



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106256838 B

(45)授权公告日 2019.08.30

(21)申请号 201610244802.6

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2016.04.19

*C08F 212/08*(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

*C08F 220/18*(2006.01)

申请公布号 CN 106256838 A

*C08F 220/06*(2006.01)

(43)申请公布日 2016.12.28

*C08F 222/14*(2006.01)

(30)优先权数据

*C08F 220/14*(2006.01)

14/706027 2015.05.07 US

*G03G 9/087*(2006.01)

(73)专利权人 施乐公司

(56)对比文件

地址 美国康涅狄格州

CN 102675965 A,2012.09.19,

(72)发明人 V·M·法鲁希亚 W·池

US 2012202148 A1,2012.08.09,

S·J·加德纳

CN 104474552 A,2015.04.01,

审查员 范燕迪

(74)专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限

公司 11285

代理人 苏萌 钟守期

权利要求书2页 说明书15页

(54)发明名称

金属离聚物聚合物

(57)摘要

本发明描述了离聚物复合树脂和核/壳纳米颗粒。所述离聚物树脂含金属离子。所述金属可在核、壳或二者中。

1. 一种复合纳米颗粒,所述复合纳米颗粒包含:  
核,所述核包含选自苯乙烯/丙烯酸酯聚合物核树脂、聚(苯乙烯-甲基丙烯酸烷基酯)、聚(苯乙烯-甲基丙烯酸烷基酯-丙烯酸)以及它们的组合的聚合物,任选地包含金属;和  
壳,所述壳包含金属离子离聚物树脂,其中所述金属离子离聚物树脂包括苯乙烯/丙烯酸酯聚合物,该苯乙烯/丙烯酸酯聚合物包含经由聚合引入苯乙烯/丙烯酸酯聚合物中的丙烯酸银单体、甲基丙烯酸银单体或其组合的银复合单体。
2. 根据权利要求1所述的复合纳米颗粒,其中所述苯乙烯/丙烯酸酯核树脂包括一种或多种选自苯乙烯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丁二烯、异戊二烯、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯腈及其组合的共聚单体。
3. 根据权利要求1所述的复合纳米颗粒,其中所述聚合物包含选自以下的物质:聚(苯乙烯-丙烯酸烷基酯)、聚(苯乙烯-甲基丙烯酸烷基酯)、聚(苯乙烯-丙烯酸烷基酯-丙烯酸)、聚(苯乙烯-甲基丙烯酸烷基酯-丙烯酸)、聚(苯乙烯-丙烯酸烷基酯-丙烯腈-丙烯酸)以及它们的组合。
4. 根据权利要求1所述的复合纳米颗粒,其中所述聚合物包含选自以下的物质:聚(苯乙烯-丙烯酸丙酯)、聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯)、聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯-丙烯酸)、聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸)、聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯-丙烯腈)、聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯-丙烯腈-丙烯酸)、聚(苯乙烯-甲基丙烯酸丁酯)、聚(苯乙烯-甲基丙烯酸丁酯-丙烯酸)以及它们的组合。
5. 根据权利要求1所述的复合纳米颗粒,其中所述壳金属离子离聚物树脂包含银复合单体,并且其中所述银复合单体以所述壳金属离子离聚物树脂的全部单体的0.01重量%至10重量%存在于所述壳金属离子离聚物树脂中。
6. 根据权利要求1所述的复合纳米颗粒,其中所述壳金属离子离聚物树脂包含选自甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、二丙烯酸酯、甲基丙烯酸环己酯、苯乙烯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯或其组合的共聚单体。
7. 根据权利要求1所述的复合纳米颗粒,其中所述复合纳米颗粒的直径 $D_{50}$ 为10至200nm。
8. 根据权利要求1所述的复合纳米颗粒,其中所述核树脂包含选自丙烯酸银单体、甲基丙烯酸银单体或其组合的银复合单体。
9. 一种胶乳,所述胶乳包含根据权利要求1所述的复合纳米颗粒。
10. 根据权利要求9所述的胶乳,其中所述核树脂包含金属。
11. 根据权利要求9所述的胶乳,所述苯乙烯/丙烯酸酯核树脂包括一种或多种选自苯乙烯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丁二烯、异戊二烯、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯腈及其组合的共聚单体。
12. 根据权利要求9所述的胶乳,其中所述聚合物包含选自以下的物质:聚(苯乙烯-丙烯酸烷基酯)、聚(苯乙烯-甲基丙烯酸烷基酯)、聚(苯乙烯-丙烯酸烷基酯-丙烯酸)、聚(苯乙烯-甲基丙烯酸烷基酯-丙烯酸)、聚(苯乙烯-丙烯酸烷基酯-丙烯腈-丙烯酸)以及它们的组合。
13. 根据权利要求9所述的胶乳,其中所述聚合物包含选自以下的物质:聚(苯乙烯-丙烯酸丙酯)、聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯)、聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯-丙烯酸)、聚(苯乙烯-丙烯酸

丁酯-甲基丙烯酸)、聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯-丙烯腈)、聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯-丙烯腈-丙烯酸)、聚(苯乙烯-甲基丙烯酸丁酯)、聚(苯乙烯-甲基丙烯酸丁酯-丙烯酸)以及它们的组合。

14. 一种制品,所述制品包含根据权利要求9所述的胶乳。

15. 根据权利要求14所述的制品,所述制品包括油墨或调色剂。

16. 根据权利要求15所述的制品,其中所述调色剂包括任选的蜡、任选的着色剂或二者均包含。

17. 根据权利要求14所述的制品,其包含二维图像或结构。

18. 一种具有直径 $D_{50}$ 的复合纳米颗粒,所述复合纳米颗粒包含:  
核,所述核包含苯乙烯/丙烯酸酯聚合物核树脂,任选地包含金属;和  
壳,所述壳包含金属离子离聚物树脂;  
其中所述复合纳米颗粒的直径 $D_{50}$ 为10至200nm。

## 金属离聚物聚合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及聚合方法,包括用于例如核-壳有机/无机纳米颗粒中的具有金属离子的苯乙烯/丙烯酸酯聚合物树脂,所述纳米颗粒具有例如包含离聚物的壳,可用来制备调色剂。

### 背景技术

[0002] 由于抗微生物性质和导电性质(热和电),人们对在聚合物基质中包埋纳米金属的兴趣日益增长。通过组合得自无机(即,银、金、铜等)与有机(聚合物)体系二者的性质,可生成新的复合产品,其将在抗微生物应用、导热和导电应用等中得到拓宽的使用。

[0003] 金属已被用于医疗保健中来预防和治疗感染。近年来,该技术已被应用于消费品以防止传染病的传播和杀灭有害细菌如葡萄球菌和沙门氏菌。在常见的做法中,可向表面施加具有抗微生物性质的贵金属、金属离子、含金属离子的金属盐或化合物来赋予该表面抗微生物性质。如果或当该表面接种上了有害微生物时,呈有效浓度的抗微生物金属离子或金属络合物将减慢或防止这些微生物的生长。

