



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1925879 B

(45) 授权公告日 2011.07.13

(21) 申请号 200480035977.1

(22) 申请日 2004.11.01

(30) 优先权数据

60/515,758 2003.10.30 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006.06.02

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2004/036373 2004.11.01

(87) PCT申请的公布数据

WO2005/042041 EN 2005.05.12

(73) 专利权人 麦克内尔-PPC 股份有限公司

地址 美国新泽西州

(72) 发明人 A·L·迪萨尔沃 C·J·莫达斯

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 陈文青

(51) Int. Cl.

A61L 15/40 (2006.01)

A61L 15/44 (2006.01)

A61L 15/48 (2006.01)

(56) 对比文件

US 598169 A, 1999.11.16, 全文.

WO 02096380 A1, 2002.12.05, 权利要求 1,
说明书第 3 页第 10-25 行.

US 20020150678 A1, 2002.10.17, Table3 实
施例 17, 说明书 [0051]-[0055]、[0070]-[0074]、
[0076]、[0117]-[0121]、[0127]-[0128].

US 4739007 A, 1988.04.19, 全文.
同上.

审查员 许超男

权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 4 页

(54) 发明名称

复合材料、其制备方法、以及含有该复合材料
的化妆品和药物组合物

(57) 摘要

公开了包含金属功能化纳米颗粒的复合材
料。该复合材料可用于多种用途，包括涂层组
合物、化妆品和药物组合物、吸收制品等。

1. 一种复合材料,所述材料包含 (a) 具有表面的剥脱的纳米颗粒和 (b) 选自第 3-12 族、铝和镁的金属,其中,所述金属负载在所述纳米颗粒的表面上,其中,所述剥脱的纳米颗粒包括剥脱的锂皂石。
2. 如权利要求 1 所述的复合材料,其特征在于,所述金属通过插层作用负载在所述纳米颗粒的表面上。
3. 如权利要求 1 所述的复合材料,其特征在于,所述金属通过吸附作用负载在所述纳米颗粒的表面上。
4. 如权利要求 1 所述的复合材料,其特征在于,所述金属通过离子交换负载在所述纳米颗粒的表面上。
5. 如权利要求 1 所述的复合材料,其特征在于,所述金属选自:银、铜、锌、锰、铂、钯、金、钙、钡、铝、铁以及它们的混合物。
6. 一种包含如权利要求 1 所述复合材料的溶液。
7. 一种包含如权利要求 1 所述复合材料的固体。
8. 一种包含如权利要求 1 所述复合材料的凝胶。
9. 一种包含如权利要求 1 所述复合材料的组合物。
10. 如权利要求 9 所述的组合物,还包含一种或多种辅助成分和载体介质。
11. 如权利要求 10 所述的组合物,其特征在于,所述辅助成分选自表面活性剂和带电功能化分子。
12. 如权利要求 10 所述的组合物,其特征在于,所述载体介质包括水性载体介质。
13. 一种包含如权利要求 1 所述复合材料的化妆品组合物。
14. 一种包含如权利要求 1 所述复合材料的药物组合物。
15. 如权利要求 13 所述的化妆品组合物,还包含选自以下的活性剂:抗痤疮剂、皮脂调节剂、泛油控制剂、抗微生物剂、抗真菌剂、消炎剂、抗霉菌剂、抗寄生虫剂、外用镇痛剂、防晒剂、光保护剂、抗氧化剂、角质软化剂、去污剂、表面活性剂、润湿剂、营养剂、维生素、能量增强剂、抗汗剂、收敛剂、除臭剂、脱发剂、固化剂、抗硬剂以及用于头发、指甲或皮肤调理的试剂。
16. 如权利要求 14 所述的药物组合物,还包含选自以下的活性剂:抗痤疮剂、皮脂调节剂、泛油控制剂、抗微生物剂、抗真菌剂、消炎剂、抗霉菌剂、抗寄生虫剂、外用镇痛剂、防晒剂、光保护剂、抗氧化剂、角质软化剂、去污剂、表面活性剂、润湿剂、营养剂、维生素、能量增强剂、抗汗剂、收敛剂、除臭剂、脱发剂、固化剂、抗硬剂以及用于头发、指甲或皮肤调理的试剂。
17. 如权利要求 15 所述的化妆品组合物,其中,所述的用于头发、指甲或皮肤调理的试剂是皮肤淡化剂或皮肤色素暗化剂。
18. 如权利要求 16 所述的药物组合物,其中,所述的用于头发、指甲或皮肤调理的试剂是皮肤淡化剂或皮肤色素暗化剂。
19. 一种制备包含具有金属涂层的剥脱纳米颗粒的复合材料的方法,所述方法包括:(a) 将金属离子还原为金属;(b) 将原料剥脱形成剥脱的纳米颗粒;和 (c) 使金属与剥脱的纳米颗粒接触,其中,可以任何顺序相继进行或同时进行步骤 (a) 和 (b),并且金属负载在剥脱的纳米颗粒的表面上,

其中,所述的金属是选自第 3-12 族、铝和镁的金属;所述剥脱的纳米颗粒包括剥脱的锂皂石。

20. 如权利要求 19 所述的方法,其特征在于,所述金属通过插层作用负载在所述纳米颗粒的表面上。

21. 如权利要求 19 所述的方法,其特征在于,所述金属通过吸附作用负载在所述纳米颗粒的表面上。

22. 如权利要求 19 所述的方法,其特征在于,所述金属通过离子交换负载在所述纳米颗粒的表面上。

23. 如权利要求 19 所述的方法,其特征在于,所述金属选自:银、铜、锌、锰、铂、钯、金、钙、钡、铝、铁以及它们的混合物。

复合材料、其制备方法、以及含有该复合材料的化妆品和药物组合物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求 2003 年 10 月 30 日提交的美国临时申请 S/N60/515,758 的优先权。

[0003] 发明领域

[0004] 本发明涉及官能化纳米颗粒，尤其是载金属纳米粘土的复合材料。此外，本发明还涉及形成这种复合材料的方法。

[0005] 发明背景

[0006] 几百年来，已知金属银是能够杀死许多不同微生物的试剂。在现代抗生素出现以前，通常用它来纯化饮用溶液或给患者施用。即使在发现青霉素及其后续产物之后，胶体银溶液也常常用于耐受抗生素的顽固细菌的情况。

[0007] 今天，胶体银溶液可以商品形式获得。但是，它们常常不稳定且存放期短。这是因为银颗粒倾向于聚集并形成聚簇，大到它们不再能够悬浮在溶液中。由于这个原因，需要将不需要的胶凝剂加入到溶液中，通过防止颗粒聚集而保证银颗粒悬浮。市售溶液的另一个问题是，银通常大多数以银离子形式存在。这对于医疗应用产生大问题，因为银离子可结合普遍存在的氯离子，形成不溶性白色沉淀。

