合至少一种银盐 (Ag- 盐）的第一混合物和至少一种锌盐 (Zn- 盐）的第二混合物，形成银盐和锌盐的第三混合物，

[0022] (ii) 第三混合物加至碳酸源混合物中，

[0023] (iii) 将步骤 (ii) 中形成的碳酸银和碳酸锌共沉淀，

[0024] (iv) 洗涤碳酸银和碳酸锌，和

[0025] (v) 热分解碳酸银和碳酸锌。

[0026] 在本发明的方法中，可以使用本领域技术人员已知的适合与锌盐混合的任何银盐。这同样适用于锌盐。

[0027] 优选的银盐选自 ：硝酸银、醋酸银、硫酸银、柠檬酸银、甲磺酸银、氟化银、乳酸银、二十二烷酸银、溴酸银、碳酸银、柠檬酸银、氰化银、环己烷丁酸银、二乙基二硫代氨基甲酸银、六氟锑酸银、六氟砷酸银、六氟磷酸银、氟氢化银 (silverhydrogenfluorid)、甲磺酸银、亚硝酸银、高氯酸银、磷酸银、氰化钾银、碘化钾银、水杨酸银、硬脂酸银、亚硫酸银、四氟硼酸银、硫氰酸银、对甲苯磺酸银、三氟乙酸银、三氟甲磺酸银、氨磺酸银、甲酸银、草酸银、亚硝酸银及其混合物。在更优选的实施方案中，银盐选自 ：硝酸银、醋酸银、硫酸银、柠檬酸银、甲磺酸银、氟化银及其混合物。在尤其优选的实施方案中，使用硝酸银。

[0028] 优选的锌盐选自 ：硝酸锌、醋酸锌、硫酸锌、柠檬酸锌、甲磺酸锌、氯化锌、溴化锌、碘化锌、氟化锌、乳酸锌、二十二烷酸锌、十一烯酸锌、溴酸锌、碳酸锌、柠檬酸锌、氰化锌、二乙基二硫代氨基甲酸锌、六氟锑酸锌、六氟砷酸锌、六氟磷酸锌、六氟硅酸锌、甲磺酸锌、亚硝酸锌、高氯酸锌、磷酸锌、氰化钾锌、水杨酸锌、硬脂酸锌、亚硫酸锌、四氟硼酸锌、硫氰酸锌、对甲苯磺酸锌、苯亚磺酸锌、三氟乙酸锌、三氟甲磺酸锌、氨磺酸锌、甲酸锌、亚硝酸锌、草酸锌及其混合物。在更优选的实施方案 中，锌盐选自 ：硝酸锌、醋酸锌、硫酸锌、柠檬酸锌、甲磺酸锌、氯化锌、溴化锌、碘化锌及其混合物。在尤其优选的实施方案中，使用硝酸锌。

[0029] 作为步骤 (i) 中银盐和锌盐混合物的溶剂，可以使用适合溶解相应银盐和锌盐的任何溶剂。优选的溶剂选自 ：水性溶剂、醇类、酮类、醚类、酯类、有机碳酸类、有机胺类、离子性液体及其混合物，优选联合表面活性物质。在优选的实施方案中，使用水作为溶剂。

[0030] 银盐和锌盐的混合可如下进行 ：分别溶解各自的银盐和锌盐，然后混合所形成的

混合物。或者，混合和溶解各自银盐和锌盐可以同时进行。溶解各自银盐和锌盐的温度优选为 5-100℃，更优选 25-80℃。一般选择银盐和锌盐的摩尔比，以适合复合材料的所需组成，即以重量计 10.1-99％的元素银和以重量计 0.1-89.9％的氧化锌，由此常常对应于在离析盐混合物中，约 1-92 摩尔份的银对应于约 110 至 0.1 摩尔份的锌；尤其在离析盐混合物中约 19-37 摩尔份的银对应于约 98-74 摩尔份的锌。银盐和锌盐的浓度是相互独立的，根据最终银 / 氧化锌的比率，其浓度优选在 0.1-5M 范围。

[0031] 步骤 (ii) 中适合的碳酸源优选选自：碳酸、碳酸铵、碳酸胍 (guanidiniumcarbonate)、碳酸钾、碳酸钠、碳酸锂、相应的碳酸氢盐及其混合物；优选使用碳酸钾。

[0032] 碳酸源混合物的溶剂优选选自：水性溶剂、醇类、酮类、醚类、酯类、有机碳酸类、有机胺类、离子性液体及其混合物，优选联合表面活性物质。在优选的实施方案中，使用水作为溶剂。

[0033] 将银盐和锌盐的混合物加入到碳酸源混合物中，可以如下进行：将碳酸源混合物置于烧瓶中，向其中加入银盐和锌盐，或者将银盐和锌盐混合物置于烧瓶中，并向其中加入碳酸源混合物。优选将银盐和锌盐混合物滴加至碳酸源混合物中。

[0034] 在优选的实施方案中，将银盐和锌盐的混合物加至碳酸源混合物中 (步骤 ii)，在 10-90℃的温度、更优选 20-70℃、尤其优选 50℃的温度进行。

[0035] 在步骤 (iii) 中共沉淀的碳酸盐的分离一般通过过滤、离心、滗析实现。术语“共沉淀”在本文中优选意指在步骤 (ii) 中形成的碳酸银和碳酸锌同时 沉淀。