[0004] 在抗微生物涂层的情况下,胶体银已被指出充当催化剂使细菌、真菌和病毒的代谢酶失活。可在甚至微量银的存在下有效地根除许多病原体。确实,胶体银对超过650种不同的病原体有效。与抗生素不同,尚未发现耐银菌株。

[0005] 所关心的另一领域是复合树脂在利用金属的导热和/或导电性质的产品中的使用。这些产品包括油墨、调色剂、生物传感器材料、复合纤维、低温超导材料、化妆用品和电子部件。可采用方法如3D打印和喷墨沉积来操纵功能性复合树脂以形成所选的基材或设备。

[0006] 制备聚合物/金属纳米结构化材料的常规方法需要金属纳米颗粒与聚合物基质的熔融混合或挤出,如文献中所报道,这常常导致金属颗粒聚集(也称异位)。

[0007] 采用金属纳米颗粒在聚合物基质中原位合成的新方法正缓慢涌现,其涉及在基质上溶解和还原金属盐或者在聚合物合成过程中同时引入。聚合物基质具有使金属纳米颗粒保持分散以及保持总的化学和机械稳定性的作用。WO 2013026961描述了一种获得离聚物如抗微生物非晶离聚物组合物的方法,其中使至少一种胺官能聚合物与卤化银反应。金属在聚合物的形成之后引入到聚合物中,而不是在聚合物的形成过程中引入。

[0008] 仍需要其中在合成过程中向聚合物主链内引入金属离子的新方法和复合粘结剂树脂。本文将描述其中使金属离子(甲基)丙烯酸酯单体与苯乙烯/单体聚合以形成树脂的离聚物复合树脂及其核/壳纳米颗粒。

### 发明内容

[0009] 本发明描述了金属离子复合离聚物树脂、其在复合核-壳纳米颗粒中的使用、制备所述离聚物树脂和复合纳米颗粒的方法及包含其复合粘结剂树脂的制品。在实施例中,离聚物苯乙烯/丙烯酸酯树脂包含至少一种金属离子。在实施例中,复合纳米颗粒包含核和

壳,所述核包含至少一种苯乙烯/丙烯酸酯聚合物核树脂,任选地包含金属;所述壳包含金属离子,在实施例中包含苯乙烯/丙烯酸酯-金属离子离聚物树脂或纳米颗粒。在实施例中,金属离子和/或纳米颗粒通过还原反应引入。

[0010] 在实施例中,提供了制备复合纳米颗粒的方法,其中核树脂可自包含至少一种苯乙烯单体、至少一种丙烯酸酯单体、任选地链转移剂、任选地支化剂、任选地金属离子和任选地引发剂的乳液聚合得到;壳包含金属离子,例如,在核颗粒的表面上聚合树脂,其中所述壳树脂包含丙烯酸酯/苯乙烯乳液,所述乳液包含至少一种金属离子、任选的链转移剂、任选的支化剂和任选的引发剂。在实施例中,在核颗粒的表面上或在核-壳颗粒上还原金属。

[0011] 在实施例中,提供了包含复合离聚物纳米颗粒的制品。所述制品包括生化传感器、光学检测器、抗微生物剂、纺织品、燃料电池、功能性智能涂层、太阳能电池、化妆品、电子部件、纤维或低温超导材料。在实施例中,复合纳米颗粒为粘结剂树脂而制品为水性油墨、干油墨、调色剂颗粒、抗微生物涂层、添加剂、面漆、油漆或用于三维打印的复合物。所述复合纳米颗粒和包含这些纳米颗粒的制品表现出抗微生物性质、导热性和导电性性质和/或良好的热稳定性。

## 具体实施方式

[0012] A) 引言

[0013] 本发明提供了一种包含至少一种金属离子的苯乙烯/丙烯酸酯粘结剂树脂。在实施例中,粘结剂树脂为包含至少一种金属离子丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯单体并由至少一种金属离子丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯单体的聚合合成的丙烯酸酯/苯乙烯离聚物。在实施例中,粘结剂树脂为包含苯乙烯/丙烯酸酯聚合物树脂的核和包含复合苯乙烯/丙烯酸酯离聚物树脂的壳的复合纳米颗粒。在实施例中,金属与核、与壳或与核壳二者在一起还原。这些粘结剂树脂是抗微生物的,具有导热性和导电性或热稳定性,并可在一系列制品如油墨(水性油墨和干油墨)、调色剂、传感器(生物和化学传感器)、抗微生物涂层、油漆、电气部件、用于三维打印的复合物、添加剂、面漆、太阳能电池、燃料电池等的制备和/或制造中使用。

[0014] 壳,如包含金属或还原金属的树脂,可例如覆盖核颗粒的整个表面或其部分。因此,壳可包围颗粒的整个外表面从而包封核颗粒,或者可例如以不同尺寸的分离的斑块、岛屿等存在于核的表面上的一些部位处。

[0015] 在实施例中,金属离子复合物单体为丙烯酸银或甲基丙烯酸银。银因其抗微生物性质著称,然而,为使银具有任何抗微生物性质,通常必须将银离子化(Lok et al., J Biol Inorg Chem, 12:527-534, 2007; Rai et al., Biotech Adv, 27:76-83, 2009);非离子化的银常常是惰性的(Guggenbichler et al., Infec 27, Suppl 1:S16-23, 1999)。据认为,银原子将结合到酶中的硫醇基团(-SH),从而导致酶的失活。银将与细胞膜中参与跨膜能量生成和离子转运的含硫醇化合物形成稳定的S-Ag键(Klueh et al., J Biomed Mater Res 53: 621-631, 2000)。还据信,银可参与催化氧化反应,从而导致二硫键(R-S-S-R)的形成。银催化细胞中氧分子与硫醇基团的氢原子之间的反应:水作为产物释放并且两个硫醇基团通过二硫键彼此共价键合(Davies&Etris, Catal Today 26:107-114, 1997)。另外,银离子可与细胞相互作用,使细胞质膜电位失稳并降低细胞内三磷酸腺苷(ATP)的水平,从而导致细胞

死亡 (Mukherjee et al., Theran 2014;4(3):316-335)。

[0016] 银还因导电和导热性质著称。银的导电性和导热性是所有金属中最高的。

[0017] 在实施例中,丙烯酸银和甲基丙烯酸银单体通过用银离子的源如银盐中和丙烯酸或甲基丙烯酸来形成。在此情况下,制备丙烯酸或甲基丙烯酸的水溶液并加入银盐如硝酸银的水溶液。形成复合物单体后,可例如通过沉淀纯化该复合物并干燥或制备成乳液以进一步使用。可使用获得丙烯酸银单体的其它方法,也可以甲基丙烯酸银 (CAS编号16631-02-0) 和丙烯酸银 (CAS编号5651-26-3) 例如自Gelest, Inc., PA商购获得这些试剂。

[0018] 在实施例中,丙烯酸银单体经由聚合引入苯乙烯/丙烯酸酯聚合物中,即作为共价键合到另一单体的单体引入以形成聚合物主链。在实施例中,本发明的复合离聚物通过在反应器中乳液聚合来制备,其中将至少一种丙烯酸银单体、苯乙烯/丙烯酸酯共聚单体、任选的支化剂和任选的链转移剂的乳液加到经加热的表面活性剂水溶液。达到平衡后,可向经加热的反应器中加入引发剂的溶液并让聚合进行直至完成。包含复合离聚物的胶乳的形成可孤立地进行,其中离聚物任选地可经洗涤/过筛/干燥以供今后使用,或者可作为其它树脂基材料如复合纳米颗粒的多步合成/聚合或为制品如油墨或调色剂的产生来制备胶乳。

