



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101687943 B

(45) 授权公告日 2012. 04. 18

(21) 申请号 200880022766. 2

代理人 郇春艳 樊卫民

(22) 申请日 2008. 06. 27

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C08F 8/00 (2006. 01)

60/947, 030 2007. 06. 29 US

C08J 3/20 (2006. 01)

C09B 69/10 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

D06P 1/00 (2006. 01)

2009. 12. 29

审查员 王正伟

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/068480 2008. 06. 27

(87) PCT申请的公布数据

W02009/006254 EN 2009. 01. 08

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 何毅 张亦帆

拉里·R·克雷普斯基

斯蒂芬·哈茨霍恩

道格拉斯·E·韦斯

戴安娜·R·沃尔克

马克·W·纳尔森

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

权利要求书 1 页 说明书 13 页

(54) 发明名称

具有悬挂变色指示剂的官能化聚合物

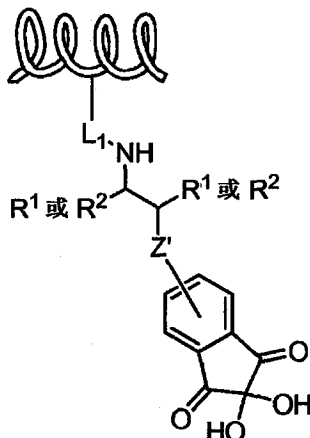
(57) 摘要

本发明公开了一种官能化聚合物,其包括具有一个或多个悬挂反应性官能团的聚合物与具有共反应性官能团的变色指示剂的反应产物。变色指示剂的共反应性官能团能够与聚合物的反应性官能团反应形成共价键。因此,变色指示剂悬挂于聚合物。变色指示剂维持其在存在相关的刺激的情况下产生在视觉上可分辨的变色的能力。

1. 一种官能化聚合物, 包含具有一个或多个悬挂反应基的基础聚合物与具有共反应基的官能化茚三酮变色指示剂的反应产物, 其中所述悬挂反应基共价键合到所述基础聚合物; 所述反应基共价键合到所述共反应基; 并且所述变色指示剂对蛋白质有反应发生颜色变化。

2. 根据权利要求 1 所述的官能化聚合物, 其中所述基础聚合物的所述反应基选自: 氮丙啶基、环氧基、羟基和烯基; 所述变色指示剂的所述共反应基选自能够与所述反应基共价键合的羟基、羧基、脂肪醇基、烯基、丙烯酸酯基、甲基丙烯酸酯基和炔基。

3. 根据权利要求 1 所述的官能化聚合物, 包括:



其中所述基础聚合物包含任意的连接基 L_1 ;

其中 R^1 为 H 或 C1-C4 烷基;

其中 R^2 为 H 或 C1-C4 烷基;

其中 Z' 为所述键合的共反应基, 所述共反应基为共价键合到含有氮丙啶基的聚合物的羧酸。

4. 一种官能化聚合物, 其包括具有一个或多个悬挂反应基的基础聚合物与具有共反应基的茚三酮的反应产物, 在所述反应产物中, 所述悬挂反应基键合到茚三酮的共反应基, 使得所述茚三酮悬挂于所述聚合物, 其中所述反应基选自: 氮丙啶基、羟基、环氧基和烯基; 所述茚三酮的所述共反应基选自能够与所述氮丙啶基共价键合的羟基、羧基、脂肪醇基、烯基、丙烯酸酯基、甲基丙烯酸酯基和炔基。

5. 一种制品, 包括:

包含反应基的成膜或成纤维聚合物;

包含共反应基的官能化茚三酮变色指示剂;

其中所述官能化茚三酮变色指示剂的所述共反应基共价键合到所述聚合物的所述反应基; 并且

所述官能化茚三酮变色指示剂对蛋白质有反应发生颜色变化。

具有悬挂变色指示剂的官能化聚合物

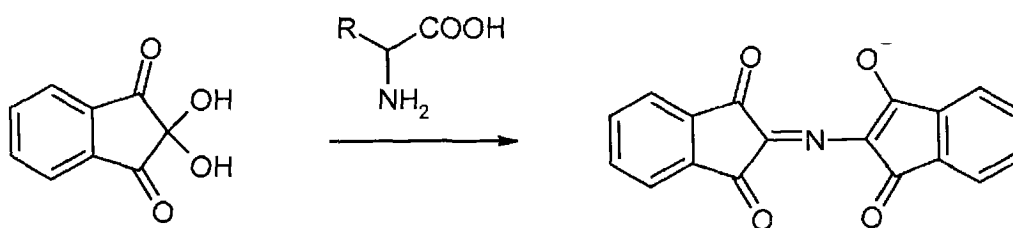
发明领域

[0001] 本发明涉及在刺激存在时发生颜色改变的官能化聚合物。

背景技术

[0002] 针对存在的特定刺激, 变色指示剂用于提供在视觉上可分辨的指示。例如, 茚三酮 (1, 2, 3- 三酮基 - 二氢化茚水合物) 为变色指示剂。茚三酮已被公认为用于检测氨基酸、胺类和氨基糖的试剂。当与胺类物质反应时, 形成被称为罗曼紫 (Ruhemann' s Purple) 的深蓝色或紫色产物。从茚三酮到缀合物罗曼紫的反应如下所示:

[0003]



[0004] 茚三酮

罗曼紫

[0005] 变色指示剂可以直接暴露于含有相关刺激的表面。然而, 在直接暴露于表面的情况下, 已经改变表面上的颜色的变色指示剂可能留在表面上并对表面引起染色损害。

发明内容

[0006] 变色指示剂为会与刺激进行相互作用产生视觉可分辨的颜色变化的一种或多种化合物。变色在普通可见光的条件下可以可见, 或在可见光条件之外可以可见 (例如在紫外线的条件下)。例如, 一些变色指示剂将引起只有在紫外光下可见的荧光。变色指示剂的一个实例为茚三酮。茚三酮在存在蛋白质、氨基酸、胺类、和氨基糖的情况下反应产生颜色变化。