[0036] 在本发明优选的实施方案中，步骤 (iv) 中碳酸银和碳酸锌的洗涤用不溶解所需碳酸银和碳酸锌的溶剂进行。术语“不溶解”在本文中优选意指：基于滤饼的总重量，碳酸银和碳酸锌的溶解在室温以重量计小于 10％。在本发明优选的实施方案中，碳酸银和碳酸锌用水性溶剂洗涤，优选水。术语“洗涤”在本文中优选意指：用水进行洗涤步骤后，基于滤液，小于 10ppm 的异于碳酸银和碳酸锌的水溶性盐存在于滤饼中。

[0037] 在更优选的实施方案中，碳酸银和碳酸锌随后用非水性溶剂洗涤。优选的溶剂选自：甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮、四氢呋喃、二 噁烷及其混合物。尤其优选乙醇。

[0038] 在本发明优选的实施方案中，步骤 (v) 在惰性气氛下进行，优选在温度 100 至 600℃。在更优选的实施方案中，步骤 (v) 在 350 至 600℃的温度进行。术语“热分解”在本文中优选意指其中通过加热碳酸银和碳酸锌分解成元素银和氧化锌的化学反应。

[0039] 以下更详细地描述了用于制备本发明复合材料的方法的优选实施方案，而非限制本发明。

[0040] 在第一步中，将至少一种银盐的溶液与至少一种锌盐的溶液混合。然后，在 50℃将得到的银盐和锌盐的溶液加至碳酸钾在水中的溶液，将所得碳酸银和碳酸锌通过过滤共沉淀，用水洗涤碳酸盐混合物 (直到测试条显示滤饼中的硝酸盐少于 10ppm)，然后用乙醇洗涤并过滤。

[0041] 在下一步，将所形成的优选含有溶剂乙醇、优选纯乙醇的碳酸银和碳酸锌混合物在惰性气氛下加热至 350 至 600℃的温度直至失重恒定。

[0042] 该过程由 TGA(20℃ /min) 和 DSC(20℃ /min) 控制。

[0043] 在优选的实施方案中，以上详细定义的本发明复合材料是通过本发明所公开的方

法可生产的，更优选是通过本发明所公开的方法生产的。

[0044] 鉴于本发明复合材料的抗微生物性能，本发明的复合材料作为抗微生物剂的用途是本发明的另一个目的。

[0045] 嵌入到膜中的本发明的复合材料提供了一种膜表面，其抵抗微生物定 殖和粘附，并提供更易于除去的污垢层 (foulant layer)。本发明的实施方案之一是防止生物膜在膜材料上形成，所述膜材料用于气体分离或水处理，所述水处理用于制备例如饮用水、工艺用水或冷却水，或者提高其质量。

[0046] 因此，本发明的进一步目的是提供抗微生物膜系统或膜，包含本发明的复合材料和一种膜材料，优选有机聚合物。

[0047] 除本发明的复合材料外，抗微生物膜系统或膜可包含其他可以与复合材料联合的材料。这些材料为本领域技术人员所熟知，并且可包括其他抗微生物剂、抗氧化剂、紫外吸收剂和光稳定剂、金属钝化剂、亚磷酸盐 / 酯和亚膦酸盐 / 酯、羟胺类、硝酮类、硫增效剂 (thiosynergists)、过氧化物清除剂、碱性共稳定剂 (basic co-stabilizer)、成核剂、填充剂和增强剂、苯并呋喃酮类和异吲哚满酮。

[0048] 其他抗微生物剂可包括如二或三卤代羟基二苯醚类如二氯生或三氯生、3,5- 二甲基 - 四氢 -1,3,5-2H- 噻二嗪 -2- 硫酮、双三丁基氧化锡、4,5- 二氯 -2-n- 辛基 -4- 异噻唑啉 -3- 酮、N- 丁基 - 苯并异噻唑啉、10,10’ - 氧基二苯氧基胂、锌 -2- 吡啶硫羟 -1- 氧化物、2- 甲硫基 -4- 环丙基氨基 -6-(α ， β - 二甲基丙基氨基)-s- 三嗪、2- 甲硫基 -4- 环丙基氨基 -6- 叔丁基氨基 -s- 三嗪、2- 甲硫基 -4- 乙基氨基 -6-(α ， β - 二甲基丙基氨基)-s- 三嗪、2,4,4’ - 三氯 -2’ - 羟基二苯基醚、IPBC、多菌灵 (carbendazim) 或噻苯咪唑 (thiabendazole)。

[0049] 其他有用的添加剂可选自下列材料或其混合物 ：

[0050] 1. 抗氧化剂 ：

[0051] 1.1. 烷基化单酚类 ，如 2,6- 二 - 叔 - 丁基 -4- 甲基苯酚，

[0052] 1.2. 烷硫基甲基苯酚类 ，如 2,4- 二辛硫基甲基 -6- 叔 - 丁基苯酚

[0053] 1.3. 氢醌类和烷基化氢醌类 ，如 2,6- 二 - 叔 - 丁基 -4- 甲氧基苯酚、2,5- 二 - 叔 - 丁基对苯二酚，

[0054] 1.4. 生育酚类 ，如 α - 生育酚

[0055] 1.5. 羟化硫代二苯醚类 ，如 2,2’ - 硫双 (6- 叔 - 丁基 -4- 甲基苯酚)

[0056] 1.6. 次烷基双酚类 ，如 2,2’ - 亚甲基双 (6- 叔 - 丁基 -4- 甲基苯酚)