[0019] 银单体例如通过乳液聚合向离聚物中的引入将改善胶乳复合物的稳定性并还将允许银离子自复合物的受控释放。另外,聚合物主链将防止银离子聚集,因为银离子实质上键合到聚合物主链并一体化到聚合物主链中,对于传感器或抗微生物应用,这将迫使银离子沿聚合物主链严格定位。离子聚合物基质提供银离子的大活性表面积,其可沿聚合物主链策略性地铺展。例如,可使银离子位于核-壳纳米颗粒的外壳上以便更好地暴露金属离子于环境。

[0020] 在实施例中,提供了复合核/壳纳米颗粒,其中核可包含苯乙烯/丙烯酸酯树脂,任选地包含金属,壳包含至少一种复合苯乙烯/丙烯酸酯-金属离子聚合物树脂,例如上述银离聚物。核可通过丙烯酸酯与苯乙烯单体的聚合如乳液聚合制备。壳树脂可如上所述制备并然后加到核颗粒的乳液中以形成包封核树脂颗粒的壳。在实施例中,壳树脂在核颗粒上合成,其中向核颗粒加入适宜的壳单体和引发剂。在实施例中,金属离子在树脂上或在核颗粒上还原以在其上形成壳。在实施例中,可在核的形成过程中还原金属。在实施例中,金属可在核上还原。在实施例中,金属可在壳上还原。

[0021] 在实施例中,提供了制备复合纳米颗粒的方法。方法包括在乳液聚合胶乳中形成核颗粒,然后在核颗粒的表面上聚合壳树脂,其中核可包含苯乙烯/丙烯酸酯树脂而壳可包含至少一种复合苯乙烯/丙烯酸酯-金属离子聚合物树脂。在实施例中,向经加热的表面活性剂水溶液中加入核单体的乳液(苯乙烯单体、丙烯酸酯单体、任选的链转移剂和任选的支化剂),然后加入引发剂。使核反应物聚合以形成苯乙烯/丙烯酸酯核颗粒,其任选地包含金属。通过加入壳单体、然后加入引发剂,壳树脂可在核颗粒上聚合。在添加部分地覆盖或包封核颗粒的壳层后,复合纳米颗粒任选地可经洗涤/过筛/干燥以供今后使用,或者可作为其它树脂基材料的多步合成/聚合如为制品如油墨或调色剂的产生来制备胶乳。在实施例中,核和壳二者均包含金属离子树脂。

[0022] 在实施例中,提供了包含以下中的任一或二者的制品:1) 包含至少一种金属离子丙烯酸酯单体的复合离聚物和/或2) 其中核包含苯乙烯/丙烯酸酯树脂(其可包含金属)而

壳包含至少一种复合苯乙烯/丙烯酸酯-金属离子离聚物的复合核/壳纳米颗粒。制品可选自生化传感器、光学检测器、抗微生物剂、纺织品、燃料电池、功能性智能涂层、太阳能电池、化妆品、电子部件、纤维、低温超导材料等。在实施例中,复合纳米颗粒和/或复合苯乙烯/丙烯酸酯离聚物树脂用作油墨(水性油墨和干油墨)、调色剂、抗微生物涂层、添加剂、面漆、油漆、用于三维打印的复合物等中的树脂。

[0023] B) 定义

[0024] 如本文所用,连同量使用的修饰语“约”包括所述及的值并具有上下文所指定的含义(例如,其至少包括特定量的测量所伴随的误差度)。在实施例中,此类术语包含低于所述及的值加减约10%的变异。当用在范围的上下文中时,修饰语“约”也应视为公开了由两个端点的绝对值所限定的范围。例如,范围“约2至约4”也公开范围“2至4”。

[0025] 如这里所用,“金属丙烯酸酯”如“丙烯酸银”是对包含至少一种金属原子如银原子以用于聚合物中的丙烯酸酯单体的统称,如为针对包含银的聚合物的单体的丙烯酸银和甲基丙烯酸银。

[0026] 如本文所用,术语“抗菌”指组合物抑制或破坏细菌的生长的性质。换言之,具有抗菌性质的调色剂颗粒可有效杀灭细菌或者抑制细菌的生长或繁殖,包括以印刷或熔凝图像的形式。

[0027] 如本文所用,术语“抗微生物”指杀灭或者抑制微生物的生长的试剂或试剂赋予的杀灭或者抑制微生物的生长的性质。抗菌剂或其性质为抗微生物剂。微生物包括例如细菌、真菌、藻类、其它单细胞生物、原生生物、线虫、寄生虫、其它多细胞生物、其它病原体等。换言之,具有抗微生物性质的调色剂颗粒可有效杀灭微生物或者抑制微生物的生长和繁殖,包括以印刷或熔凝图像的形式。

[0028] 如“银纳米颗粒”中所用,术语“纳米”指小于约1000nm的颗粒尺寸。在实施例中,银纳米颗粒具有约0.5nm至约1000nm、约1nm至约500nm、约1nm至约100nm、约1nm至约20nm的颗粒尺寸。颗粒尺寸在本文中定义为,如通过TEM(透射电子显微镜)所测定,银纳米颗粒的平均直径。

[0029] 在本文中,聚合物可由用来构造该聚合物的两种或更多种构成单体标识或命名,即便在聚合后单体被改变而不再与原反应物相同。因此,举例来说,聚酯常常由多元酸单体或组分与多元醇单体或组分构成。相应地,如果使用了偏苯三酸反应物来制备聚酯聚合物,则所得聚酯聚合物可在本文中标识为偏苯三酸聚酯。另外,聚合物可由苯乙烯单体与丙烯酸酯单体构成,在此情况下,聚合后可基于所用单体来标识。因此,如果丙烯酸酯为丙烯酸丁酯,则所得聚合物可被叫做苯乙烯聚合物、丙烯酸丁酯聚合物、苯乙烯/丙烯酸酯聚合物等。

[0030] “二维”或其语法上的形式如2-D意在指在不使用机械测量装置的情况下基本上无可测量或可辨识的深度的结构或表面。通常,这样的表面被标识为平坦,强调高度和宽度,而缺乏深度或厚度的错觉。因此,举例来说,向表面施加调色剂以形成图像或涂层并且通常熔凝调色剂的该层厚度为约1 $\mu$ m至约10 $\mu$ m。不过,调色剂向平坦表面的施加在本文中视为二维应用。表面可为例如片材或纸。此定义不意味着分子水平上的数学或科学定义而是对于观看者或观察者的眼睛来说无厚度的错觉。较厚的调色剂层,如可标识为在表面上提供“凸出的文字”的那些,就本文的目的而言,包括在2-D的定义中。