[0007] 将变色指示剂化学键合到聚合物可产生能够在刺激存在时产生变色的聚合物。对于成膜或成纤维的聚合物, 可以形成在刺激存在时产生变色的膜或纤维。然而, 因为变色指示剂是键合到聚合物的, 所以变色指示剂不释放到含有刺激的表面上。因此, 被固定到聚合物构架的官能化变色指示剂仍然保留。

[0008] 本发明公开了一种官能化聚合物, 其包含具有一个或多个悬挂反应性官能团的聚合物与具有共反应性官能团的变色指示剂的反应产物。所述变色指示剂的共反应性官能团能够与聚合物的反应性官能团反应形成共价键。因此, 所述变色指示剂悬挂于所述聚合物。所述变色指示剂维持其在相关刺激存在时产生在视觉上可分辨的变色的能力。在一个实施例中, 所述变色指示剂为官能化茚三酮。在一个实施例中, 所述聚合物的反应性官能团为羟基。在一个实施例中, 所述聚合物的反应性官能团为氮丙啶基。在一个实施例中, 茚三酮的共反应性官能团为羧酸。在一个实施例中, 所述悬挂反应性官能团共价键合到聚合物。在一个实施例中, 所述悬挂反应性官能团在分子水平上缠绕在聚合物内部。

[0009] 在一个实施例中,膜或纤维由带有悬挂变色指示剂的官能化聚合物形成。在一个实施例中,无纺布制品由纤维形成,所述纤维包含具有悬挂变色指示剂的官能化聚合物。

[0010] 在一个实施例中,成膜或成纤维聚合物包含悬挂氮丙啶基。所述悬挂氮丙啶基可以充当与变色指示剂的共反应性官能团键合的反应性官能团。

具体实施方式

[0011] 变色指示剂可以暴露于含有能够使得所述指示剂所带颜色发生改变的相关刺激的表面,以产生变色,并对表面上物质的存在与否给予指示。刺激可以为 pH、蛋白质、胺、糖(包括葡萄糖)、或血红蛋白/肌红蛋白,以与特定变色指示剂发生反应。例如,如果变色指示剂对氨基有反应,则所述变色指示剂会对基于肉的蛋白质有反应。肉中存在蛋白质。肉类食品(例如牛肉)可以携带大肠杆菌(*E. coli*),而鸡可以携带沙门氏菌(*Salmonella*)。因此,对氨基有反应的变色指示剂可指示存在肉或肉残余以及可能存在污染物例如大肠杆菌(*E. coli*)和沙门氏菌(*Salmonella*)。

[0012] 悬挂于聚合物的官能化变色指示剂允许变色指示剂暴露于刺激,并将所述变色指示剂固定在聚合物上。如果聚合物为基底的形式,那么即使在变色指示剂暴露于刺激之后,变色指示剂仍然固定在基底上,并限制或防止将含有刺激的表面染色。

[0013] 变色指示剂的实例包括天然交联剂、荧光、考马斯亮蓝、和茚三酮。茚三酮为在存在蛋白质的情况下可产生变色的变色指示剂的一个实例。因此,通过与肉中存在的蛋白质反应,茚三酮可指示大肠杆菌(*E. coli*)和沙门氏菌的(*Salmonella*)存在。

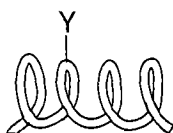
[0014] 本发明公开了官能化聚合物,其包含具有一个或多个悬挂反应性官能团的聚合物与具有共反应性官能团的变色指示剂的反应产物。变色指示剂的共反应性官能团能够与聚合物的反应性官能团反应以形成共价键。因此,变色指示剂悬挂在所述聚合物上。所述变色指示剂维持其在相关刺激存在的情况下产生在视觉上可分辨的变色的能力。特别的,本发明公开了具有悬挂聚合物的反应性聚合物。

[0015] I. 聚合物和反应性官能团

[0016] 所述聚合物包含反应性官能团。特别的,所述聚合物包含悬挂在聚合物上的反应性官能团,因此其可用于与变色指示剂上的共反应性官能团反应。在一个实施例中,所述聚合物包含共价键合到所述聚合物的反应性官能团。在另一个实施例中,所述反应性官能团在分子水平上缠绕在所述聚合物的构架内部。

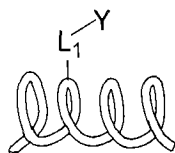
[0017] 如下所示,所述聚合物包含共价键合的反应性官能团 Y。另外,所述聚合物为一般描绘性的,因为除了简单的直链碳链之外聚合物还可以是其他物质。

[0018]



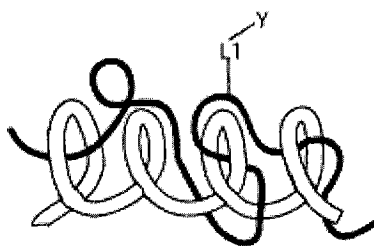
[0019] 可以包含连接基 L_1 , 并且其可设置在所述聚合物和所述官能团 Y 之间。以下示出的为具有连接基 L_1 和官能团 Y 的聚合物。

[0020]



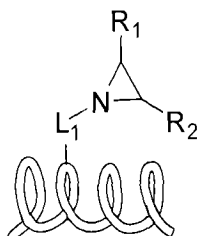
[0021] 如下所示的另一个实施例,其中含有反应性官能团 Y 的组分在分子水平上缠绕在所述聚合物的构架内部。含有反应性官能团的组分本身可以为聚合物,它可以为低聚物或单体。另外示出任选的连接基 L_1 。在该实施例中,反应性官能团 Y 没有共价键合到所述聚合物。然而,所述反应性官能团在分子水平上缠绕在聚合物网络内部,使得其将被视为所述聚合物的一部分、悬挂于所述聚合物、包含在所述聚合物内、键合到所述聚合物、或以其它方式与聚合物化学相关,以用于本公开的目的。

[0022]



[0023] 官能团 Y 为可易于与所述变色指示剂相关联的共反应官能团 Z 反应的任何反应性官能团。在一个实施例中,所述反应性官能团为氮丙啶,因此,所述聚合物为含有氮丙啶的聚合物。氮丙啶为可易于与官能团反应的官能团,例如在没有额外试剂的温和条件下的羧酸基。含有氮丙啶的聚合物描述如下,其中 R_1 和 R_2 为独立的 H 或 C_1 - C_4 烷基, L_1 为氮丙啶基和聚合物骨架之间可选的连接基。同样,聚合物为一般描绘性的,因为除了简单的直链碳链之外聚合物还可以是其他物质。