[0008] 已知纳米颗粒可用作填充剂，如美国专利 6,492,453 所述；用作涂层，如美国专利 US 2003/0185964 所述；用作起泡成分，如美国专利 6,518,324 所述。

[0009] US2002/0150678 中公开了可用于组合物中的纳米颗粒系统，该系统还可用在修饰软和硬表面的方法中。具体地说，该申请公开了一种制品如织物和衣服的软表面涂层。

[0010] 无机颗粒，例如粘土、硅酸盐和氧化铝已广泛与附加去污剂和清洁化合物联合使用，以赋予一些形式的抗静电控制和 / 或织物软化优点。

[0011] 本发明涉及包含负载在剥脱的纳米颗粒上的金属的复合材料。这种官能化纳米颗粒可掺入固体和液体材料中，以提高或调节其整体物理特征和性能特征。在一个实施方式中，金属是银，纳米颗粒是纳米粘土。银离子被还原为中性金属状态 (Ag^0)，并负载到纳米粘土上。载银纳米粘土尤其具有优良的抗微生物特性，是代替胶体银溶液使用的较廉价选择。本发明制备的纳米颗粒稳定、使用较少银金属，以形成与固体银颗粒相同的表面，使其性价比更高。

[0012] 发明概述

[0013] 本发明提供一种复合材料，该复合材料包含 (a) 具有一表面的剥脱纳米颗粒和 (b) 选自第 3-12 族、以及铝和镁的金属，其中，金属负载在纳米颗粒的表面上。

[0014] 本发明还提供一种制造包含具有金属涂层的剥脱纳米颗粒的复合材料的方法，该方法包括：(a) 将金属离子还原为金属；(b) 使原料剥脱形成纳米颗粒；和 (c) 使金属与剥脱的纳米颗粒接触，其中，可以任何顺序相继或同时进行步骤 (a) 和 (b)，并且金属负载在剥脱的纳米颗粒的表面上。

[0015] 本发明还提供含上述复合材料的溶液、固体、凝胶、涂层复合物、化妆品和药物组合物以及生产制品。

[0016] 附图简要说明

[0017] 图 1 显示实施例 1 材料的粒径分布。

[0018] 图 2 显示实施例 5 材料的粒径分布。

[0019] 图 3 显示实施例 6 材料的粒径分布。

[0020] 图 4 显示实施例 7 材料的粒径分布。

[0021] 发明详述

[0022] 本说明书中的所有界限包括所有下限或上限，就如清楚地写明这些下限或上限那样。本说明书中的所有范围包括所有落在该较宽范围内的较窄范围，就如清楚地写明这些较窄范围那样。

[0023] 本文所用纳米颗粒指颗粒（包括但不限于杆形颗粒、盘形颗粒、血小板形颗粒、四面体形颗粒）、纤维、纳米管或具有纳米级尺寸的任何其它材料。在一个实施方式中，纳米颗粒的平均粒径约为 1-1000 纳米，优选约 2-750 纳米。即，纳米颗粒的最大尺寸（例如直径或长度）约为 1-1000 纳米。纳米管可包括长达 1 厘米的结构，或者粒径约为 2-50 纳米。纳米颗粒具有非常高的表面 - 体积比。纳米颗粒可以是结晶或无定形的。可使用单一类型的纳米颗粒，或使用不同类型纳米颗粒的混合物。使用纳米颗粒混合物时，它们可均匀或不均匀分散在复合材料或含复合材料的系统或组合物中。

[0024] 纳米颗粒合适的粒径分布的非限制性例子约为 2-750 纳米，或约为 2-200 纳米，或约为 2-150 纳米。应理解某种粒径分布可能有利于提供特定优点，而其它粒径分布范围可能有利于提供其它优点（例如，色彩增强需要不同于其它特性的粒径范围）。一批纳米颗粒的平均粒径可不同于这些纳米颗粒的粒径分布。例如，层合的合成硅酸盐的平均粒径约为 25 纳米，而其粒径分布通常约为 10-40 纳米。应理解本文所述粒径分布是就分散在水性介质中的纳米颗粒而言的，且平均粒径是基于粒径分布的平均值。

[0025] 根据本发明，纳米颗粒是剥脱的。具体地说，原料剥脱或剥落而形成纳米颗粒。原料的平均大小至多约为 50 微米 (50,000 纳米)。

[0026] 纳米颗粒可包含（例如）天然或合成纳米粘土，包括那些从无定形或结构粘土制备的纳米粘土。

[0027] 在一个实施方式中，剥脱的纳米颗粒是纳米粘土。在另一个实施方式中，纳米颗粒是可溶胀纳米粘土或其加合物。可溶胀纳米粘土在层间位置具有弱结合离子，这些离子可水合或可吸收有机溶剂。这些可溶胀纳米粘土通常具有低的阳离子电荷或阴离子电荷，即每晶胞小于约 0.9 单位电荷。

[0028] 如本文所用，“加合物”指油可溶胀纳米粘土，即可在有机、非水溶剂如极性和非极性溶剂中溶胀的纳米粘土。通过将水可溶胀纳米粘土与结合可溶胀纳米粘土的有机材料反应，制备上述纳米粘土。这种结合有机材料的例子包括但不限于具有以下结构的季铵化合物：

[0029] $R_1 R_2 R_3 R_4 N^+ X^-$

[0030] 其中，

[0031] R_1, R_2, R_3 和 R_4 各自独立地选自 H、 C_1-C_{22} 烷基、 C_1-C_{22} 烯基和 C_1-C_{22} 芳烷基，前提是至少一个 R 基团是烷基、烯基或芳烷基；和

[0032] X 是水可溶胀纳米粘土。

[0033] 可溶胀纳米粘土可以是无定形或结构化的,即包括片或层,这些层的组合称为晶格结构。具有晶格结构的合适的纳米粘土的例子包括叶蜡石(二八面体)型,滑石(三八面体)型,或其混合物。合适的结构化可溶胀纳米粘土的类型包括但不限于,蒙脱石纳米粘土、海泡石纳米粘土、沸石纳米粘土、坡缕石纳米粘土或其混合物。

[0034] 无定形可溶胀纳米粘土的例子包括水铝英石和伊毛缟石。

[0035] 在一个实施方式中,纳米颗粒由原料,例如粒径为10-18微米(10000-18000纳米)的Nanomer 1.34TCN(得自Nanocor)制备。在另一个实施方式中,纳米颗粒由粒径为20-25微米的PGV(也得自Nanocor)制备。在另一个实施方式中,使用粒径范围为1-3纳米、剥脱的PGV。在其它实施方式中,使用粒径范围为1-9纳米的Nanomer 1.34TCN和Nanomer 1.30E。