[0031] “三维”或其语法上的形式如3-D意在指由复数个层组成的结构或者调色剂的颗粒沉积物,其聚集或组装产生例如不必施加到表面或结构、可以独立存在和/或具有厚度或深度的形式、形状、构造、物体等。如本文所用,打印包括产生3-D结构。在表面或结构上的打印在本文中的使用也包括通过复数个调色剂层的沉积形成3-D结构。通常,第一层打印在载体、表面、基材或结构上。相继的调色剂层设置于其上,并且已经沉积(和任选地粘附或凝固)的一个或多个调色剂层在本文中视为表面或基材。

[0032] C) 复合胶乳

[0033] i) 聚合复合树脂胶乳

[0034] 在实施例中,本文提供了聚合苯乙烯与丙烯酸酯单体以形成包含复合苯乙烯/丙烯酸酯-金属离子离聚物树脂的胶乳的方法。离聚物为主要包含中性单体且一部分包含可与金属离子络合的酸性基团(即,这样的单体是荷电的)的聚合物。

[0035] 在实施例中,复合离聚物树脂为非晶聚合物。在实施例中,离聚物是疏水的,具有小的键合离子基团程度。这些离子相互作用产生离聚物及包含复合离聚物的制品(如油墨和调色剂)的物理、机械和流变性质改变。

[0036] 可采用任何可用于苯乙烯/丙烯酸酯胶乳树脂的聚合的金属离子丙烯酸酯单体或甲基丙烯酸酯单体。在实施例中,丙烯酸类或甲基丙烯酸类单体可包括但不限于丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯等,其中使金属离子丙烯酸酯单体与苯乙烯/丙烯酸酯单体、任选的支化剂、任选的链转移剂和任选的引发剂反应来合成本发明的复合离聚物树脂。

[0037] 银金属离子已知具有抗微生物性质并可称为抗微生物金属离子。合适的抗微生物金属和金属离子包括但不限于银、铜、锌、金、汞、锡、铅、铁、钴、镍、锰、砷、锑、铋、钡、镉、铬和铊。例如银、铜、锌和金的金属离子或它们的组合对于人类使用来说被认为是安全的。因此,银离子单独地或与铜或锌或二者组合地具有高的功效毒性比,即高功效/低毒性。

[0038] 在实施例中,提供了通过丙烯酸或甲基丙烯酸用银离子的源(如银盐)的化学计量中和来制备丙烯酸银单体的方法。例如,将丙烯酸的水溶液冷却至低于室温,例如约0°C,并然后逐滴加入银盐的水溶液,从而形成银复合物单体。银复合物单体可通过沉淀和悬浮在水和/或溶剂中来纯化。银复合物单体可经干燥。

[0039] 在实施例中,银离子的源选自硝酸银、磺酸银、氟化银、四氟硼酸银、氧化银、醋酸银或其它银盐。在实施例中,使用硝酸银作为银离子前体来合成甲基丙烯酸银或丙烯酸银单体。如本文所用,(有机)银盐可能指一元和多元羧酸与络合剂的盐。

[0040] 银离子的其它源有选自乙酰丙酮银、溴酸银、溴化银、碳酸银、氯化银、柠檬酸银、碘酸银、碘化银、乳酸银、亚硝酸银、高氯酸银、磷酸银、硫酸银、硫化银和三氟乙酸银的银盐。银盐颗粒优选细小以便均匀分散在溶液中,这将有助于反应动力学。

[0041] 在实施例中,银复合物单体以离聚物的重量的约0.01%至约10%、约0.5%至5%存在于离聚物中。在实施例中,如通过电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)所测量,离聚物中存在的总银为约2,000至约20,000ppm、约4,000至约15,000ppm、约6,000至约13,000ppm。在实施例中,如通过ICP-MS所测量,离聚物中存在的总银为离聚物的重量的约0.02%至约2%、约0.04%至约1.5%、约0.06%至约1.3%。

[0042] 可采用任何适于制备苯乙烯/丙烯酸酯胶乳的单体作为共聚单体。合适的单体包括但不限于苯乙烯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丁二烯、异戊二烯、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯

腈、它们的组合等。示例性的共聚单体包括但不限于苯乙烯、丙烯酸烷基酯,如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸2-氯乙酯;丙烯酸 $\beta$ -羧乙酯( $\beta$ -CEA)、丙烯酸苯酯、 $\alpha$ -氯代丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯;丁二烯;异戊二烯;二丙烯酸酯;甲基丙烯腈;丙烯腈;乙烯基醚,如乙烯基甲基醚、乙烯基异丁基醚、乙烯基乙基醚等;乙烯基酯,如醋酸乙烯酯、丙酸乙酯、苯甲酸乙酯和丁酸乙酯;乙烯基酮,如乙烯基甲基酮、乙烯基己基酮和甲基异丙基酮;亚乙烯基卤化物,如偏二氯乙烯和偏氯氟乙烯;N-乙烯基吡啶;N-乙烯基吡咯烷酮;甲基丙烯酸酯(MA);丙烯酸;甲基丙烯酸;丙烯酰胺;甲基丙烯酰胺;乙烯基吡啶;乙烯基吡咯烷酮;乙烯基-N-甲基氯化吡啶;乙烯基萘;对-氯苯乙烯;氯乙烯;溴乙烯;氟乙烯;乙烯;丙烯;丁烯;异丁烯等;以及它们的混合物。

[0043] 在实施例中,用于制备复合苯乙烯/丙烯酸酯离聚物树脂颗粒的共聚单体包括但不限于甲基丙烯酸环己酯、丙烯酸环丙酯、丙烯酸环丁酯、丙烯酸环戊酯、丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸环丙酯、甲基丙烯酸环丁酯、甲基丙烯酸环戊酯、甲基丙烯酸异冰片酯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸己酯、丙烯酸乙基己酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸乙基己酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、甲基丙烯酸2-(二甲基氨基)乙酯、甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯、甲基丙烯酸二甲基氨基丁酯、甲基丙烯酸甲基氨基乙酯以及它们的组合。