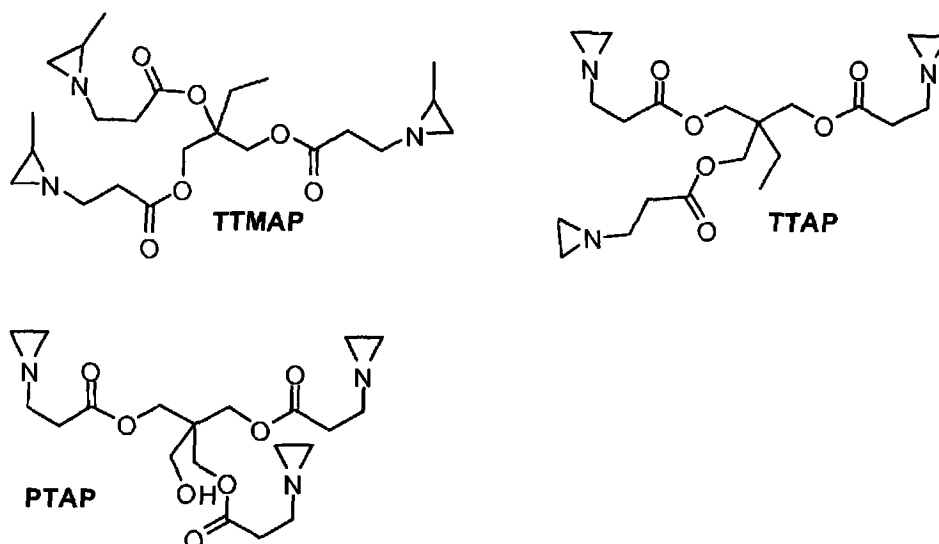
[0024]



[0025] 可使用多种方法来得到含有氮丙啶的聚合物。建立含有氮丙啶的聚合物的一个实例涉及将具有合适亲核物质例如羟基、氨基、羧基的聚合物与包含两个或更多个含氮丙啶官能团的化合物反应。该聚合物可以是原本就具有亲核物质(就像聚酯),或可通过等离子处理或电晕处理修改而含有亲核物质。所述反应将引起氮丙啶官能团中的一个与聚合物的亲核物质键合,以及一个或多个未反应的氮丙啶基悬挂在所述聚合物上。如下文更详细讨论的,未反应的氮丙啶基形成反应基 Y,其随后可与所述变色指示剂上的共反应基 Z 反应。

[0026] 具有两个或更多个氮丙啶基的化合物的实例在下文显示。TTMAP 为三羟甲基丙烷三(3-(2-甲基氮丙啶)丙酸盐),并且可从 AldrichChemical 商购获得;TTAP 为三羟甲基丙烷三(3-氮丙啶丙酸盐),并且可从 Wako Pure Chemical 商购获得;PTAP 为季戊四醇三(3-氮丙啶丙酸盐),并且可从 Wako Pure Chemical 商购获得。

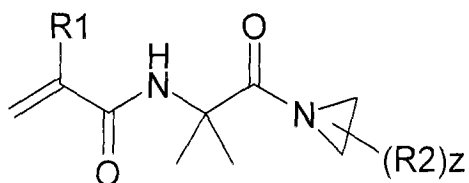
[0027]



[0028] 制备含有氮丙啶的聚合物的另一个实例为使聚合物与含氮丙啶化合物的氮丙啶官能团之外的官能团反应。例如,对于以上示出的 PTAP 而言,羟基官能团可以与具有官能团(例如异氰酸酯)的聚合物反应。

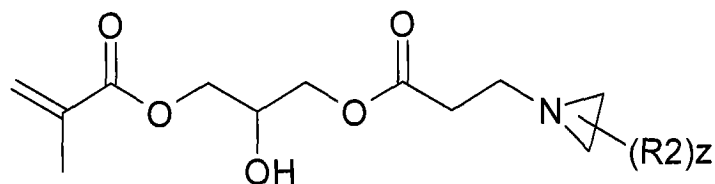
[0029] 制备含有氮丙啶的聚合物的另一个实例为使用电离辐射（例如电子辐射）、紫外线辐射、 γ 射线或其组合来处理具有含氮丙啶的根本可聚合的单体。下面为含有氮丙啶的单体实例，其中 R_1 为 H 或 CH_3 ， R_2 为 H 或 C_1-C_4 烷基，Z 为 0、1、或 2。

[0030]



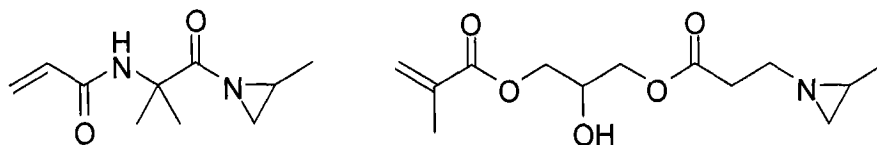
[0031] 下面为含有氮丙啶的单体的另一个实例,其中R₂为H或C₁-C₄烷基,Z为0、1、或2。

[0032]



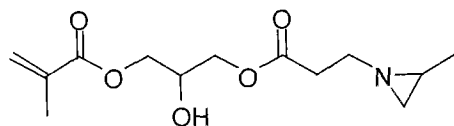
[0033] 含有氮丙啶的单体的具体实例如下所述。这两个单体的合成可见于实例中。

[0034]



[0035] 在另一个实施例中,含有氮丙啶的组分在分子水平上缠绕在聚合物网络内部。在存在聚合物网络(例如聚合物纤维网络)的情况下,在合适的条件下(例如电离辐射或热辐射),含有氮丙啶的单体(例如下面所示)聚合或者与另一种单体共聚合。

[0036]



[0037] 合适的含有氮丙啶的聚合物是成膜聚合物或成纤维聚合物。因此,可使用含氮丙啶的聚合物涂布制品,或纤维可以由含有氮丙啶的聚合物制成。纤维可机织成或针织成制品,或成型为无纺布制品。