[0036] 软水铝石矾土的平均粒径分布为2-750纳米。

[0037] 层状粘土矿物可用作剥脱的纳米颗粒的原料。适用于本发明的层状粘土矿物包括地质学分类的蒙脱石、高岭土、伊利石、绿泥石、绿坡缕石和混合层粘土。属于这些类型的具具体粘土的典型例子有蒙脱石、高岭土、伊利石、绿泥石、绿坡缕石和混合层粘土。例如,蒙脱石包括蒙脱土、膨润土、叶蜡石、锂蒙脱石、皂石、锌皂石、绿脱石、滑石、贝得石、铬高岭石、硅镁石和蛭石。在一个实施方式中,优选蒙脱土纳米粘土。见美国专利5,869,033,其内容被纳入本文作为参考。高岭土包括高岭石、地开石、珍珠陶土、叶蛇纹石、蠕陶土、埃洛石、indellite和纤维蛇纹石。伊利石包括漂云母、白云母、钠云母、金云母和黑云母。绿泥石包括绿泥间蛭石、叶绿泥石、片硅铝石、铝绿泥石、叶绿泥石和斜绿泥石。绿坡缕石包括海泡石和坡缕石。混合层粘土包括钠板石和蛭石、黑云母。这些层状粘土矿物的变异和同晶型取代物提供独特的应用。

[0038] 层状粘土矿物可以是天然的或合成的。例如,天然或合成的锂蒙脱石、蒙脱土和膨润土可用作纳米颗粒的原料。

[0039] 天然粘土矿物典型地以层状硅酸盐矿物形式存在,较少以无定形矿物形式存在。层状硅酸盐矿物具有排列成二维网络结构的 SiO_4 四面体片。 $2:1$ 型层状硅酸盐矿物是几个到几十个硅酸盐片的层压结构,具有三层结构,其中镁八面体片或铝八面体片夹在两片硅石四面体片之间。

[0040] 一片可膨胀的硅酸盐层具有负电荷,碱金属阳离子和/或碱土金属阳离子的存在可中和负电荷。蒙脱石或可膨胀云母可分散在水中,形成具有触变特性的溶胶。而且,通过与各种阳离子有机或无机化合物反应,可形成蒙脱石型粘土的络合变体。作为这种有机络合物的一个例子,通过阳离子交换,引入亲有机溶媒粘土中的二甲基双十八烷基铵离子(一种季铵离子)。这可工业生产,并用作涂层胶凝剂。

[0041] 本发明可采用合成纳米粘土。通过适当过程控制,合成纳米粘土的生产过程的确产生纳米级的初级颗粒。然而,这些颗粒通常不是以离散颗粒的形式存在,而是由于初级颗粒的固结主要以聚集体形式存在。这些聚集体的直径可达到几千纳米,使得不能达到与纳米级性质有关的所需特征。通过诸如EP-A 637,616所述的研磨,或通过分散在合适的载体介质如水或水/醇及其混合物中,这些颗粒可解聚。

[0042] 制备合适的纳米粘土的合成材料包括层状含水硅酸盐、层状含水硅酸铝、氟代硅酸盐、云母-蒙脱土、碳酸镁铝、硅酸镁锂和氟代硅酸镁锂。硅酸镁锂的适当变体的例子是

羟基部分地被氟取代。锂和镁也可部分地被铝取代。硅酸镁锂可被任何选自镁、铝、锂、铁、铬、锌或其组合的元素同晶型取代。

[0043] 例如, Southern Clay Products, Inc. 以商品名 LAPONITETM 市售的合成锂蒙脱石, 可用作纳米颗粒的原料。市售 LAPONITETM 有许多级别或变体和同晶型替代物。市售锂蒙脱石的例子有 LAPONITE BTM、LAPONITE STM、LAPONITE XLSTM、LAPONITE RDTM、LAPONITE XLGTM 和 LAPONITERDSTM。

[0044] 合成锂蒙脱石不含有任何氟。氟取代羟基的同晶型取代物可产生称为 氟代硅酸锂镁钠的合成粘土, 它也可用作原料。这些氟代硅酸锂镁钠, 以 LAPONITETM 和 LAPONITE STM 市售可含有多达约 10 重量% 的氟离子。本文所述组合物中有用的氟离子含量高达约 10% 或更高。LAPONITE BTM, 一种氟代硅酸锂镁钠, 为平面、圆形、板形, 取决于氟离子含量, 平均粒径约为 25–100 纳米。例如, 在一个非限制性实施方式中, 可使用直径约为 25–40 纳米, 厚度约为 1 纳米的 LAPONITE BTM。另一称作 LAPONITE STM 的变体含有约 6% 的焦磷酸四钠作为添加剂。

[0045] 在一个实施方式中, 采用 Laponite XLSTM 作为纳米颗粒的原料, 银负载其上作为金属。Laponite XLS 是通过八面体镁和锂羟基桥连接的四面体硅酸盐层。这种结构允许通过金属插层或吸附于纳米粘土表面的剥脱和修饰。在插层的情况下, 金属插入纳米粘土的层之间。在表面吸附的情况下, 金属结合于纳米粘土的表面。优选 Laponite XLS, 因为其合成连续且纯净, 不用费什么力即可剥脱而形成纳米颗粒。纳米颗粒的表面覆盖有钠离子, 以平衡许多硅酸根的负电荷。

[0046] 在一些情况下, 剥脱纳米颗粒的长厚比与形成含具有所需特征的复合材料的薄膜有关。分散体的长厚比可充分地被 TEM(透射电镜) 表征。

[0047] 在一个实施方式中, 纳米颗粒的长厚比为 100–250。在另一个实施方式中, 纳米颗粒的长厚比为 200–350。

[0048] 例如, 各个 LAPONITE BTM 颗粒的平均长厚比约为 20–40, 各个 LAPONITE RDTM 颗粒的平均长厚比约为 10–15。分散体中 LAPONITE BTM 基本上为单一粘土颗粒或两个粘土颗粒的块。LAPONITE RDTM 基本上是两个或多个单一粘土颗粒的块。

[0049] 在一些实施方式中, 形成薄膜需要高的长厚比。分散在适当载体介质如水中的剥脱纳米颗粒, 其长厚比也是有关系的。当几个颗粒聚集时, 分散介质中纳米颗粒的长厚比较小。

[0050] 在某些实施方式中, 可需要至少一些单个(非聚集的)血小板形和盘形纳米颗粒, 以使至少一个维度大于或等于约 0.5 纳米, 长厚比大于或等于约 15。血小板形和盘形纳米颗粒比杆形纳米颗粒更需要较大的长厚比。

[0051] 杆形纳米颗粒的长厚比可以小于盘形或血小板形纳米颗粒的长厚比, 同时维持足够的薄膜形成特性。在某些非限制性实施方式中, 可能需要至少一些单个杆形纳米颗粒, 以使至少一个维度大于或等于约 0.5 纳米, 长厚比大于或等于约 3。