[0057] 1.7.O-、N- 和 S- 苯甲基化合物 ，如 3,5,3’,5’ - 四 - 叔 - 丁基 -4,4’ - 二羟基二苯甲 醚，

[0058] 1.8. 羟基苄基化丙二酸酯类 ，如 2,2- 双 (3,5- 二 - 叔 - 丁基 -2- 羟苄基) 丙二酸二 - 十八烷基酯，

[0059] 1.9. 芳香族羟基苄基化合物 ，如 1,3,5- 三 (3,5- 二 - 叔 - 丁基 -4- 羟基苄基)-2,4,6- 三甲基苯

[0060] 1.10. 三嗪化合物 ，如 2,4- 双 (辛基巯基)-6-(3,5- 二 - 叔 - 丁基 -4- 羟苯胺基)-1,3,5- 三嗪，

[0061] 1.11. 苄基磷酸酯类 ，如 2,5- 二 - 叔 - 丁基 -4- 羟基苄基磷酸二甲基酯，

[0062] 1.12.酰氨基苯酚类，如 4- 羟基月桂酰苯胺 (4-hydroxylauranilide)

[0063] 1.13. β -(3,5-二 -叔 -丁基 -4羟苯基)丙酸与单 -或多羟基醇的酯类，

[0064] 1.14. β -(5-叔 -丁基 -4羟基 -3-甲基苯基)丙酸与单 -或多羟基醇的酯类，

[0065] 1.15. β -(3,5-二环己烷基 -4-羟基苯基)丙酸与单 -或多羟基醇的酯类，

[0066] 1.16.3,5-二 -叔 -丁基 -4-羟苯基乙酸与单 -或多羟基醇的酯类，

[0067] 1.17. β -(3,5-二 -叔 -丁基 -4-羟苯基)丙酸的酰胺类，如 N,N' - 二 (3,5- 二 - 叔 - 丁基 -4- 羟苯基丙酰基) 六亚甲基二酰胺，

[0068] 1.18.抗坏血酸 (维生素 C)，

[0069] 1.19.胺类抗氧化剂，如 N,N' - 二 - 异丙基 -p- 苯二胺。

[0070] 2.紫外吸收剂和光稳定剂：

[0071] 2.1.2-(2'-羟基苯基)苯并三唑类，如 2-(2'- 羟基 -5'- 甲基苯基)- 苯并三唑，

[0072] 2.2.2-羟基二苯甲酮类，如 4- 羟基衍生物，

[0073] 2.3.取代和未取代的苯甲酸的酯类，如 4- 叔 - 丁基 - 苯基水杨酸酯，

[0074] 2.4.丙烯酸酯类，如 α - 氰基 -β，β - 二苯基丙烯酸乙酯，

[0075] 2.5.镍化合物，如 2,2' - 硫代 - 双 [4-(1,1,3,3- 四甲基丁基) 苯酚] 的镍复合物，

[0076] 2.6.立体位阻胺类，如双 (2,2,6,6- 四甲基 -4- 哌啶基) 癸二酸酯，

[0077] 2.7.草酰胺类，如 4,4' - 二辛基氧基草酰替苯胺类 (4,4' -dioctyloxyoxanilide)，

[0078] 2.8.2-(2-羟苯基)-1,3,5-三嗪类，如 2,4- 双 (2,4- 二甲基苯基)-6(2- 羟基 -4- 辛氧基苯基 [或 -4- 十二烷基 / 十三烷氧基苯基])-1,3,5- 三嗪。

[0079] 3.金属钝化剂，如 N,N' - 二苯基草酰胺。

[0080] 4.亚磷酸盐 /酯和亚膦酸盐 /酯如亚磷酸三苯基酯。

[0081] 5.羟胺类，如 N,N' - 二苄基羟氨。

[0082] 6.硝酮类，如 N- 苄基 - α - 苯基硝酮。

[0083] 7.硫增效剂，如硫代二丙酸二月桂基酯。

[0084] 8.过氧化物清除剂，如 β - 硫代二丙酸的酯。

[0085] 9.碱性共稳定剂，如三聚氰胺、聚酰胺、聚氨基甲酸酯、高脂肪酸的碱金属盐和碱土金属盐，如硬脂酸钙、硬脂酸锌。

[0086] 10.成核剂，如无机物质如滑石，金属氧化物。

[0087] 11.填充剂和增强剂，如碳酸钙、硅酸盐、玻璃纤维、玻璃珠、石棉、滑石、高岭土、云母、硫酸钡、金属氧化物和氢氧化物、碳黑、石墨、木粉和其他天然产物的粉末或纤维、合成纤维。

[0088] 12.其他添加剂，如增塑剂、润滑剂、乳化剂、色素、流变学添加剂、催化剂、流量控制剂、荧光增白剂、防火剂、抗静电剂和发泡剂。

[0089] 13.苯并呋喃酮和吲哚满酮类，如 U.S.4,325,863 ;U.S.4,338,244 ;U.S.5,175,312 ;U.S.5,216,052 ;U.S.5,252,643 ;DE-A-4316611 ;DE-A-4316622 ;DE-A-4316876 ;EP-A-0589839 ;EP-A-0591102 ;EP-A-1291384 中所公开的那些。