[0038] 在另一个实施例中,反应性官能团为羟基官能团。合适的羟基官能化聚合物包括多糖。合适的多糖包括成膜或成纤维多糖,例如人造丝和纤维素。纤维素可来自天然材料例如基于植物的纤维、材料或纸浆,其包括但不限于棉花、亚麻、大麻、竹子、大豆、木材。合适的合成羟基官能化聚合物包括聚(乙烯乙二醇)共聚物(PEVOH)、聚(丙烯酸乙二醇)共聚物(PPVOH)、PVA(聚乙烯醇)、PPA(聚丙烯醇)、以及其他含有游离羟基的共聚物。

[0039] 在另一个实施例中,所述聚合物具有可发生自由基聚合的不饱和官能团,其中所述官能团包括(但不限于)烯基。在一个实施例中,所述不饱和聚合物为成膜聚合物或成纤维聚合物。合适的饱和聚合物包括(但不限于)1,2-聚丁二烯、1,2-聚异戊二烯、KRATON D 聚合物、KRATON FG 聚合物和 KRATON IR 聚合物。

[0040] 在另一个实施例中,所述聚合物包括环氧基团。环氧基易于与亲核试剂反应,如羟基、羧基、氨基。

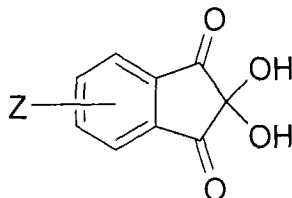
[0041] 在一个实施例中,所述聚合物形成基底。基底为提供支撑结构以用于携带、输送和将变色指示剂暴露于表面的固体支承结构。所述基底可为膜、纸张、纤维、或者机织、针织或无纺布制品,该制品由纤维、泡沫或海绵或者其多种组合制成,只要所述基底包括用于共价键合到变色指示剂的共反应性官能团的反应性官能团。

[0042] II. 变色指示剂和共反应性官能团

[0043] 变色指示剂包括能够与聚合物的反应性官能团 Y 反应并形成共价键(如上所述)的共反应性官能团 Z。变色指示剂可以原本就包含共反应性官能团,或可以官能化成含有共反应性官能团。在任一种情况下,变色指示剂,如与聚合物的反应基团键合的,必须保持产生变色的能力。

[0044] 变色指示剂的一个实例为茚三酮。茚三酮被官能化,以包括能够与聚合物的反应性官能团 Y 形成共价键的共反应性官能团 Z。官能化茚三酮在下文示出。

[0045]

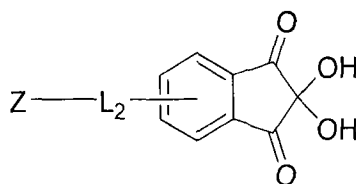


[0046] 合适的共反应性官能团 Z 包括羟基、羧酸或脂肪醇基,所有这些都能与聚合物的羟基反应基或氮丙啶基进行反应。其他合适的共反应性官能团包括烯基、丙烯酸酯基、甲基丙烯酸酯基、炔基,用于与聚合物的烯基、丙烯酸酯基、甲基丙烯酸酯基、炔基反应性官能团进行反应。

[0047] 在一个实施例中,连接基 L_2 位于变色指示剂和共反应性官能团 Z 之间。合适的连接基 L_2 包括(但不限于)芳香族基、脂肪碳链基、和重复的乙二醇。包括连接基 L_2 和共反

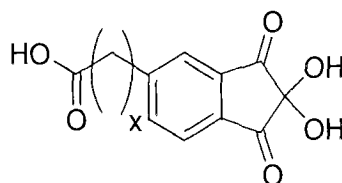
反应性官能团 Z 的官能化茚三酮在下文示出。

[0048]



[0049] 以下示出的为含有羧酸的官能化茚三酮的实施例。在一个实施例中, X 为从 1 到 20。该羧酸被键合到茚三酮分子的苯环。在与聚合物的反应基团键合后,认为长链羧酸可以为获得相邻键合的茚三酮分子提供更多的灵活性,以在存在刺激的情况下进行相互作用并实现更快的反应,以形成罗曼紫缀合物。

[0050]



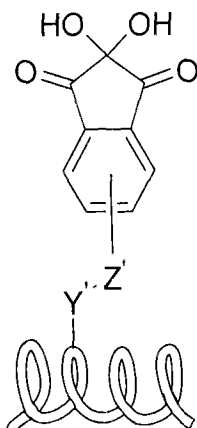
[0051] 缩酮基(茚三酮中的第二个碳)是茚三酮中反应形成罗曼紫缀合物的部分。因此,要保持茚三酮产生变色的能力必须在 C-2 缩酮基位置之外的位置设置用于共价键合到聚合物的反应性官能团的共反应性官能团。因此,共反应基和连接基(如果包括的话)包括在茚三酮的苯环上。设置在茚三酮的该部分不会妨碍茚三酮在存在刺激的情况下产生变色的能力。特别的,共反应基和连接基(如果被包括)被设置在苯环的 5 位或 6 位。

[0052] III. 具有悬挂变色指示剂的官能化聚合物

[0053] 变色指示剂的共反应基 Z 共价键合到官能化聚合物的反应基 Y,以形成具有悬挂变色指示剂的官能化聚合物。在键合后,共反应性官能团 Z 形成作为键合到聚合物的反应基的组成部分的 Z',反应性官能团 Y 形成作为键合到聚合物的反应基的组成部分的 Y'。

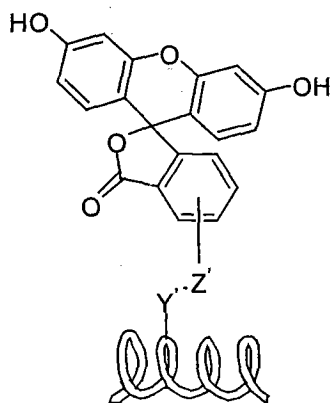
[0054] 以下示出的为其中变色指示剂为茚三酮的实施例。示出的共反应基 Z' 一般设置在苯环上。应理解共反应基 Z 可以设置在苯环的 5 位或 6 位。连接基 L₁(未示出)可以包括在聚合物反应性官能团 Y 之间。连接基 L₂(未示出)可以包括在茚三酮和共反应基 Z 之间。示出的为聚合物链的一般描绘。应理解聚合物可以包括不止一个键合的变色指示剂。应理解多种化合物结构可包含所述聚合物。