[0052] 球形纳米颗粒的长厚比通常小于或等于约 5。本发明实施方式中优选的纳米颗粒具有长厚比小于或等于约 250。在其它非限制性实施方式中, 优选纳米颗粒的长厚比约为 10。

[0053] 根据本发明, 使用一种或多种金属官能化纳米颗粒。具体地说, 通过包括插层、吸

附或离子交换等多种方法中的一种,将金属负载在剥脱的纳米颗粒上。优选地,在纳米颗粒上时,金属保留其特性,例如银的抗微生物特性。本文所用术语“负载”包括完全覆盖纳米颗粒的表面,或可选地,仅覆盖一部分。

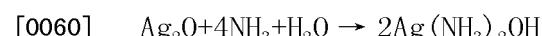
[0054] 在一个实施方式中,金属选自元素周期表的第3-12族、铝和镁。优选地,金属选自银、铜、锌、锰、铂、钯、金、钙、钡、铝、铁及组合。在一个尤其优选的实施方式中,金属是银。

[0055] 可根据通过使用复合材料所需达到的作用选择金属。例如,可基于银已知的抗微生物特性选择银。

[0056] 金属可通过插层作用负载在纳米颗粒上。例如,尤其是银离子可插入层状纳米粘土各层之间,通过定位于“洞”中,尽可能扩大正电荷银离子和硅酸盐结构中各种氧之间有益的相互作用。银离子显示具有抗微生物特性,含插层离子银的锂皂石(Laponite)保留这种特性。其它金属离子,如铜、锌、锰等也可插层。

[0057] 金属可通过离子交换负载在纳米颗粒上。例如,锂皂石血小板形颗粒的表面主要由钠离子组成,钠离子的存在可平衡下层硅酸盐结构中提供的负电荷氧原子。当将正电荷金属离子加入到剥脱的锂皂石溶液中时,一部分表面钠离子被加入的金属离子取代。

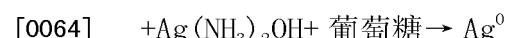
[0058] 金属可通过吸附负载在纳米颗粒上。例如,某些官能化基团如氨基、铵离子和羧基是锂皂石血小板形颗粒的面或边的有力的结合基团。可通过加入这些配基修饰金属离子,使其能够强效结合于锂皂石表面。一个例子的反应顺序如下所示:



[0061] 最终产物 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ 与锂皂石接触,从而使 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ 结合于锂皂石的表面。

[0062] 在本发明的一个实施方式中,在原料的存在下,金属离子还原为金属(0),其中原料剥脱形成纳米颗粒。还原和剥脱可相继发生(任一步骤先发生)或通过使金属与原料/剥脱的纳米颗粒接触而同时发生。因此,金属负载到剥脱的纳米颗粒的表面上。

[0063] 在本发明的一个实施方式中,金属是银,用托伦试剂通过插层作用将银负载到纳米颗粒的表面上。托伦试剂是已知可被醛或酮还原形成银金属(0)的试剂:



[0065] 复合材料可掺入多种系统、材料和组合物中,包括液体、固体、凝胶、涂层组合物、化妆品和药物组合物等。复合材料可掺入结构或生产制品如吸收制品、伤口护理制品、软表面或硬表面中。含复合材料的组合物可以是溶液或干燥物质,可对该组合物进行包衣、施涂、挤压、喷雾,如下进一步所述。这种组合物可在生产、商业、工业、个人或家庭应用中具有最终用途。

[0066] 可采用含复合材料的系统以产生某种所需的优点,例如改善流体吸收性、润湿性、透印性、舒适性、恶臭控制、润滑性、抗炎特性、抗微生物特性、抗真菌特性、表面摩擦修饰、柔韧性、透明性、模量、抗拉强度、彩色增强、粘性、平滑性或凝胶强度。

[0067] 在某些实施方式中,组合物中复合材料的存在不影响组合物的所需特性,例如透明性。例如,与不含复合材料的原始液体材料相比,在液体组合物中加入复合材料不会改变所得组合物的透明性或色彩。而且,由于纳米颗粒具有大的表面积,复合材料也将允许整个制剂负载更高浓度的金属,如在治疗感染中那样。

[0068] 本发明组合物可包含复合材料和适合该组合物应用的任何其它成分。

[0069] 一些本发明组合物可包含：(a) 复合材料，可以是有效量的复合材料；(b) 合适的载体介质；和 (c) 任选的一种或多种辅助成分。辅助成分可以是（例如）表面活性剂或带电功能化分子（显示以下与至少部分复合材料相关的特性：亲水性、疏水性、或同时显示亲水和疏水性），或加入表面活性剂和带电功能分子。

[0070] 或者，组合物中可包含本文所述有效量的复合材料，用于涂覆多种需要治疗的软表面。如本文所述，有效量的复合材料指，赋予软表面所需优点所必需的复合材料的量。本领域技术人员可容易地确定该有效量，取决于多种因素：例如所用的特定复合材料，软表面的性质，需要液体还是干燥（例如颗粒、粉末）组合物等。

[0071] 可通过冲洗、喷雾、浸渍、涂刷、擦拭或其它方法施用组合物，以提供覆盖至少约0.5%的表面，或任何更大表面，包括但不限于：至少约5%、至少约10%、至少约30%、至少约50%、至少约80%、至少约100%的表面的涂层、特别是透明涂层。因此，涂层可以是连续或不连续的。

[0072] 当将涂层组合物喷到表面上时，涂层组合物的粘度应能够通过喷雾装置的喷嘴。该粘度已知，且被纳入本文作为参考。组合物可发生剪切稀化以喷射出。

[0073] 包含复合材料的组合物的合适载体介质包括液体、固体和气体。一种合适的载体介质是水，可以是蒸馏水、去离子水或自来水。水由于其成本低、易获得、安全和相容而有价值。可通过加入酸或碱调节液体、尤其是水的pH。水性载体介质也可容易地施涂于底物，然后干燥。虽然水性载体介质比无水、非水性介质更常见，组合物可以干燥粉末、颗粒或片剂或包封的络合物形式存在。

[0074] 任选地，除水以外或代替水，载体介质可包含低分子量有机溶剂。优选地，溶剂水溶性高，例如乙醇、甲醇、丙醇、异丙醇、乙二醇、丙酮等，及其混合物。溶剂可以任何合适的水平应用。一些非限制性的例子包括占总组合物重量的水平多达约50%，或以上；约0.1% -25%；约2% -15%，约5% -10%。组合物中使用高含量溶剂时要考虑的因素有纳米颗粒的气味、易燃性、分散性以及环境影响。