[0090] 有关有用的稳定剂和添加剂的更多细节，还请参照 WO 04/106311 的 55-65 页的列

表，其在此引入作为参考。

[0091] 膜系统还可包含亲水性增强添加剂，如 WO 02/042530 所公开的那些。

[0092] 本发明的膜系统中本发明复合材料的量基于聚合物的总重量优选为 0.05 至 20％重量百分比，更优选 0.05 至 10％重量百分比。本发明膜系统中其他添加剂与复合材料的重量比优选为 5 ： 95 至 95 ： 5 的范围。

[0093] 本发明的复合材料可添加到聚合物组份中，形成膜系统或膜。所形成的膜中本发明的复合材料主要在其表面分散。复合材料的掺入可以有利地通过添加复合材料至聚合物铸塑溶液中而完成。将所述溶液浸没在凝结浴（主要是水）中后，可以形成膜系统或膜。

[0094] 制备本发明膜系统或膜的优选实施方案包括：通过膜溶液形成具有超 滤膜微结构特征的连续膜，所述膜溶液包括聚醚砜、聚乙烯吡咯烷酮作为成孔剂、本发明的复合材料和膜制备中常用的任何其他添加剂。

[0095] 本发明的膜系统或膜，与不含有基本上不溶于水的本发明的银／氧化锌基复合材料的同样的膜系统或膜相比，能够显著降低生物膜生长。

[0096] 使用例如塑料部分如管、滤器、阀或池的闭合水系统（水纯化、淡化）可经历细菌或藻类定殖和生物膜形成，导致过滤效率如膜通透性（流速）严重损失，继而材料变质和循环液体污染。

[0097] 所述表面的其他问题可源于藻类或细菌生物膜的形成，导致不期望的流体力学性质的变化，影响例如管中的流速，或者还有船只、海运或其他湖沼学应用的无故障使用。

[0098] 本发明的特异性复合材料提供了具有持久增强膜系统或膜的抗微生物性能的特定机制的膜系统或膜。抗微生物膜系统或膜包括聚合物材料和本发明的复合材料，该复合材料被掺入聚合物材料中，且或者均匀地分布于聚合物材料中，或者分散在聚合物材料的表面附近。

[0099] 本发明的抗微生物膜系统或膜可由有机聚合物制备，例如通常列于 WO04/106311 第 48 页最后一段直至 54 页 (29 条）。优选的聚合物选自醋酸纤维素、聚丙酰腈、聚酰胺类、聚烯烃类、聚酯类、聚砜类、聚醚砜类、聚碳酸酯类、聚醚酮类、磺化聚醚酮类、聚酰胺砜类、聚偏 1,1- 二氟乙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯和聚四氟乙烯或其混合物。甚至更优选的聚合物选自：聚砜类、聚醚砜类、聚偏 1,1- 二氟乙烯、聚酰胺类、醋酸纤维素及其混合物。

[0100] 本发明的膜中本发明复合材料的量基于有机聚合物的总重量优选为以重量计 0.05-20％，更优选以重量计 0.05-10％。

[0101] 抗微生物膜制备的工艺一般遵循下列所列步骤：

[0102] 首先，将有机聚合物溶解在有机溶剂如 N- 甲基吡咯烷酮、二氯甲烷、二甲基甲酰胺 (DMF)、二甲基乙酰胺等或适合的溶剂混合物、如这些溶剂的混合物中。文献中可见其他常用溶剂。第二步，将本发明的复合材料加入到部分溶剂中并使之充分分散，如采用超声搅拌器或其他任何适合的混 合设备。第三步，将浆液分散在聚合物溶液中，如采用最佳速度的机械搅拌器。第四步，可以将其他常用的膜组份的添加剂（主要是如上所列的有机物和／或聚合物，如成孔剂和／或亲水性添加剂）加至本发明复合材料和聚合物的混合物中。第五步，将所得溶液采用已知方法浇铸到薄膜中，形成至少膜一边具有分散的本发明复合材料的半渗透或致密膜。或者，在第五步中，将所得溶液计量加至聚合物的非溶剂中，其中聚合物以控制方式沉淀，形成具有分散的本发明复合材料的半渗透膜或致密膜。膜制备的其

他可选择方法有径迹蚀刻、拉伸、沥滤、界面聚合、烧结、溶胶 - 凝胶工艺、加入活性膜层、移植和溅射沉积 (sputter deposition)。

[0103] 膜可用作独立膜 (stand alone membrane) 或者可以浇铸在支撑物上形成复合膜。常用半渗透膜。

[0104] 在优选的实施方案中，水处理在膜系统中进行。

[0105] 所述膜，大多由有机聚合物材料制备，可以是那些已知用于反渗透、超滤、纳米过滤、气体分离、全蒸发和 / 或微量过滤的那些。

[0106] 它们可以浇铸成独立的膜或浇铸到支持膜或复合膜构造的支持薄膜或膜上，且可以具有平片、细中空纤维、毛细管、螺旋缠绕 (spiral wound)、管状或片状 (plate) 和框架结构。

[0107] 此外，它们可以是不对称或对称的。不对称膜在膜一面的孔径与另一面的孔径不同。对称膜在膜的两面具有相同的孔径。

[0108] 用本发明复合材料处理膜材料（膜形成前）或膜（成型结构）包括例如掺入到膜材料或膜结构或膜表面（涂层）。所述掺入包括例如沉淀或模塑（挤压）工艺。

[0109] 本发明的复合材料通常充分地固定在聚合物材料中，即通常是不可浸出的 (non-leachable)。本发明的复合材料优选就此加入。

[0110] 膜系统通常包含至少一种具有聚合物结构的铸造半渗透膜或致密膜，和掺入到聚合物材料中且分散在整个所述材料或任选在涂层中的本发明的控制释放 / 缓慢浸出的复合材料。