[0044] 共聚单体可在有或无银复合物单体的情况下聚合成以下示例性的苯乙烯/丙烯酸酯聚合物,如苯乙烯-丙烯酸酯、苯乙烯-丁二烯、苯乙烯-甲基丙烯酸酯,更具体地,聚(苯乙烯-丙烯酸烷基酯)、聚(苯乙烯-1,3-二烯)、聚(苯乙烯-甲基丙烯酸烷基酯)、聚(苯乙烯-丙烯酸烷基酯-丙烯酸)、聚(苯乙烯-1,3-二烯-丙烯酸)、聚(苯乙烯-甲基丙烯酸烷基酯-丙烯酸)、聚(甲基丙烯酸烷基酯-丙烯酸烷基酯)、聚(甲基丙烯酸烷基酯-丙烯酸芳基酯)、聚(甲基丙烯酸芳基酯-丙烯酸烷基酯)、聚(甲基丙烯酸烷基酯-丙烯酸)、聚(苯乙烯-丙烯酸烷基酯-丙烯腈-丙烯酸)、聚(苯乙烯-1,3-二烯-丙烯腈-丙烯酸)、聚(丙烯酸烷基酯-丙烯腈-丙烯酸)、聚(苯乙烯-丁二烯)、聚(甲基苯乙烯-丁二烯)、聚(甲基丙烯酸甲酯-丁二烯)、聚(甲基丙烯酸乙酯-丁二烯)、聚(甲基丙烯酸丙酯-丁二烯)、聚(甲基丙烯酸丁酯-丁二烯)、聚(丙烯酸甲酯-丁二烯)、聚(丙烯酸乙酯-丁二烯)、聚(丙烯酸丙酯-丁二烯)、聚(丙烯酸丁酯-丁二烯)、聚(苯乙烯-异戊二烯)、聚(甲基苯乙烯-异戊二烯)、聚(甲基丙烯酸甲酯-异戊二烯)、聚(甲基丙烯酸乙酯-异戊二烯)、聚(甲基丙烯酸丙酯-异戊二烯)、聚(甲基丙烯酸丁酯-异戊二烯)、聚(丙烯酸甲酯-异戊二烯)、聚(丙烯酸乙酯-异戊二烯)、聚(丙烯酸丙酯-异戊二烯)、聚(丙烯酸丁酯-异戊二烯)、聚(苯乙烯-丙烯酸丙酯)、聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯)、聚(苯乙烯-丁二烯-丙烯酸)、聚(苯乙烯-丁二烯-甲基丙烯酸)、聚(苯乙烯-丁二烯-丙烯腈-丙烯酸)、聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯-丙烯酸)、聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸)、聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯-丙烯腈)、聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯-丙烯腈-丙烯酸)、聚(苯乙烯-丁二烯)、聚(苯乙烯-异戊二烯)、聚(苯乙烯-甲基丙烯酸丁酯)、聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯-丙烯酸)、聚(苯乙烯-甲基丙烯酸丁酯-丙烯酸)、聚(甲基丙烯酸丁酯-丙烯酸丁酯)、聚(甲基丙烯酸丁酯-丙烯酸)、聚(丙烯腈-丙烯酸丁酯-丙烯酸)以及它们的组合。聚合物可为嵌段、无规或交替共聚物。

[0045] 当使用复数种共聚单体(如苯乙烯和丙烯酸烷基酯)来制备复合离聚物树脂时,混

合物可包含例如苯乙烯、丙烯酸正-丁酯和ADOD(二丙烯酸酯)。基于单体的总重量计,苯乙烯可以约1%至约99%、约50%至约95%、约70%至约90%的量存在,但可以更大或更小的量存在;并且一种或多种丙烯酸酯可以约1%至约99%、约5%至约50%、约10%至约30%的量存在,但可以更大或更小的量存在。基于单体的总重量计,金属离子丙烯酸酯单体可以约0.01%至约10%、约0.5%至约5%、约0.75%至约2.5%的量存在,但可以更大或更小的量存在。在实施例中,基于单体的总重量计,金属丙烯酸酯单体可以约0.5%至约2%的量存在于聚合的复合苯乙烯/丙烯酸酯离聚物中。

[0046] 在实施例中,可任选地使金属丙烯酸酯如丙烯酸银或甲基丙烯酸银单体与电荷控制剂如甲基丙烯酸、 $\beta$ -CEA或甲基丙烯酸甲基氨基乙酯共聚,所述单体可用来控制例如聚合物的 $T_g$ 和疏水性。

[0047] 在一种聚合方法中,向合适的反应器如混合容器中加入反应物。将任选地溶解在溶剂中的适宜的量的起始材料与任选的引发剂和任选的一种表面活性剂合并以形成乳液。聚合物可在乳液中形成,可然后将其回收并用作聚合物。

[0048] 在实施例中,用于形成复合苯乙烯/丙烯酸酯离聚物树脂颗粒的胶乳可在含表面活性剂或助表面活性剂的水相中任选地在惰性气体如氮气下制备。可与树脂一起使用来形成胶乳分散体的表面活性剂可以是离子型或非离子型表面活性剂,量为固体的约0.01重量%至约15重量%、固体的约0.1重量%至约10重量%。

[0049] 合适的阴离子型表面活性剂的例子包括但不限于十二烷基硫酸钠(SDS)、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基萘硫酸钠、二烷基苯烷基硫酸盐和磺酸盐、枞酸、可得自Kao的NEOGEN R<sup>®</sup>和NEOGEN SC<sup>®</sup>、可得自Tayca Corp.的Tayca Power、可得自Dow Chemical Co.的DOWFAX<sup>®</sup>、可得自Pilot Chemical Company的CALFAX<sup>®</sup>DB-45(一种C<sub>12</sub>(支链)二苯醚二磺酸钠)等以及它们的混合物。

[0050] 合适的阳离子型表面活性剂的例子包括但不限于二烷基苯烷基氯化铵、月桂基三甲基氯化铵、烷基苄基甲基氯化铵、烷基苄基二甲基溴化铵、苯扎氯铵、十六烷基溴化吡啶、C<sub>12</sub>, C<sub>15</sub>, C<sub>17</sub>-三甲基溴化铵、季铵化聚氧乙基烷基胺的卤化物盐、十二烷基苄基三乙基氯化铵、MIRAPOL<sup>®</sup>和ALKAQUAT<sup>®</sup>(可得自Alkaril Chemical Company)、SANIZOL<sup>®</sup>(苯扎氯铵,可得自Kao Chemicals)等以及它们的混合物。

[0051] 合适的非离子型表面活性剂的例子包括但不限于聚乙烯醇、聚丙烯酸、methalose、甲基纤维素、乙基纤维素、丙基纤维素、羟乙基纤维素、羧甲基纤维素、聚氧乙烯十六烷基醚、聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯辛基醚、聚氧乙烯辛基苯基醚、聚氧乙烯油烯基醚、聚氧乙烯失水山梨糖醇单月桂酸酯、聚氧乙烯硬脂基醚、聚氧乙烯壬基苯基醚、二烷基苯氧基聚(乙烯氧基)乙醇(可以ANTAROX 890<sup>®</sup>、IGEPALCA-210<sup>®</sup>、IGEPALCA-520<sup>®</sup>、IGEPALCA-720<sup>®</sup>、IGEPALCO-890<sup>®</sup>、IGEPALCO-720<sup>®</sup>、IGEPALCO-290<sup>®</sup>、IGEPALCA-210<sup>®</sup>和ANTAROX897<sup>®</sup>得自Sanofi)等以及它们的混合物。

[0052] 在实施例中,可加入引发剂来形成胶乳。在实施例中,引发剂选自己知的自由基聚合引发剂。引发剂的例子包括水溶性引发剂如过硫酸铵、过硫酸钠和过硫酸钾,以及有机可溶性引发剂,包括有机过氧化物和偶氮化合物,包括Vazo过氧化物如VAZO 64<sup>™</sup>、2-甲基-2,2'-偶氮双丙腈、VAZO88<sup>™</sup>、2,2'-偶氮双异丁酰胺脱水物以及它们的组合。引发剂可以单体

的约0.1至约8重量%、约0.2至约5重量%的量加入。

[0053] 任选地可使用链转移剂来控制胶乳的聚合度,并由此控制根据本发明的胶乳过程和/或制品制备过程的产物胶乳的分子量和分子量分布。如可理解的那样,链转移剂可变为胶乳聚合物的一部分。