[0075] 载体介质还可包含薄膜形成剂，其干燥时可形成连续薄膜。薄膜形成剂的例子有：聚乙烯醇、聚氧化乙烯、聚氧化丙烯、丙烯酸乳剂、羟丙基甲基纤维素。

[0076] 含复合材料的组合物中可使用的辅助成分包括聚合物和共聚物，它们具有包含至少一个官能团的区段或基团，用于使复合材料锚定于底物。这些聚合物也可包含至少一个用于给聚合物提供附加特征，如亲水性或疏水性的区段或基团。

[0077] 锚定区段或基团的例子包括：聚胺、季铵化聚胺、氨基、季铵化氨基和相应的氧化胺；两性离子聚合物；聚羧酸酯；聚醚；多羟基聚合物；聚膦酸酯和聚磷酸酯；以及聚合螯合物。

[0078] 亲水性区段或基团的例子包括：乙氧基化或烷氧基化聚胺；聚胺；聚羧酸聚胺；水溶性聚醚；水溶性多羟基化基团或聚合物，包括糖和多糖；水溶性羧酸酯和聚羧酸酯；水溶性阴离子基团如羧酸根、磺酸根、硫酸根、磷酸根、膦酸根及其聚合物；水溶性胺、季铵、氧化胺及其聚合物；水溶性两性离子基团及其聚合物；水溶性酰胺和聚酰胺；以及乙烯基咪唑和乙烯基吡咯烷酮的水溶性聚合物和共聚物。

[0079] 疏水性区段或基团的例子包括：烷基、烯基和芳基，以及聚合脂族或芳族烃；碳氟化合物和含碳氟化合物的聚合物；硅酮；疏水性聚醚如聚（氧化苯乙烯）、聚（环氧丙烷）、

聚(环氧丁烷)、聚(四氢呋喃)和聚(十二烷基缩水甘油醚);以及疏水聚酯如聚己酸内酯和聚(3-羟基羧酸)。

[0080] 可掺入本发明组合物中的亲水表面聚合物的例子包括但不限于:乙氧基化或烷氧基化聚胺;聚羧酸聚胺;聚羧酸酯,包括但不限于聚丙烯酸酯;聚醚;多羟基物质;缩聚磷酸盐和膦酸酯。

[0081] 可掺入本发明组合物中的疏水表面聚合物的例子包括烷基化聚胺,包括但不限于:脂肪烷化剂如十二烷基溴化物、十八烷基溴化物、油基氯化物、十二烷基缩水甘油醚和苄基氯化物或其混合物烷基化的聚乙烯亚胺;和脂肪酰化剂,如十二烷酸甲酯和油酰氯化物酰化的聚乙烯亚胺;硅酮,包括但不限于;具有侧链氨基丙基或氨基乙基氨基丙基的聚二甲基硅氧烷,以及氟化聚合物,包括但不限于:包含全氟化或高氟化烷基的(甲基)丙烯酸酯单体的聚合物。

[0082] 可用作辅助成分的非聚合表面修饰材料包括脂肪胺和季铵化胺,包括:氯化二牛脂二甲基铵;溴化十八烷基三甲基铵;二油胺;和氯化苄基四癸基二甲基铵。组合物中也可包含硅酮基表面活性剂、脂肪两性离子表面活性剂和氧化脂肪胺。

[0083] 表面活性剂也是任选的辅助成分。组合物中表面活性剂特别用作润湿剂以促进分散。

[0084] 合适的表面活性剂选自:阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂、两亲表面活性剂、两性表面活性剂、两性离子表面活性剂及其混合物。合适的非离子、阴离子、阳离子、两性、两性离子和半极性非离子表面活性剂如美国专利 5,707,950 和 5,576,282 所述。非离子表面活性剂的特征是:HLB(亲水-亲脂平衡值)为 5-20,或是 6-15。

[0085] 阴离子和非离子表面活性剂的混合物尤其有用。其它常规有用的表面活性剂在标准文本中列出。

[0086] 另一类有用的辅助成分是硅酮表面活性剂和/或硅酮。它们可单独使用和/或可选地与其它上述表面活性剂联合使用。硅酮表面活性剂的非限制性例子有氧化聚烯烃聚硅氧烷,具有二甲基聚硅氧烷疏水部分和一条或多条亲水聚烯烃侧链。

[0087] 使用时,表面活性剂应与组合物中存在的复合材料、载体介质和其它辅助成分相容。

[0088] 组合物可包含其它辅助成分,包括但不限于:碱源、抗氧化剂、抗静电剂、螯合剂、氨基羧酸酯螯合剂、金属盐、光活化无机金属氧化物、气味控制物质、芳香剂、光活化剂、聚合物、防腐剂、加工助剂、颜料、pH 控制剂、增溶剂、沸石以及它们的混合物。可包含任何所需水平的这些任选成分。

[0089] 包含复合材料的涂层组合物可用于所有类型的软表面上,包括但不限于,机织纤维、无纺纤维、皮革、塑料(例如,牙刷柄、合成膜、纤丝、牙刷毛)及其混合物。这里所感兴趣的软表面可包括任何已知类型的软表面,包括但不限于与一次性吸收制品有关的软表面,所述软表面包括但不限于覆盖物和顶层、吸收芯、转移层、吸收嵌入物和背衬层,所述背衬层包括由透气和不透气膜构成的外层。

[0090] 应理解,在某些实施方式中,该涂层组合物可应用于硬表面,为其提供优点。

[0091] 在某些实施方式中,软表面可包括一根或多根纤维。一根纤维定义为植物、矿物或

合成来源的细毛发样结构。市售纤维的直径从不到约 0.001 毫米（约 0.00004 英寸）到约 0.2 毫米（约 0.008 英寸）以上，它们具有几种不同的形式：短纤维（称为化学短纤维）、连续单纤维（纤丝或单纤丝）、连续纤丝的无捻束（麻）、连续纤丝的扭曲束（纱）。根据其来源、化学结构或两者，可将纤维分类。它们可编成绳和绳索，制成毡（也称为无纺布或无纺织物），机织或针织成纺织品。对于高强度纤维，在复合物中（即两种或多种不同材料构成的产品）可用作增强成分。

[0092] 软表面可包括天然纤维（自然纤维）、人工纤维（合成或人造纤维）或它们的组合。天然纤维的例子包括但不限于：动物纤维如羊毛、丝、毛皮和毛发；植物纤维如纤维素、棉花、亚麻、亚麻布和麻；和某些天然来源的矿物纤维。合成纤维可来源于天然纤维或非天然纤维。来自天然纤维的合成纤维的例子包括但不限于人造丝和莱赛尔 (lyocell)，两者都来源于纤维素，一种天然多糖纤维。来源于非天然纤维的合成纤维可来源于其它天然来源或来源于矿物来源。来源于天然来源的合成纤维的例子包括但不限于多糖如淀粉。来源于矿物来源的纤维的例子包括但不限于聚烯烃纤维（如来源于石油的聚丙烯和聚乙烯纤维）和硅酸盐纤维（如玻璃和石棉）。可能的话，合成纤维一般通过流体处理过程（例如，挤压、拔拉或旋压流体如树脂或溶液）形成。合成纤维也可通过固体处理粉碎过程（例如，机械截断或切割较大的物体如整料、薄膜或织物）形成。