[0055]



[0056] 以下示出的为其中变色指示剂为荧光的实施例。示出的共反应基 Z' 一般设置在苯环上。应理解共反应基 Z 可以设置在苯环的 5 位或 6 位。连接基 L_1 (未示出) 可以包括在聚合物反应性官能团 Y 之间。连接基 L_2 (未示出) 可以包括在茚三酮和共反应基 Z 之间。示出的为聚合物链的一般描绘。应理解聚合物可以包括不止一个键合的变色指示剂。应理解多种化学结构可包含所述聚合物。

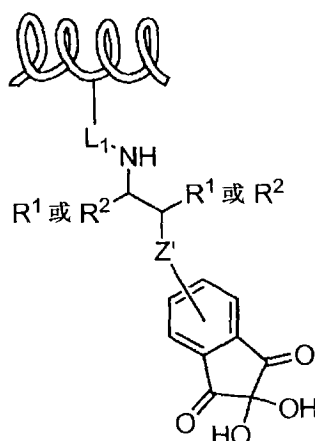
[0057]



[0058] 在反应基 Y 和共反应基 Z 之间共价键合后, 变色指示剂维持其在存在刺激的情况下产生变色的能力。共反应性官能团不应该阻碍变色指示剂在存在刺激的情况下产生变色的能力。

[0059] 下面示出茚三酮官能化聚合物的一个实施例, 其中共反应基 Z 在被键合到聚合物的反应性官能团时记为 Z' 。在该实施例中, 反应性官能团为氮丙啶基, 但作为键合到共反应性官能团的氮丙啶示出。 R_1 和 R_2 为独立的 H 或 C_1-C_4 烷基。示出的任选连接基 L_1 设置在聚合物骨架和氮丙啶之间。虽然没有示出, 但连接基 L_2 可以包括在键合的共反应性官能团 Z' 和茚三酮分子之间。示出的共反应性键合的官能团 Z' 一般设置在苯环上。应理解共反应性键合的官能团 Z' 可以设置在苯环的 5 位或 6 位。如上所述, 示出的为聚合物的一般描绘。

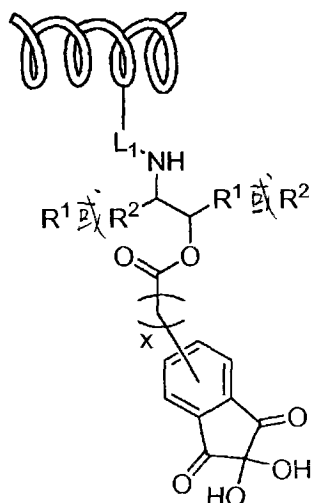
[0060]



[0061] 以下示出茚三酮官能化聚合物的实施例, 其中共反应基为共价键合到含有氮丙啶基的聚合物的羧酸。 R_1 和 R_2 为独立的 H 或 C_1-C_4 烷基。显示出任选连接基 L_1 设置在聚合物骨架和键合的氮丙啶之间。在一个实施例中, x 为 1 到 20。显示出共反应性键合的羧酸一般设置在苯环上。应理解共反应性羧酸基可以设置在苯环的 5 位或 6 位。如上所述, 据信

长链羧酸可以为获得相邻键合的茚三酮分子提供更多的灵活性, 以与刺激相互作用并实现与刺激更快的反应, 从而形成罗曼紫缀合物。如上所述, 显示出聚合物的一般描绘。

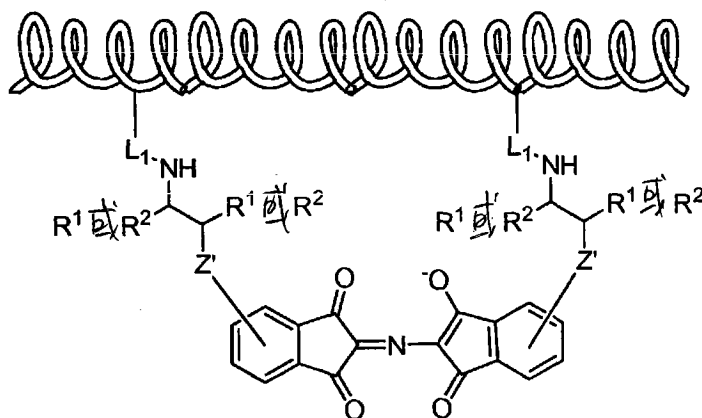
[0062]



[0063] 应理解并非聚合物的所有反应基(羟基、烯基、氮丙啶、环氧基)都可以与共反应性官能团反应, 并且可以有剩余未反应的反应基。

[0064] 在存在刺激(蛋白质、胺、氨基酸等)的情况下, 茚三酮官能化聚合物能够发生缀合反应, 形成罗曼紫。在存在刺激的情况下, 发生可见变色。罗曼紫产生变色, 而剩下的化学键合到聚合物。以下示出的为来自含氮丙啶聚合物的相邻的悬挂茚三酮分子以及任选的已经发生缀合形成罗曼紫的连接基 L_1 。 R_1 和 R_2 为独立的 H 或 C_1 - C_4 烷基。虽然没有示出, 但连接基 L_2 可以包括在键合的共反应性官能团 Z' 和茚三酮分子之间。应理解可能不是直接相邻的悬挂茚三酮分子在存在刺激的情况下缀合产生变色。

[0065]



[0066] IV. 反应性制品

[0067] 对于形成基底的聚合物(例如成膜聚合物或成纤维聚合物), 共价键合到聚合物基底的反应基团的变色指示剂的共反应基团制成反应性制品。对于这样的反应性制品, 聚合物的反应基团和变色指示剂的共反应基团之间的共价键、以及反应基团和聚合物之间的键或缠绕将变色指示剂牢固地固定到基底。换句话讲, 在暴露于刺激和实现变色后, 变色指示剂仍然固定于基底的聚合物上, 并且不从基底的聚合物上释放下来而导致含有刺激的表面上染色。