[0111] 包含本发明复合材料的半渗透或致密膜的制备在本领域众所周知。

[0112] 醋酸纤维素膜例如由复合溶液（掺杂溶液 (dope solution)）浇铸到支持物（织物）上，所述复合溶液包含例如二或三乙酸纤维素和上述一定量的本发明复合材料的混合物。所用溶剂是例如本发明复合材料同样易溶于其中的二 噁烷 / 丙酮混合物。它们可浇铸在支持物（聚酯纤维）上并在低温沉淀。

[0113] 在由例如聚丙烯腈、聚砜、聚醚砜、聚醚酮、聚偏 1,1- 二氟乙烯或磺化聚偏 1,1- 二氟乙烯制备中空纤维膜中，所用溶剂为例如非质子溶剂如二甲基甲酰胺、二甲基亚砜、二甲基乙酰胺、N- 甲基吡咯酮及其混合物。

[0114] 本发明的复合材料可容易地分散在所述溶剂或溶剂混合物中，且当非溶剂与掺杂溶液接触时，与聚合物一起沉淀，例如使掺杂溶液通过喷丝嘴以形成中空纤维。

[0115] 复合材料膜如聚酰胺复合膜，可通过将聚砜和本发明复合材料的掺杂溶液浇铸到加强织物（聚酯）上而制备。当与水接触时，聚砜和本发明复合材料沉淀在加强织物上形成膜。干燥后，将该聚砜薄膜（膜）相继浸泡在有机酰氯溶液和氨水溶液中，从而在聚砜膜上形成聚酰胺层。干燥后，得到用于反渗透的复合膜。

[0116] 在本发明的一个备选方案中，可如下对膜系统提供抗微生物性质：将整个系统（膜、管、池等）用冲洗液冲洗，所述冲洗液含有基于液体重量 0.01 至 2.0％的本发明复合材料。本发明的复合材料对膜（过滤）系统的聚合物材料通常是稳固的，通过扩散进入聚合材料的顶层（如涂层），可以获得对抗生物膜生长和细菌和藻类腐蚀的长期保护。

[0117] 冲洗法也适用于重新激活抗微生物性耗竭的膜过滤系统的抗微生物活性。

[0118] 优选地，冲洗液是除含有本发明复合材料外还含有常规组份如可以是非离子、阴

离子或两性离子化合物的表面活性剂、螯合剂、水溶助长剂、碱金属氢氧化物（碱性源）、防腐剂、填充剂、染料、芳香剂及其他的含水制剂。这些组分及它们在冲洗液中的应用为本领域技术人员熟知。

[0119] 本发明的复合材料非常有效地繁防止几乎所有存在于水中的细菌的生长，具有缓释、控制浸出作用，对人和动物皮肤安全、无毒，并表现出良 好的生物降解能力，总之，当与例如同样用作抗微生物剂的三氯羟基二苯醚相比，在水性环境中具有更有利的生态学性质。

[0120] 本发明的膜系统特别可用于淡化、膜生物反应器和其他水纯化工艺。膜可以是如传统过滤工艺中通常所用的半渗透膜，或例如在反渗透工艺中使用的致密膜。

[0121] 因此，本发明的进一目的是，使用本发明的膜系统用于过滤水性液体或水性分散体，例如选自液体食品、饮料、药品及其预产品 (pre-product)。它们可以进一步用于气体分离；生物分子或生物粒子的分离，例如在生物技术或医药领域，从水性液体或分散体中分离血小板或高分子量生物聚合物如蛋白；发电用水的过滤；工业工艺、化学工艺、金属处理、半导体加工、制浆造纸工艺用水的纯化和 / 或净化，尤其是饮用水和 / 或废水。特别关注的主题是包含本发明复合材料颗粒的反渗透膜系统，如有利地用于淡化工序如从海水制备饮用水。

[0122] 另一项应用是膜系统在水再利用 (RO、NF、MF 等）中的用途，其中微生物生长于膜上，甚至在使用相对“干净”的水时，从而引发污染。

[0123] 以下试验方法和实施例只作为解释目的，不能以任何方式解释为限制本发明。室温 (r.t.) 指温度为 20-25℃范围；过夜指 12-16 小时的时间段。除另有说明，百分比指重量百分比。粒度分布采用激光粒度测定法测定：器材：Malvern 的 Mastersizer 2000。粒度分布的分析通过 Fraunhofer 衍射法测定。

[0124] 根据本发明，初级粒度的测定方法是能量色散 X- 射线光谱仪 (SEM/EDX；仪器：REM：Quantum 200FEI，场致发射 (FEG)；最大 30kV；REM，ETD 成像 (SE- 检测器）和 SSD 成像 (BSE- 检测器），10kV(e- 加速电压）。银由于其相对于氧化锌的高原子序数而被激发；这项观察也采用 EDX 测量验证。实施例中均采用缩略语。

[0125] 所用材料：

[0126] 硝酸银：市售产品，Aldrich 德国

[0127] 硝酸锌：市售产品，Aldrich 德国

[0128] 碳酸钾：市售产品，Aldrich 德国

[0129] 硝酸试纸条：市售产品，Merck 德国

[0130] N- 甲基吡咯烷酮 (NMP)：市售产品，Aldrich 德国

[0131] 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP)：**Luvitec®** PVP 30K，市售产品，BASF 德国