[0093] 一次性吸收制品，如内裤衬垫、卫生巾、阴唇间用品、成人失禁制品、胸垫、鞋垫、绷带和尿布通常由吸收性无纺材料（包括纤维）构成，且是本领域熟知的。这些制品通常具有流体可渗透的面向身体侧和流体不可渗透的面向衣服侧。此外，这些制品可包括吸收芯，用以保留其间的流体。生产制品如一次性吸收制品的吸收芯中加入复合材料，有助于控制恶臭的形成和增加吸收性。

[0094] 复合材料的其它应用包括但不限于牙膏的牙齿磨粉、气味吸收剂和漱口液。复合材料的其它应用包括眼用溶液和制品，如隐形眼镜。

[0095] 本发明的另一个实施方式涉及含复合材料的化妆品和药物组合物。它们可以是乳膏、洗液、凝胶、泡沫、油、软膏或粉末的形式，应用于包括皮肤、头发、指甲和粘膜如阴道或口腔粘膜的组织。这些组合物可配制成保留型产品或冲洗型产品。或者，这些组合物也可以是眼用溶液或软膏形式，直接应用于眼睛。

[0096] 在一个实施方式中，组合物包含抗痤疮剂，如水杨酸或过氧苯甲酰。

[0097] 在另一个实施方式中，组合物是个人润滑剂，分别见于 2002 年 5 月 1 日、2003 年 3 月 17 日和 2003 年 3 月 17 日提交的 USSN 序列号 10/137,509、10/390,511 和 10/389,871 中的描述。这些申请描述了无毒无刺激加温润滑组合物，可用作与皮肤或粘膜接触的个人润滑剂。与水混合时，这些组合物可升高温度或产生热量。这对施用这些组合物的组织具有缓解作用。优选这些组合物无水，优选包含至少一种多元醇。通过将复合材料加入到个人润滑剂中，由于复合材料不会减弱组合物的透明性，所得组合物具有更平滑特征且保持澄清溶液。

[0098] 化妆品和药物组合物可包含多种本领域已知的活性剂，例如皮肤淡化剂、皮肤色素暗化剂、抗痤疮剂、皮脂调节剂、泛油控制剂、抗微生物剂、抗真菌剂、消炎剂、抗霉菌剂、抗寄生虫剂、外用镇痛剂、防晒剂、光保护剂、抗氧化剂、角质软化剂、去污剂、表面活性剂、润湿剂、营养剂、维生素、能量增强剂、抗汗剂、收敛剂、除臭剂、脱发剂、固化剂、抗硬剂以及

用于头发、指甲或皮肤调理的试剂。

[0099] 局部或粘膜应用的制剂是本领域公知的。本领域技术人员在这些制剂中使用的赋形剂如果相容,可与本文所述复合材料联用。

[0100] 本发明组合物施加到表面并任选地在该表面上干燥,任选地根据需要重复施加和干燥步骤。在本文所述方法的一些实施方式中,包括但不限于,当施加一种以上涂层时,无需在施加之间干燥涂层。

[0101] 实施例

[0102] 实施例 1

[0103] 为使金属银沉积到纳米粘土上,用托伦试剂,在锂皂石存在下还原银离子,银离子可通过以下反应被醛或酮还原为银金属:

[0104] $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH} + \text{葡萄糖} \rightarrow \text{Ag}^0$

[0105] 将两滴 10% NaOH 加入到 5 毫升 5% AgNO_3 中形成灰棕色沉淀,制备托伦试剂。然后,通过滴加 2% NH_4OH 溶解该沉淀,得到总的托伦试剂体积 30 毫升。

[0106] 将 600 毫克 Laponite XLS 加入到 50 毫升蒸馏水中,并用磁力搅拌器使之剥脱 20 分钟,制备载银 Laponite XLS 溶液。将 800 毫克葡萄糖加入到该溶液中,继续搅拌 10 分钟以确保葡萄糖完全溶解。将 10 毫升上述制备的托伦试剂加入到该溶液中。继续搅拌 2 小时后,溶液变成金黄色。继续反应得到暗琥珀棕色溶液。10 倍稀释用于粒子大小测定和 TEM 测定制备的样品,以防止颗粒聚集。纳米颗粒的粒子大小决定了表面等离子共振现象导致的溶液颜色。对于银颗粒,黄色表示粒径最小。所得纳米颗粒的粒径分布如图 1 所示。

[0107] 实施例 2

[0108] 用 NaBH_4 使银离子形成银金属:

[0109] $4\text{AgNO}_3 + \text{NaBH}_4 \rightarrow 4\text{Ag}^0$

[0110] 将 32 毫克 AgNO_3 的 5 毫升水溶液滴加到含 500 毫克剥脱的 LaponiteXLS 和 4 毫克 NaBH_4 的溶液中,得到金黄色溶液。确定该具体反应的加入顺序以产生最小粒径。

[0111] 实施例 3

[0112] 用柠檬酸钠还原制备银 - 锂皂石纳米颗粒,虽然该还原方法较难控制。将柠檬酸加入到剥脱的 Laponite XLS 溶液中,然后加入硝酸银。滴加 10% NaOH,直到溶液变成淡黄色,形成柠檬酸的钠盐。在许多情况下,过量的氢氧化钠可导致银粒子从溶液中析出。

[0113] $\text{AgNO}_3 + \text{柠檬酸钠} \rightarrow 4\text{Ag}^0$

[0114] 实施例 4

[0115] 用肼还原制备载银 Laponite XLS 纳米颗粒,过程如下:将 5 克 LaponiteXLS 加入到 995 克去离子水中,搅拌 20 分钟以剥脱 Laponite XLS。将 20 毫克 55% 的水合肼加入到 Laponite XLS 分散体中,继续搅拌该溶液 1 分钟。将 77 毫克 AgNO_3 溶解在去离子水中。将 AgNO_3 溶液滴加入锂皂石 - 肼溶液中,析出含 0.005% 载银 Laponite XLS 的金黄色溶液。

[0116] 实施例 5

[0117] 另一种载银 Laponite XLS 溶液的制备与实施例 1 相类似,但改变组分的加入顺序。在独立的容器中混合葡萄糖和托伦试剂,一旦溶液颜色变成淡灰色,将该混合液加入到剥脱的 Laponite XLS 溶液中。搅拌片刻,溶液变成琥珀黄色。10 倍稀释该溶液,用于粒径测定。所得物质的粒径分布如图 2 所示。