[0068] 反应性制品可以为膜、纸张、泡沫、海绵、或机织、针织或无纺布制品或能够被制成机织、针织、或无纺布制品的纤维。在一个实施例中,具有悬挂变色指示剂的官能化聚合物被加工成纤维,然后纤维可用于制备反应性制品,例如机织、针织或无纺布织物。提交于 2007 年 6 月 29 日标题为“An Indicating Fiber(指示纤维)”的美国专利申请 60/966,560(该专利的公开内容以引用的方式并入本文)公开了用于制备可以适用于将茚三酮官能化聚合物加工成纤维的多种加工技术。

[0069] 反应性制品可以为单层结构或多层结构,其中一个、一些、或所有层含有具有悬挂变色指示剂的官能化聚合物。没有必要所有层都包含具有悬挂变色指示剂的官能化聚合物。此外,在单层内,并非基底的所有组成部分都需要包括反应基。例如,如果含有羟基或氮丙啶的纤维用于制备无纺布制品,其他纤维(例如类似聚丙烯纤维的热塑性纤维)可以与含有羟基的纤维相互混合。不含有具有悬挂变色指示剂的官能化聚合物的额外的层可以包括膜、纸张、泡沫、海绵、机织、针织、或无纺布材料。额外的层可以为吸收剂层、研磨剂层、擦洗层和/或加强层。不止一种变色指示剂可以悬挂于单个聚合物或单个反应性制品,使得暴露于不同的刺激时可以获得不同的颜色响应。

[0070] 一种合适的基底为由多种纤维制成的无纺布。纤维固有地包含反应基或被改性以包含反应基。该纤维可以通过已知的技术进行处理以形成无纺布料片。该料片可以包括树脂、粘合剂、研磨剂粒子、表面活性剂、油,只要键合的变色指示剂(包括共反应性官能团)可以共价键合到聚合物的反应性官能团并在暴露于刺激时产生变色。在一个实施例中,无纺布可以为用于擦洗的硬质和刚性无纺布,并可以包括研磨剂。在另一个实施例中,无纺布为柔性和适于悬垂的无纺布,并用于擦拭。

[0071] 在一些实施例中,基底可以是采用肥皂、表面活性剂、香水、抗菌剂、防霉剂、抗微生物剂、或消毒剂进行干式或湿式填充的。在润湿状态下,基底可以采用水溶液、醇类、洗涤剂、表面活性剂、抗菌剂、防霉剂、抗微生物剂、或消毒剂、或其组合进行饱和处理。消毒剂可以特别适用于结合到拟用于清洗目的的基底中。常见表面消毒剂包括抗微生物剂,例如醇类、双胍类、阳离子表面活性剂以及卤素或含有卤素的化合物。合适的醇类包括水中 70% 的乙醇和异丙醇(IPA) [IPA/H₂O₂ (70/30), EtOH/H₂O (70/30)]。合适的双胍类(氯己定)包括聚环己烷双胍、对氯苯双胍、和 4-氯二苯甲基双胍。市售的双胍类有得自 Wyeth(Fort Dodge, IA) 的 Nolvasan[®] 和得自 DVM Pharmaceuticals(USA) 的 ChlorhexiDerm[®] Disinfectant(消毒剂)。阳离子表面活性剂(季铵化合物, Quats) 的实例包括可得自 Hess & Clark(Randolph, WI) 的 Parvosol[®]、可得自 Pfizer(New York, NY) 的 Roccal-D[®] Plus、可得自 Brulin & Company Inc. (Indianapolis, IN) 的 Unicide[™] 256 和烷基苄基二甲基氯化铵。通常的卤素或含有卤素的化合物为基于氯或碘的。

[0072] 无论在干式或湿式加载的基底中,添加剂都不应当不利地影响官能化聚合物的化学稳定性或影响在存在刺激的情况下其提供变色的能力。该添加剂不应当妨碍变色的能力,包括共反应性官能团,以共价键合到官能化聚合物。

[0073] 反应性制品可以用于多种需要指示出物质存在的可见检测的领域中。这种应用包括过滤、医疗测试或诊断测试、或清洗。

[0074] 具有悬挂变色指示剂的官能化聚合物在存在刺激的情况下发生化学反应产生视觉变色。如上所述,刺激将与特定的污染物相关联。例如,茚三酮在存在肉基蛋白质的情况

下发生反应。肉产品（例如牛肉）可以携带大肠杆菌，而鸡可以携带沙门氏菌。因此，从茚三酮官能化聚合物产生的变色可以表明存在肉，以及存在污染（例如大肠杆菌和沙门氏菌）。

[0075] 要使用反应性制品，使反应性制品在表面的上方通过。如果所述表面不含能够带来变色的刺激，则没有显而易见的视觉变色。然后，用户知道表面基本上不含刺激。刺激与特定的污染物相关联。因此，用户知道表面基本上不含有有关污染物。

[0076] 如果表面包括能够使变色指示剂带来变色的刺激，则将出现视觉变色。用户知道表面包括刺激和相关的污染物。

[0077] 在凡是反应性制品还包括消毒剂的实施例中，为检测变色而在整个表面上进行的擦拭还会递送消毒剂的一部分。因此，看到变色时，消毒剂中的一些将对表面上的刺激起作用。用户可以采用新制品再次擦拭表面，以确定是否刺激已被移除。

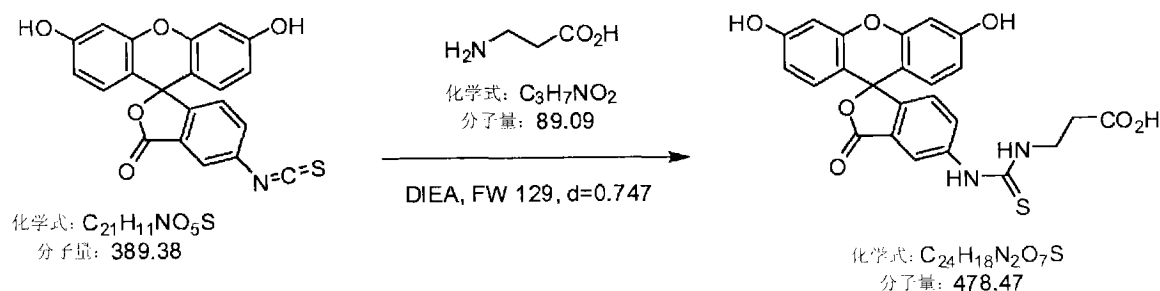
[0078] 虽然本文显示和描述了本发明的一些具体实施例，但应当理解，这些实施例仅仅是示例性地展示了应用本发明原理时可设计的许多可能的具体结构。本领域技术人员可根据这些原理在不脱离本发明精神和范围的前提下设计出许多不同的其他结构。因此，本发明的范围不应限于本专利申请所述的结构，而只应受权利要求中的文字所述的结构和其等同结构的限制。