[0132] 聚醚砜 (RES)：**Ultrason®** 2020PSR，市售产品，BASF 德国

[0133] E.coli：大肠杆菌

[0134] S.aureus：金黄色葡萄球菌

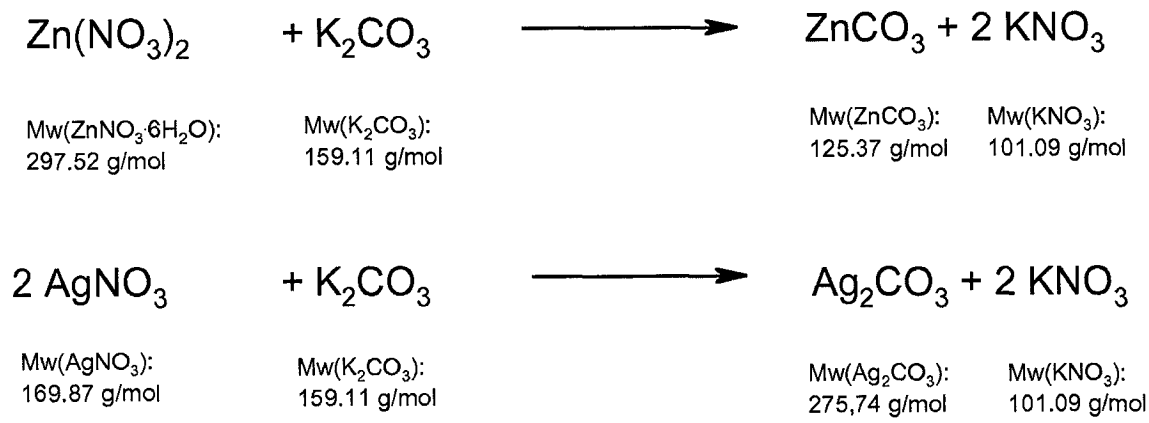
[0135] 实施例 1：Ag/ZnO 复合材料的制备

[0136] 碳酸盐的共沉淀

[0137] 将硝酸锌 (59.5g；0.2mol) 和硝酸银 (6.4g；0.04mol) 在 50℃溶解于 100ml 去离

子水中。在 50℃、30min 内将该溶液滴加至搅拌的 (8000rpm) 碳酸钾 (34.8g ;0.22mol) 在 300ml 水中的溶液中 (1000ml 烧瓶,用铝箔避光)。采用 Ultraturax T25(公司 :IKA) 搅拌。搅拌 30min 后,形成浅黄色悬液。

[0138]

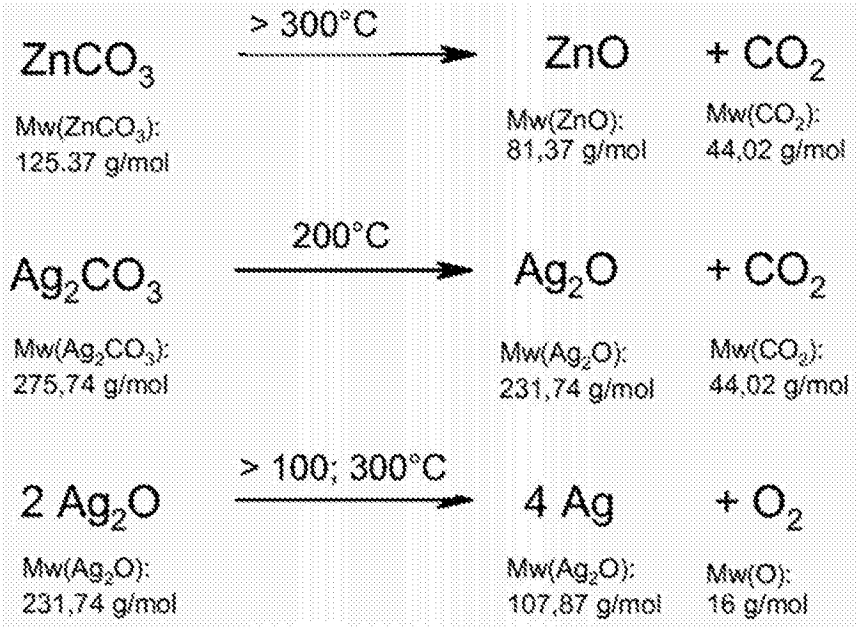


[0139] 将该悬液通过布氏漏斗 (滤膜型号 : **Whatman®** Sort 1 :中间保留和流量 (flux.),颗粒保留 11μm ;过滤速度 (Herzberg)150 秒,重 88g/m^2,厚 0.18mm,灰分 0.06%) 过滤,用去离子水洗涤两次,直至滤液中的硝酸盐少于 10ppm(Merck :硝酸试纸条)。一般需要 20l/kg 沉淀。将滤饼 (30g) 分散在乙醇 (100ml) 中,再次过滤。过滤后,滤饼含有相对于金属碳酸盐 100w% 的乙醇。

[0140] 干燥和煅烧

[0141] 将滤饼在 200℃、1013mbar 下干燥 40min,同时升温至 350℃。在 350℃煅烧 90min。采用重量测量法指示煅烧完成,直至获得理论质量平衡 (失重 :观察值 :24.3w%,计算值 30.3w%)

[0142]