[0118] 实施例 6

[0119] 将 200 毫克 Laponite XLS 加入到 100 毫升水中, 搅拌, 使之剥脱, 以制备样品。测定样品的粒径。结果如图 3 所示。

[0120] 实施例 7

[0121] 50 倍稀释实施例 6 的样品。测定样品的粒径。结果如图 4 所示。

[0122] 实施例 1-7 的结果表明, 稀释 Laponite XLS 水溶液时, 粒径分布改变。平均来说, 载银 Laponite XLS 的粒径比单纯 Laponite XLS 要小, 说明将银加入到溶液中有助于 Laponite XLS 的剥脱过程。

[0123] 实施例 1 的数据显示单一粒径分布, 均值为 4.1 纳米。而实施例 5 显示了双相粒径分布, 均值为 4.1 纳米和 11 纳米。这说明析出两种不同类型的颗粒。可能该溶液含有载银 Laponite XLS 和胶体银, 不含锂皂石芯。

[0124] 实施例 8

[0125] 为证实 Laponite XLS 被银涂覆, 对实施例 1 和 6 进行 TEM(扫描电镜)成像和 EDX(能量分散 X 射线)测定。数据证明, 实施例 1 的复合材料含有载银 Laponite XLS 颗粒, 与胶体银和 Laponite XLS 的混合物不同。元素分析表明存在 Na、Mg、Si 和 Ag(Cu 存在于 TEM 网格中)。数据还揭示, 存在粒径非常小的颗粒(\approx 1 纳米), 确定为未包覆的 Laponite XLS。

[0126] 实施例 9

[0127] 包含载银 Laponite XLS 颗粒的溶液的制备如下。将 4.51 克 LaponiteXLS 加入到 900 毫升去离子水中。将该溶液搅拌 1 小时并标记为溶液 A。将 15 毫克 NaBH₄ 加入到 400 毫升溶液 A 中。该溶液标记为溶液 B。将 124 毫克 AgNO₃ 溶解在 5 毫升去离子水中; 将该溶液逐滴加入到溶液 B 中, 形成 0.02% 载银 Laponite XLS 的琥珀棕色溶液。上述步骤完成后, 制备 0.01%、0.005% 和 0.0025% 的载银 Laponite XLS 溶液。分析这些溶液对生物体金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的杀菌活性, 如下所述。对载银 Laponite XLS 溶液接种细菌, 适当时间后, 用 1.5% Lethen 肉汤中和活性。用 Lethen 琼脂培养样品。细菌对数降低值如下表所示。

[0128]

样品浓度	金黄色葡萄球菌 -5 分钟	金黄色葡萄球菌 -10 分钟	大肠杆菌 -5 分钟	大肠杆菌 -10 分钟
0.0025%	0.8	2.2	3.2	5.3
0.005%	4.8	4.8	5.3	5.3
0.01%	2.2	4.8	5.3	5.3
0.02%	4.8	4.8	5.3	5.3