[0079] 实例

[0080] 荧光素官能化聚合物

[0081] 异硫氰酸荧光素可与 β -丙氨酸反应形成烷基羧酸，烷基羧酸可固定到氮丙啶处理过的无纺布上。将得自 Aldrich Chemical 的 111 毫克的荧光素 (285 毫摩尔) 溶解在 2 毫升的无胺 DMF (二甲基甲酰胺) 中。将得自 Aldrich Chemical 的 25 毫克的 β -丙氨酸 (280 毫摩尔) 添加到溶液，然后添加 DIEA (50 微升) 将溶液避光保存在棕色小瓶中。将反应体系搅拌 15 小时，通过 HPLC 进行分析。

[0082]



[0083] 使用以下实例 4 中所述的电子束工序，采用甲基氮丙啶甲基丙烯酸酯（单体 5，以下所述），对含有纸浆、双组分纤维、和乳胶（VIZORB-3026，得自 Buckeye）的无纺布进行电子束处理。将电子束处理过的无纺布浸入（上述的）官能化荧光素溶液中 10 分钟。将无纺布纤维从溶液中取出，并用水和乙醇洗净充分清洗，然后干燥。在紫外光下无纺布料片发出荧光。

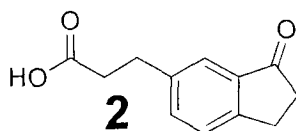
[0084] 合成官能化茚三酮

[0085] 3-(3-茚酮-5-基)丙酸的合成（茚三酮 2）

[0086] 将细碎的对-苯二丙酸 (4.44 克, 20.0 毫摩尔，得自 Aldrich Chemical (Milwaukee, WI)，目录号 183768) 与无水氯化铝 (13.3 克, 100 毫摩尔) 和氯化钠

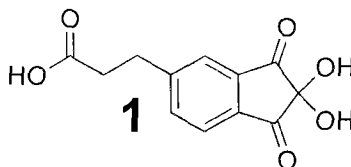
(1.15 克, 20.0 毫摩尔) 混合。将所得的混合物添加到预热过的烧瓶 (180℃), 并在玻璃棒偶尔搅拌的情况下反应 7 分钟。添加另一个批料的氯化铝 (13.3 克, 100 毫摩尔) 和氯化钠 (1.17 克, 20.0 毫摩尔), 并在额外搅拌 8 分钟的情况下进行反应。烧瓶被冷却到室温之后, 将混合物添加到 500 克的冰和水 (200 毫升) 中, 并将浓盐酸 (20 毫升) 添加到溶液中。使用二氯甲烷从水溶液 (3×200 毫升) 中萃取所述产物, 并使用饱和碳酸氢钠 (2×125 毫升) 清洗合并的有机层。使用 1M HCl 酸化合并的碱性清洗液, 得到黄色沉淀。通过过滤收集固体并将其在真空下干燥, 得到茛三酮 2 (如下所示) 的黄色固体 (2.48 克, 60%)。

[0087]

[0088] 3-(2,2-二羟基-1,3-茛三酮-5-基)丙酸的合成 (茛三酮 1)

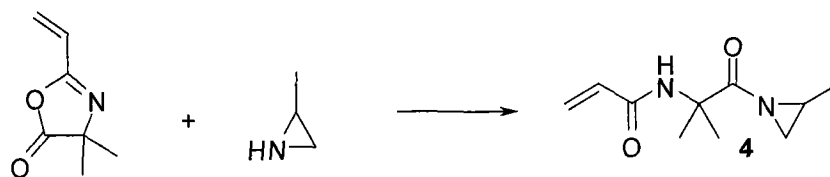
[0089] 将二氧化硒 (2.77 克, 25.0 毫摩尔, 得自 Aldrich Chemical, 目录号 325473) 和茛三酮 2 (2.04 克, 10.0 毫摩尔) 的混合物在冰醋酸 (25 毫升) 中溶解, 并回流 36 个小时。趁热用硅藻土过滤该反应体系, 除去黑色沉淀。使用冰醋酸 (5 毫升) 冲洗沉淀物, 并将滤液合并。用水 (100 毫升) 稀释滤液。使用乙酸乙酯 (5×100 毫升) 萃取水性溶剂。将有机层合并, 并在真空下移除溶剂得到油。通过在水 (500 毫克, 20%) 中再结晶获得纯品茛三酮 1 (如下所示)。

[0090]

[0091] 含氮丙啶单体的合成

[0092] N-[1,1-二甲基-2-(2-甲基-氮丙啶-1-基)-2-氧代-乙基]丙烯酰胺 (4) 的合成

[0093]



[0094] 迅速地搅拌中的乙烯基二甲基二氢唑酮 (13.9 克, 0.10 摩尔, 得自 TCI Chemical, 目录号 D2123) 的 50 毫升 30/70 (体积 / 体积) 的乙酸乙酯和己烷混合物溶液中逐滴添加 2-甲基氮丙啶 (7.6 克, 约 0.12 摩尔, 90% 纯度, 得自 Aldrich, 目录号 294160)。将反应混合物搅拌过夜, 出现白色固体。滤出固体, 使用 50 毫升己烷洗涤并将其干燥, 得到所需的产物 (17.4 克)。通过核磁共振和红外光谱分析证实产品的结构。

[0095] 2-异丁烯酸 2-羟基-3-[3-(2-甲基氮丙啶-1-基)丙酰氧基]丙基酯 (5) 的合成

[0096]