[0054] 链转移剂可具有碳-硫共价键。C-S共价键在红外吸收光谱中500至800 $\text{cm}^{-1}$ 的波数区域内具有吸收峰。当引入到胶乳和由胶乳制得的调色剂中时,吸收峰可能改变到例如400至4,000 $\text{cm}^{-1}$ 的波数区域。

[0055] 示例性的链转移剂包括但不限于正-C<sub>3-15</sub>烷基硫醇、支链烷基硫醇、含芳族环的硫醇等。此类链转移剂的例子包括但不限于十二硫醇(DDT)、丁硫醇、3-巯基丙酸异辛酯、2-甲基-5-叔丁基-苯硫酚、四氯化碳、四溴化碳等。术语“硫醇(mercaptan)”和“硫醇(thiol)”可互换地使用来指C-SH基团。

[0056] 基于待聚合的单体的总重量计,链转移剂可以约0.1%至约7%、约0.5%至约6%、约1.0%至约5%的量存在,但可以更大或更小的量存在。

[0057] 在实施例中,任选地可在第一/第二单体组合物中包含支化剂来控制胶乳的支化结构。示例性的支化剂包括但不限于二丙烯酸癸二醇酯(ADOD)、三羟甲基丙烷、季戊四醇、偏苯三酸、均苯四酸以及它们的混合物。

[0058] 基于待聚合的单体的总重量计,支化剂可以约0%至约2%、约0.05%至约1.0%、约0.1%至约0.8%的量存在,但可以更大或更小的量存在。

[0059] 在乳液的形成中,可采用本领域技术人员能力范围内的任何措施来合并起始材料、任选的表面活性剂、任选的溶剂和任选的引发剂。在实施例中,可让反应混合物混合约1分钟至约72小时、约4小时至约24小时(但也可采用这些范围之外的时间),同时使温度保持在约10℃至约100℃、约20℃至约90℃、约45℃至约75℃,但也可采用这些范围之外的温度。

[0060] 本领域技术人员应认识,可改变反应条件、温度、引发剂用量等的优化来生成各种分子量的树脂,并且结构相关的起始材料可使用同类技术来聚合。

[0061] 聚合物形成后,可通过本领域技术人员能力范围内的任何技术自乳液回收树脂,这些技术包括过滤、干燥、离心、喷雾干燥等以及它们的组合。

[0062] 在实施例中,提供了制备由复合苯乙烯/丙烯酸酯-金属离聚物树脂颗粒组成的胶乳的方法,其中所述树脂颗粒在乳液聚合反应中合成。在实施例中,制备表面活性剂溶液,加热并用氮气吹扫。达到热平衡后,向经加热的表面活性剂溶液缓慢如逐滴加入单体的乳液,所述单体包括金属丙烯酸酯单体、苯乙烯/丙烯酸酯共聚单体、任选的链转移剂单体和任选的支化单体。可向反应器缓慢加入引发剂如过硫酸铵或过硫酸钾的水溶液。在加入全部反应物后,混合乳液并使热保持约6-24小时。在完成聚合反应后,让乳液冷却并分离树脂颗粒,如过滤或过筛,如使用25 $\mu\text{m}$ 筛网。

[0063] 如通过例如本领域已知的动态光散射所测量,本发明的复合苯乙烯/丙烯酸酯树脂颗粒可具有约50nm至约200nm、约75nm至约150nm、约80nm至约130nm的直径尺寸。复合苯乙烯/丙烯酸酯树脂颗粒可具有约10,000(10k)至约500k、约15k至约250k、约20k至约200k的分子量。复合树脂颗粒较高的分子量表明存在归因于离子相互作用的链缠结,这可能有助于聚合物链的物理交联。颗粒尺寸如直径可为时间的函数,换言之,聚合反应时长的函数,然而,复合物单体对苯乙烯/丙烯酸酯单体的比率及链缠结的程度也可能影响复合苯乙

烯/丙烯酸酯树脂/金属颗粒直径尺寸。

[0064] 如本文所用,“颗粒尺寸”的提及一般指 $D_{50}$ 质量中位直径(MMD)或对数正态分布质量中位直径。MMD视为质量平均颗粒直径。

[0065] 分析本发明的银离聚物的半导体电性质,其中测量 $\zeta$ 电位。如本领域中所理解, $\zeta$ 电位为颗粒间静电或电荷排斥/吸引的幅度的量度,并为已知将影响稳定性的一个基本参数。换言之, $\zeta$ 电位,也称动电电位,为离聚物颗粒分散体的稳定性的间接量度或指示。例如, $\zeta$ 电位测量可带来对分散、聚集或絮凝的原因的详细洞察并可用来改善分散体、乳液和悬浮体的配制。 $\zeta$ 电位反映分散介质与粘附到分散的颗粒的流体的静止层之间的电位差。

[0066]  $\zeta$ 电位的幅度指示分散体中相邻的类似地荷电的颗粒之间静电排斥的程度。对于足够小的分子和颗粒,高的 $\zeta$ 电位与稳定性有关,通常希望至少约-55、至少约-65或更低(更高的绝对值)的值。如表1中所见,实例1的银复合离聚物具有-65.5mV的 $\zeta$ 电位测量值,其指示复合离聚物颗粒分散体的稳定性。

[0067] 除用在制品如油墨、调色剂、生物传感器、抗菌涂层等的制备和/或制造中外,乳液聚合复合树脂胶乳还可用来制备其中核包含至少一种苯乙烯/丙烯酸酯聚合物树脂而壳包含至少一种复合苯乙烯/丙烯酸酯-金属离子聚合物树脂的树脂纳米颗粒。

[0068] ii) 纳米颗粒复合胶乳

[0069] 本文的实施例提供了合成复合纳米颗粒的方法,其中金属离子如银离子被固定化于核-壳树脂颗粒的壳中(任选地,以及核中)。金属复合离聚物在壳中的布置为应用如抗微生物剂或生物传感器提供了银离子的可及性。由复合纳米颗粒制成的材料包括但不限于水性油墨、干油墨、调色剂、添加剂复合物、用于3-维打印机的复合物、凹版印刷油墨、油漆等。

[0070] 核可包含任何可用于形成纳米颗粒的苯乙烯/丙烯酸酯聚合物树脂,如粘结剂树脂。聚合物可通过使用本领域已知的形成树脂聚合物的常规方法,使用上文提到或本领域已知的任何苯乙烯/丙烯酸酯单体和/或共聚单体并任选地包括金属离子来合成,其中所述常规方法包括本体聚合、溶液聚合和乳液聚合;对合成聚合物的方法没有预期的限制。