[0143] 通过 TGA(20℃ /min) 监测进程 :发现三个失重峰 :155℃ ;237℃ ;350℃。通过 DSC(20℃ /min) 监测进程 :两个热活性峰 :170℃ (-26J/g) ;248℃ (191J/g)

[0144] 外观 :棕色粉末

[0145] 银含量：19.2wt%

[0146] EDX 测定 Ag 粒度：60nm±15nm

[0147] EDX 测定 ZnO 粒度：<20 μm

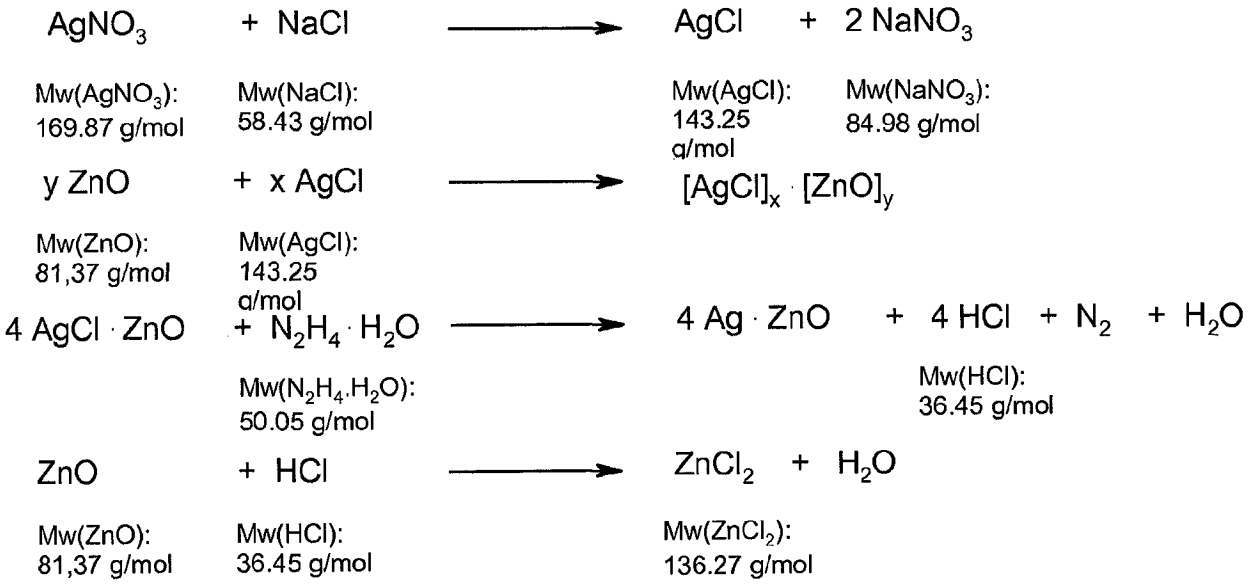
[0148] 激光粒度仪测定粒度分布：5.7 μm(50%概率；液体：0.08%柠檬酸钠)

[0149] BET 表面 [^{2}/g]：38

[0150] 对比实施例 1

[0151] 在 50℃，将硝酸银 (10.0g, 0.059mol) 溶解于 300ml 锥形管中的 150ml 水中。然后一次性加入氧化锌。将悬液用**ultraturax®** T25 搅拌器均化 10min。将氯化钠 (3.4g, 0.059mol) 溶解于 50ml 水中。将该盐水在 5min 内加至搅拌的悬液中形成氯化银。随后，将反应混合物在 50℃搅拌 30min。

[0152]



[0153] 然后将水合肼 (3.0g, 0.06mol) 滴加至悬液中。

[0154] 由此，其颜色由白变成米色－棕色。将悬液过滤，滤饼用 100ml 水洗涤。下一步，加入乙醇 (100ml)，再次洗涤。最后，将所有挥发性化合物在 130℃真空炉中除去。产率：31.0g，理论值的 99%

[0155] 外观：棕色粉末

[0156] 银含量：19.7wt%

[0157] EDX 测定 Ag 粒度：200nm

[0158] EDX 测定 ZnO 粒度：< 2 μm

[0159] 激光粒度仪测定粒度分布：1.1 μm(50%概率；液体：0.08%柠檬酸钠)

[0160] BET 表面 [m^2/g]：7.6

[0161] 对比实施例 2

[0162] 对比化合物采用 **Hygentic®** 400(市售产品，Ciba，瑞士)，由 100%元素银组成。

[0163] 实施例 2

[0164] 测定 Ag/ZnO 复合材料的抗菌活性：

[0165] 测定方法：CG 161/ 欧洲标准法 EN 1040

[0166] 试验生物（接种物） 过夜培养 [cfu/mL]

[0167]

大肠杆菌 ATCC 10536	2.9×10^8
金黄色葡萄球菌 ATCC 3865	2.3×10^8
试验中接种物浓度:	10^7 cfu/mL
在 22℃接触时间:	5 min; 30 min
孵育:	
金黄色葡萄球菌	24 h
大肠杆菌	24 h
灭活:	TSB special

[0168] 孵育结束后检查菌落计数。试验物质用 TSB 灭活效果令人满意。

[0169] 悬液试验中的试验浓度 :0.1％和 1％总银

[0170] 测试样品 :

[0171]