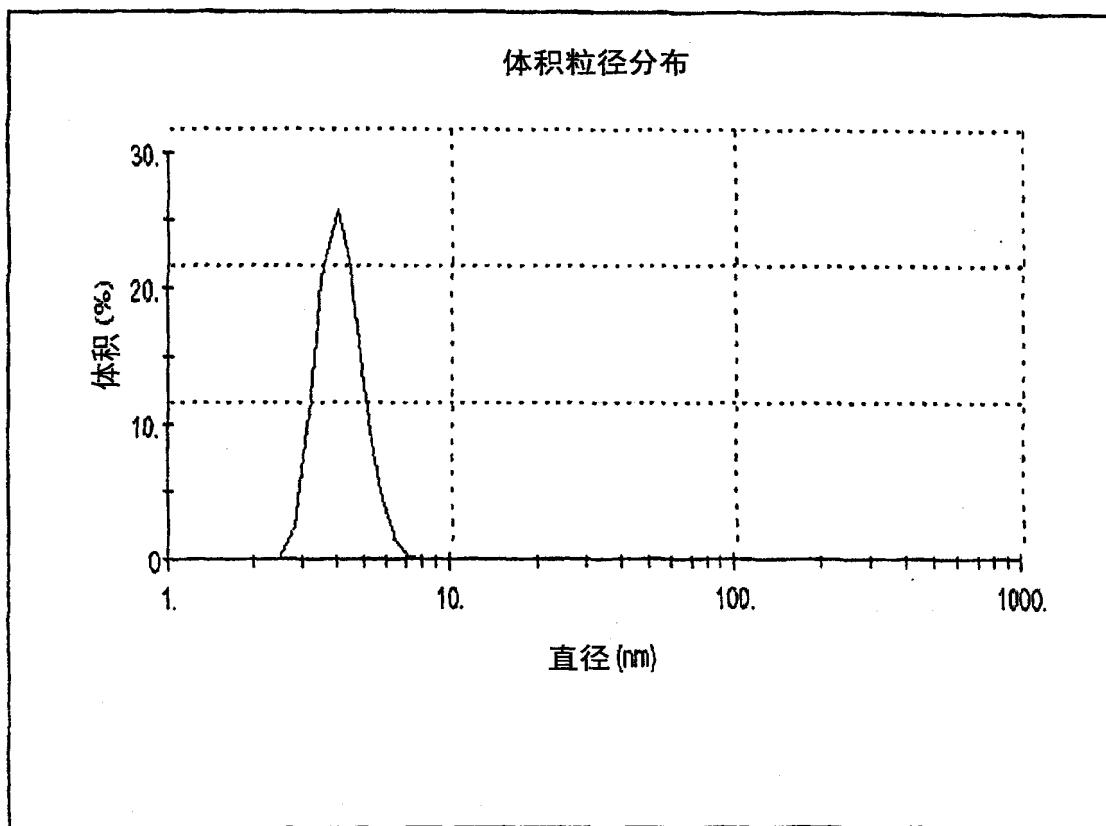


图 1

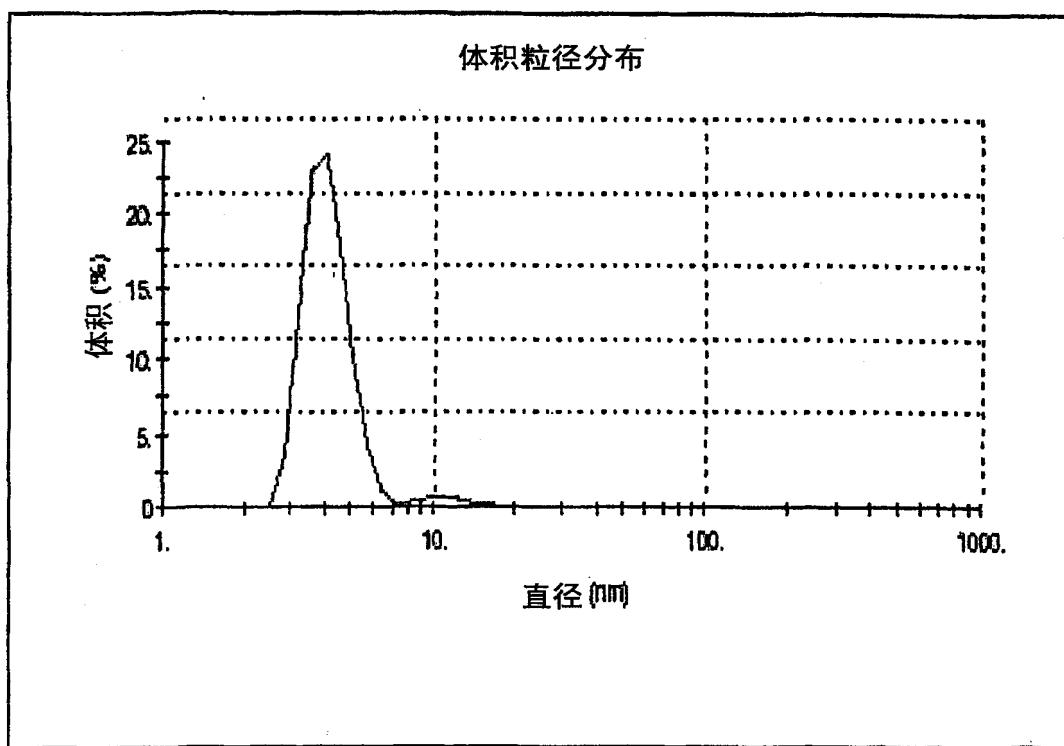


图 2

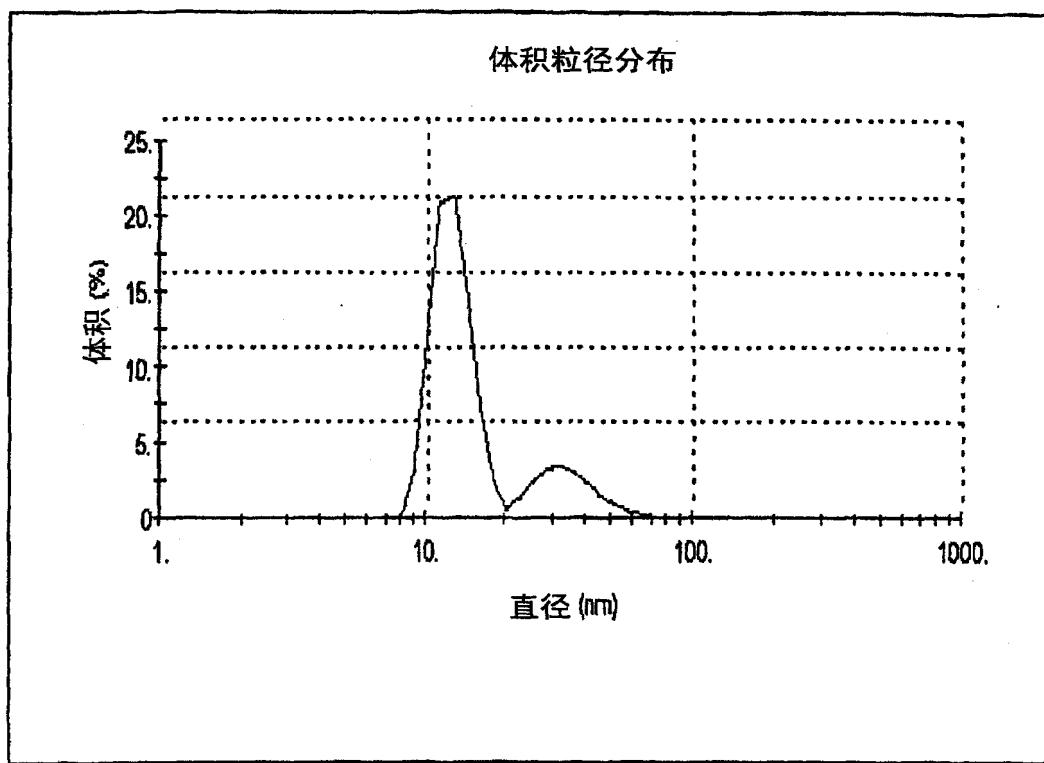


图 3

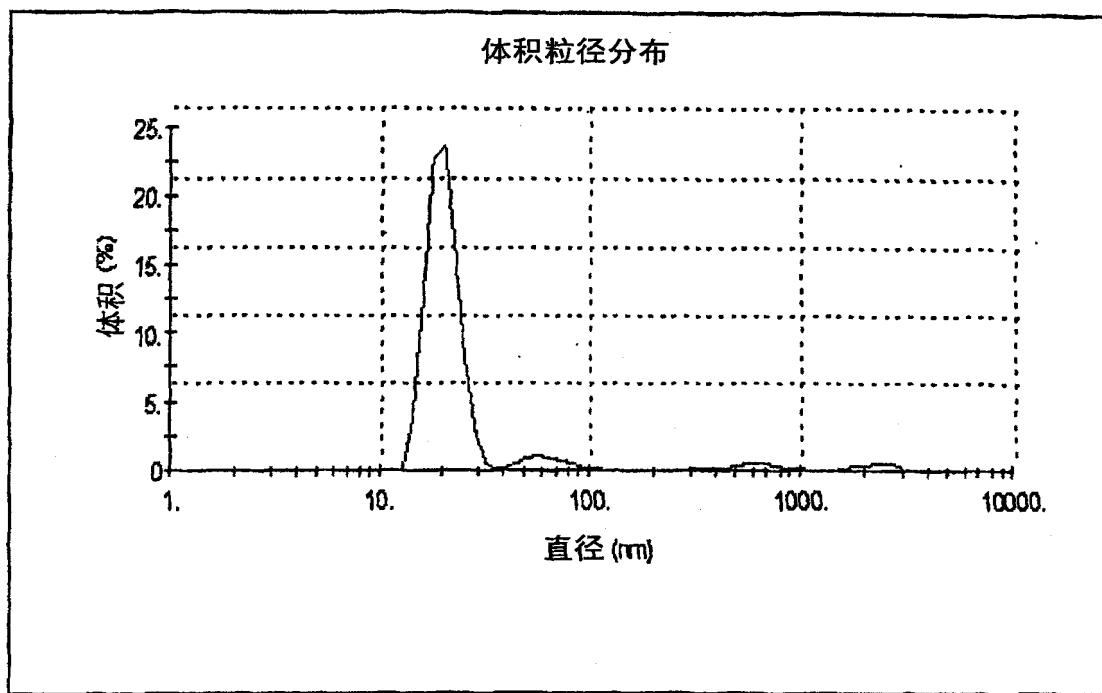


图 4