[0071] 在实施例中,提供了核树脂颗粒,其中聚合物选自聚(苯乙烯-丙烯酸烷基酯)、聚(苯乙烯-1,3-二烯)、聚(苯乙烯-甲基丙烯酸烷基酯)、聚(苯乙烯-丙烯酸烷基酯-丙烯酸)、聚(苯乙烯-1,3-二烯-丙烯酸)、聚(苯乙烯-甲基丙烯酸烷基酯-丙烯酸)、聚(甲基丙烯酸烷基酯-丙烯酸烷基酯)、聚(甲基丙烯酸烷基酯-丙烯酸芳基酯)、聚(甲基丙烯酸芳基酯-丙烯酸烷基酯)、聚(甲基丙烯酸烷基酯-丙烯酸)、聚(苯乙烯-丙烯酸烷基酯-丙烯腈-丙烯酸)、聚(苯乙烯-1,3-二烯-丙烯腈-丙烯酸)、聚(丙烯酸烷基酯-丙烯腈-丙烯酸)、聚(苯乙烯-丁二烯)、聚(甲基苯乙烯-丁二烯)、聚(甲基丙烯酸甲酯-丁二烯)、聚(甲基丙烯酸乙酯-丁二烯)、聚(甲基丙烯酸丙酯-丁二烯)、聚(甲基丙烯酸丁酯-丁二烯)、聚(丙烯酸甲酯-丁二烯)、聚(丙烯酸乙酯-丁二烯)、聚(丙烯酸丙酯-丁二烯)、聚(丙烯酸丁酯-丁二烯)、聚(苯乙烯-异戊二烯)、聚(甲基苯乙烯-异戊二烯)、聚(甲基丙烯酸甲酯-异戊二烯)、聚(甲基丙烯酸乙酯-异戊二烯)、聚(甲基丙烯酸丙酯-异戊二烯)、聚(甲基丙烯酸丁酯-异戊二烯)、聚(丙烯酸甲酯-异戊二烯)、聚(丙烯酸乙酯-异戊二烯)、聚(丙烯酸丙酯-异戊二烯)、聚(丙烯酸丁酯-异戊二烯)、聚(苯乙烯-丙烯酸丙酯)、聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯)、聚(苯乙烯-丁二烯-丙烯酸)、聚(苯乙烯-丁二烯-甲基丙烯酸)、聚(苯乙烯-丁二烯-丙烯腈-丙烯酸)、聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯-丙烯酸)、聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸)、聚(苯乙烯-丙烯酸丁

酯-丙烯腈)、聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯-丙烯腈-丙烯酸)、聚(苯乙烯-丁二烯)、聚(苯乙烯-异戊二烯)、聚(苯乙烯-甲基丙烯酸丁酯)、聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯-丙烯酸)、聚(苯乙烯-甲基丙烯酸丁酯-丙烯酸)、聚(甲基丙烯酸丁酯-丙烯酸丁酯)、聚(甲基丙烯酸丁酯-丙烯酸)、聚(丙烯腈-丙烯酸丁酯-丙烯酸)以及它们的组合。

[0072] 在实施例中,核经由聚合反应制备,其中单体选自苯乙烯、丙烯酸烷基酯,如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸2-氯乙酯; $\beta$ -CEA、丙烯酸苯酯、 $\alpha$ -氯代丙烯酸甲酯、MMA、甲基丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸丁酯;丁二烯;异戊二烯;甲基丙烯腈;丙烯腈;乙烯基醚,如乙烯基甲基醚、乙烯基异丁基醚、乙烯基乙基醚等;乙烯基酯,如醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯和丁酸乙烯酯;乙烯基酮,如乙烯基甲基酮、乙烯基己基酮和甲基异丙烯基酮;亚乙烯基卤化物,如偏二氯乙烯和偏氯氟乙烯;N-乙烯基吡啶;N-乙烯基吡咯烷酮;MA;丙烯酸;甲基丙烯酸;丙烯酰胺;甲基丙烯酰胺;乙烯基吡啶;乙烯基吡咯烷酮;乙烯基-N-甲基氯化吡啶;乙烯基萘;对-氯苯乙烯;氯乙烯;溴乙烯;氟乙烯;乙烯;丙烯;丁烯;异丁烯等;以及它们的混合物。

[0073] 在实施例中,核颗粒任选地还包含苯乙烯/丙烯酸酯胶乳共聚物。苯乙烯/丙烯酸酯胶乳共聚物的示意性例子包括聚(苯乙烯-丙烯酸正丁酯- $\beta$ -CEA)、聚(苯乙烯-丙烯酸烷基酯)、聚(苯乙烯-1,3-二烯)、聚(苯乙烯-甲基丙烯酸烷基酯)、聚(甲基丙烯酸烷基酯-丙烯酸烷基酯)、聚(甲基丙烯酸烷基酯-丙烯酸芳基酯)、聚(甲基丙烯酸芳基酯-丙烯酸烷基酯)、聚(甲基丙烯酸烷基酯)、聚(苯乙烯-丙烯酸烷基酯-丙烯腈)、聚(苯乙烯-1,3-二烯-丙烯腈)、聚(丙烯酸烷基酯-丙烯腈)、聚(苯乙烯-丁二烯)、聚(甲基苯乙烯-丁二烯)、聚(甲基丙烯酸甲酯-丁二烯)、聚(甲基丙烯酸乙酯-丁二烯)、聚(甲基丙烯酸丙酯-丁二烯)、聚(甲基丙烯酸丁酯-丁二烯)、聚(丙烯酸甲酯-丁二烯)、聚(丙烯酸乙酯-丁二烯)、聚(丙烯酸丙酯-丁二烯)、聚(丙烯酸丁酯-丁二烯)、聚(苯乙烯-异戊二烯)、聚(甲基苯乙烯-异戊二烯)、聚(甲基丙烯酸甲酯-异戊二烯)、聚(甲基丙烯酸乙酯-异戊二烯)、聚(甲基丙烯酸丙酯-异戊二烯)、聚(甲基丙烯酸丁酯-异戊二烯)、聚(丙烯酸甲酯-异戊二烯)、聚(丙烯酸乙酯-异戊二烯)、聚(丙烯酸丙酯-异戊二烯)、聚(丙烯酸丁酯-异戊二烯);聚(苯乙烯-丙烯酸丙酯)、聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯)、聚(苯乙烯-丁二烯-丙烯腈)、聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯-丙烯腈)等。

[0074] 在实施例中,金属丙烯酸酯包含在乳液中。金属丙烯酸酯的一个例子为丙烯酸银,如甲基丙烯酸银。

[0075] 在实施例中,核苯乙烯/丙烯酸酯聚合物树脂任选地还以上文提到的量包含任何上文提到的链转移剂和/或支化剂。核苯乙烯/丙烯酸酯聚合物包含苯乙烯单体、丙烯酸酯单体、任选的链转移剂和任选的支化剂。

[0076] 在实施例中,提供了制备由复合纳米颗粒组成的胶乳的方法。核苯乙烯/丙烯酸酯树脂颗粒可在乳液聚合反应中合成,然后在核颗粒的表面上聚合壳单体。在替代的实施例中,形成壳树脂并然后加到核颗粒乳液以形成包封核颗粒的层。

[0077] 在实施例中,可用例如阴离子型表面活性剂和水制备表面活性剂溶液,加热并用氮气吹扫。达到热平衡后,向经加热的表面活性剂水溶液缓慢如逐滴加入核单体的乳液(任选地包含表面活性剂),所述单体包括苯乙烯/丙烯酸酯单体(例如,苯乙烯和丙烯酸丁酯)、任选的链转移剂单体和任选的支化单体。可向反应器缓慢加入引发剂如过硫酸铵或过硫酸