1%试验样品: **0.535g试验物质：实施例1(18.7%银)**

加9g H2O

1mL接种物

0.1%试验样品: **0.054g试验物质：实施例1(18.7%银)**

加 9g H2O

1mL接种物

1%试验样品: **0.508g试验物质：对比实施例1(19.7%银)**

加9g H2O

1mL接种物

0.1%试验样品: **0.051g试验物质：对比实施例1 (19.7%银)**

加9g H2O

1mL接种物

1%试验样品: **0.1g试验物质：对比实施例2(100%银)**

加9g H2O

1mL接种物

0.1%试验样品: **0.01g试验物质：对比实施例2(100%银)**

加9g H2O

[0172]

1mL接种物

[0173] 结果 :cfu/ 样品 JIS Z 2801

[0174] 表 1 :

[0175]

样品	金黄色葡萄球菌 cfu/mL	降低 log 5 min.	降低 log 30min.	大肠杆菌 cfu/mL	降低 log 5 min.	降低 log 30 min.
接种物	2,30E+08			2,2E+08		
H2O 参比 5'	2,80E+07			1,30E+07		
H2O 参比 30'	3,40E+07			1,50E+07		
实施例 1	<100	>5		<100	>5	
0.1%	<100		>5	<100		>5
实施例 1	1,00E+04	3,4		<100	>5	
1%	<100		>5	<100		>5
对比实施例 1	1,90E+07	<1		7,20E+06	<1	
0.1%	2,00E+07		<1	3,60E+05		1,6
对比实施例 1	1,60E+07	<1		<100	>5	
1%	1,90E+07		<1	<100		>5
对比实施例 2	2,07E+07	<1		<100	>5	
0.1%	7,11E+02		4,6	<100		>5
对比实施例 2	<100	>5		<100	>5	
1%	<100		>5	<100		>5

[0176] 实施例 3

[0177] 膜制备

[0178] 将 N- 甲基吡咯烷酮 (NMP)(70ml) 置于具有搅拌器的三颈烧瓶中。将聚乙烯吡咯烷酮 **Luvitec®** PVP 40K(6g) 加至 NMP 中并升温至 60℃，搅拌，直到得到均匀澄清溶液。将所需水平的本发明复合材料（浓度以相对于 PES 的银 ppm 给出；参见表 2）与 6g NMP 混合并超声 20min，将悬液加至 PVP 溶液中并搅拌至溶液均匀。将聚醚砜 **Ultrason®** 2020PSR(18g) 加至该溶液 中并搅拌至得到粘稠溶液。将该溶液在室温 (30-40℃) 脱气过夜。将膜溶液再加热至 70℃。将膜用浇铸刀在室温浇铸到玻璃上，使其干燥 30 秒，然后浸泡。将该膜放置到 25℃水浴中。浸泡 10min 后，将膜用热水 (65-75℃，30min) 冲洗。

[0179] 实施例 4

[0180] 膜的抗菌活性试验：

[0181] 试验方法：JIS Z 2801（日本标准方法）

[0182] 试验菌株：大肠杆菌 ATCC 10536

[0183] 金黄色葡萄球菌 (S.Aureus)ATCC 3865

[0184] 接触时间 / 温度：24 小时，37℃ (JIS Z 2801)

[0185] 样品大小 :2.5x2.5cm

[0186] 覆盖膜大小 :2x2cm

[0187] 接种物 :100μL 细胞悬液

[0188] 样品处理 :接种样品孵育 24 小时后,全部液体被吸入材料中,对于细胞的洗脱,将样品转移入填充有 10ml 灭活缓冲液的“Stomacher 包”中,并“揉搓”1 分钟。

[0189] 根据实施例 3 的方法制备下列膜样品,含有如表 2 列出的不同的复合材料含量以及可变的银含量。根据上述试验方法,采用大肠杆菌和金黄色葡萄球菌进行试验。

[0190] 结果 :cfu/ 样品 JIS Z 2801

[0191] 表 2 :

[0192]

膜	制剂	初始复合材料相对于 PES 的含量 [w%]	初始 Zn 相对于 PES 的含量 [ppm]	初始 Ag 相对于 PES 的含量 [ppm]	大肠杆菌 ATCC 10536 cfu/样品	金黄色葡萄球菌 ATCC 6538 cfu/样品
Ex. 3A	空白 对照 0 h	0	0	0	5,6E+05	9,6E+05
Ex. 3B	空白 对照 24 h	0	0	0	8,0E+05 1,9E+05	2,5E+05 5,6E+05
Ex. 3C	ZnO	0,03	241	0	210 6,6E+04	3,7E+04 1,8E+05
Ex. 3D	ZnO	0,08	643	0	< 10 < 10	4,1E+02 1,3E+04
Ex. 3E	40% Ag/ZnO	0,05	241	200	< 10 < 10	< 10 < 10
Ex. 3F	40% Ag/ZnO	0,5	2410	2000	< 10 < 10	< 10 < 10
Ex. 3G	40% Ag/ZnO	0,5	2410	2000	< 10 < 10	< 10 440
Ex. 3H	20% Ag/ZnO	1,0	6427	2000	< 10 < 10	< 10 < 10
Ex. 3I	40% Ag/ZnO	2,5	12051	10000	< 10 < 10	< 10 < 10
Ex. 3J	40% Ag/ZnO	5,0	24101	20000	< 10 < 10	< 10 < 10
Ex. 3K	20% Ag/ZnO	5,0	32135	10000	< 10 < 10	< 10 < 10
Ex. 3L	20% Ag/ZnO	10,0	64269	20000	< 10 < 10	< 10 < 10