[0097] 向 250 毫升圆底烧瓶添加 3-(丙烯酰氧基)-2- 甲基丙烯酸羟丙酯 (32.1 克, 0.15 摩尔, 得自 Aldrich, 目录号 454982) 和 2- 甲基氮丙啶 (10.8 克, 约 0.17 摩尔, 90% 纯度, 得自 Aldrich)。将反应瓶在冰浴中简单地冷却, 然后使其在室温下静置过夜。在减压条件下除去过量的 2- 甲基氮丙啶, 留下所需产物 (40.4 克) 的无色液体。通过核磁共振和红外光谱分析证实产品的结构。

[0098] 含有悬挂变色指示剂的聚合物的制备

[0099] 实例 1. 使用具有多个氮丙啶基的化合物处理聚合物。

[0100] 将含有纸浆、双组分纤维、和乳胶 (VIZORB-3026, 得自 Buckeye) 的无纺布浸入 TTAP (三羟甲基丙烷三 (3- 氮杂环丙烷丙酸盐), 得自 Wako Pure Chemical) 的甲醇 (0.1M) 溶液中 1 小时。然后将无纺布风干 10-15 分钟, 然后将其浸入茚三酮化合物 1 (上述) 的甲醇 (0.1M) 溶液中 1 小时。将处理过的无纺布风干 10-15 分钟, 并将其在甲醇中洗净并风干。

[0101] 实例 2. 使用具有多个氮丙啶基的化合物处理聚合物。

[0102] 将无纺布梳理成网的聚酯料片 (SF-110, 得自 Rogers Corp.) 浸入季戊四醇三 (3- 氮杂环丙烷丙酸盐) (得自 Wako Pure Chemical) 的四氢呋喃 (0.1M) 溶液中。然后将无纺布浸入茚三酮化合物 1 (上述) 的四氢呋喃 (0.1M) 溶液中, 并将其干燥。

[0103] 实例 3. 使用具有多个氮丙啶基的化合物处理聚合物。

[0104] 将无纺布梳理成网的粉末聚酯料片 (B9260, 得自 HDK) 浸入季戊四醇三 (3- 氮杂环丙烷丙酸盐) (得自 Wako Pure Chemical) 的四氢呋喃 (0.1M) 溶液中。然后将无纺布浸入茚三酮化合物 1 (上述) 的四氢呋喃 (0.1M) 溶液中, 并将其干燥。

[0105] 实例 4. 使用含有氮丙啶的根本可聚合的单体 5 在电子束辐射条件下进行聚合物的处理。

[0106] 使用得自 Energy Sciences, Inc. (Wilmington, MA) 的 Model CB-300 电子束系统进行电子束辐照。将无纺布样本设置在两片较大尺寸的 4 密耳厚的聚 (对苯二甲酸乙二醇酯) 膜 (PET) 之间, 并将其在一端处用带子束缚在一起。然后将此夹层打开, 并使用甲基氮丙啶甲基丙烯酸酯的溶液将样本湿润, 并将夹层重新闭合。通过在夹层表面的上方轻轻施加胶辊, 将残存的气泡移除, 并将过量的液体挤出。将夹层用带子束缚到聚对苯二甲酸乙二醇酯的移动料片上, 并通过电子束处理器以 20fpm 的速度和 300keV 的电压将其传送, 其中向阴极施加足够的电子束电流, 以递送目标剂量。根据国家标准实验室 (RISO, Denmark) 的规定, 采用薄膜剂量计校准电子束。在某些情况下, 要在电子束下降低总体剂量率并增加停留时间, 通过多次穿过电子束来使剂量分馏, 以模拟更具有电子束特征性的较长暴露时间, 使阴极在料片方向 (即 BroadBeam (宽束) 等) 扩展。目标剂量为 40kGy。

[0107] 使用甲基氮丙啶甲基丙烯酸 (上述引用为单体 5) (甲醇中 0.1M) 处理无纺布 (VIZORB 3036, 得自 Buckeye)。然后使用异丙醇 (100 毫升 × 3) 将无纺布洗净并风干。然后将干燥的无纺布浸入甲醇 (0.1M) 中的茚三酮化合物 1 (上述) 的溶液中 1 小时。将处理过的无纺布风干 10-15 分钟, 并将其在甲醇中洗净并风干。

[0108] 实例 5. 通过酯化作用将茚三酮键合到人造丝基底

[0109] 将茚三酮 1 (1 克, 4 毫摩尔) 溶解在含有二异丙基乙胺 (1.4 毫升, 8 毫摩尔) 和二环己基碳二亚胺 (0.82 克, 4 毫摩尔) 的 N, N-二甲基甲酰胺 (2 毫升) 中。将所得的溶液添加到人造丝纤维素 (0.72 克)。将该反应体系搅拌 4 小时, 并使用 N, N-二甲基甲酰胺 (3×10 毫升) 清洗人造丝, 并将其在真空下干燥。

[0110] 比较例。在没有官能化变色指示剂的情况下, 使用具有多个氮丙啶基的化合物处理聚合物。

[0111] Non 将无纺布梳理成网的粉末聚酯料片 (B9260, 得自 HDK) 浸入四氢呋喃 (0.1M) 中的季戊四醇三 (3-氮杂环丙烷丙酸盐) 溶液中。然后将无纺布浸入四氢呋喃 (0.1M) 中的茚三酮的溶液中, 并将其干燥。

[0112] 变色测定法

[0113] 向干燥的、处理过的无纺布料片添加 50 微升 10% 的 (重量 / 重量) 牛血清白蛋白水溶液 (Pierce Biotechnology, Inc (Rockford, Illinois)。测量在视觉上可分辨的变色时间。

[0114] 变色指示剂固定检测法

[0115] 在变色充分发生后 (如变色测定法中所述), 将无纺布浸入水或甲醇溶液中 24 小时。24 小时之后, 将无纺布从溶液中移除。进行目测以评价存在于水或甲醇中的任何变色。

[0116]

实例	变色测定 (时间)	变色指示剂固定检测
实例 1	全变色小于 5 分钟	水溶液中剩下的最小色转移
实例 2	全变色超过 12 小时	甲醇溶液中剩下的最小色转移
实例 3	全变色 1 小时	甲醇溶液中剩下的最小色转移
实例 4	全变色小于 5 分钟	水溶液中剩下的最小色转移
实例 5	未发生明显的变色	N/A
比较例	1 小时之后变色	浸入之后迅速向甲醇溶液进行色转移