钾的水溶液以形成核树脂聚合物。

[0078] 在形成核胶乳后,可制备并向核颗粒的乳液加入壳单体的乳液,其中可形成包含复合苯乙烯/丙烯酸酯-金属离子聚合物树脂的壳,所述壳覆盖核颗粒的表面的一部分,或者包封即覆盖核颗粒的整个或完整表面。在壳乳液的形成中,可向任选地包含表面活性剂的水溶液中加入壳单体如(甲基)丙烯酸银和甲基丙烯酸甲酯、任选的链转移剂单体、任选的链支化单体。可将壳乳液加到含任选地经加热的核颗粒胶乳的反应器中,所述壳乳液在核树脂颗粒上形成“表面种子”。为完成壳树脂的聚合,可向反应器缓慢加入引发剂如过硫酸铵或过硫酸钾的水溶液。在加入全部反应物后,可混合乳液并长时间(如约6-24小时)保持热。在完成聚合反应后,可让乳液冷却并可对树脂颗粒过滤或过筛,如使用25 $\mu$ m筛网。

[0079] 在实施例,壳单体包含至少一种上文描述的金属丙烯酸酯单体和也在上文描述的苯乙烯/丙烯酸酯单体。在实施例,壳包含聚合物,所述聚合物包含金属甲基丙烯酸酯和/或金属丙烯酸酯如丙烯酸银或甲基丙烯酸银。

[0080] 复合纳米颗粒尺寸可为约10至约200nm、约25至约150nm、约50至约100nm。如通过例如动态光散射所测量,复合纳米颗粒尺寸可比复合树脂颗粒小。这可能归因于壳树脂的原位聚合,而不是形成壳树脂并然后加到核颗粒。如通过分子量所量度,复合离聚物树脂的聚合可能导致离子聚合物链的缠结,其中颗粒具有比复合纳米颗粒的那些大的直径,参见例如表1的数据。此外,复合树脂的离子金属与羧基基团之间的相互作用将充当离子交联,所述离子交联可对复合离聚物和包含这些复合离聚物的纳米颗粒的性质如在化学溶剂中的溶解性、 $T_g$ 、分子量和水敏感性产生影响。

[0081] 在实施例,分析本发明的金属纳米颗粒的导电性,其中测量 $\zeta$ 电位。如上所述, $\zeta$ 电位的幅度指示分散体中纳米颗粒的稳定性。如表1中的数据可见,实例2的银复合纳米颗粒具有-82.4mV的 $\zeta$ 电位测量值,其指示复合纳米颗粒分散体的稳定性。

[0082] D) 复合树脂组合物

[0083] 在实施例,提供了包含复合纳米颗粒和/或复合苯乙烯/丙烯酸酯离聚物树脂的制品。复合纳米颗粒包含核和壳,所述核包含至少一种苯乙烯/丙烯酸酯聚合物树脂,任选地包含金属,所述壳包含至少一种复合苯乙烯/丙烯酸酯金属离子聚合物树脂。复合苯乙烯/丙烯酸酯离聚物树脂包含至少一种金属离子丙烯酸酯单体和苯乙烯/丙烯酸酯共聚单体。在实施例,制品包括生化传感器、光学检测器、抗微生物剂、纺织品、燃料电池、功能性智能涂层、太阳能电池、化妆品、电子部件、纤维或低温超导材料。

[0084] 在实施例,使用复合纳米颗粒和/或复合苯乙烯/丙烯酸酯离聚物树脂作为油墨(水性油墨和干油墨)、调色剂颗粒、抗微生物涂层、添加剂、面漆、油漆和用于三维打印的复合物中的粘结剂树脂。

[0085] 在实施例,提供了包含本发明的复合苯乙烯/丙烯酸酯离聚物树脂的调色剂颗粒。在核-壳调色剂颗粒的情况下,该离聚物树脂可存在于核中、壳中或二者中。在实施例中,提供了包含本发明的复合纳米颗粒的调色剂颗粒。在核-壳调色剂颗粒的情况下,该复合纳米颗粒可存在于核中、壳中或二者中。制备调色剂颗粒的方法是熟知的,包括乳液聚集法,其产生包含核和壳的调色剂颗粒,包括如美国专利号5,302,486、6,294,306、7,985,526和8,383,310中所述的。

[0086] 因此,可将所关心的离聚物或所关心的核-壳颗粒与任选的其它树脂如不同的或

含非金属离子的苯乙烯/丙烯酸酯树脂、聚酯树脂等、任选的表面活性剂、任选的蜡、任选的着色剂和任何其它调色剂试剂合并,以例如通过乳液和聚集形成初生的调色剂颗粒。在生长到适宜的尺寸如约 $2\mu\text{m}$ 至约 $8\mu\text{m}$ 后,可对调色剂颗粒进行表面处理,例如抛光调色剂颗粒的表面以形成光滑且圆形的颗粒用作任何已知的成像材料和方法中的调色剂,如本领域中所知,其中将调色剂以成图像的方式显示于承印物上,可使所述图像转移到第二承印物,并使图像固定或熔凝到意在承载该图像的承印物。所关心的调色剂可被用在用于通过3-D方法或装置来形成结构或装置的方法中。

[0087] 包含银离子的热塑性和热固性苯乙烯和丙烯酸酯聚合物可通过任何多种材料和方法如选择性热烧结、选择性激光烧结、熔凝沉积造型、直写技术(robocasting)等用于3-D打印。可使树脂形成为片材以用于层合物体制造中。在实施例1中,使树脂成形为长丝。粒状树脂可用在选择性激光熔化方法中。喷墨装置可递送树脂。

[0088] 聚合物的例子包括丙烯腈-丁二烯-苯乙烯、聚乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯等。在实施例1中,聚合物可与粘合剂混合以促进粘结。在实施例1中,使粘合剂与固化或硬化聚合物的层交错以粘结页或层。

[0089] 聚合物可配置为含有一暴露于刺激物即分解并形成一种或多种自由基的化合物,其将促进所关心的聚合物的单体的聚合,如形成分支、网络和共价键。例如,聚合物可包含光引发剂以在暴露于白光、LED、UV光等时诱导固化。这样的材料可用在立体光刻、数字光处理、连续液体界面生产等中。

[0090] 可向3-D组合物中引入蜡和其它固化材料或可作为单独的组合物提供来在所关心的树脂的层上或所关心的树脂的层间沉积。

[0091] 例如,将选择性激光烧结粉末如聚丙烯酸酯或聚苯乙烯置于递送活塞顶上的贮存器中。粒状树脂从贮存器向包含制造活塞的第二空隙转移,所述制造活塞以薄层的形式承载所转移的树脂。然后使该薄层暴露于经调的光或激光,以熔化和熔凝树脂颗粒层的选定位点。自贮存器向制造空隙加入第二层树脂颗粒并让激光再次熔化和熔凝该颗粒层的选定部分。所述加热和熔凝具有允许从第二层的位点向第一层的位点加热和熔凝的强度和力量,从而在垂直方向上形成生长的固体结构。在实施例1中,在施加用于第二层的未熔凝粒状树脂之前向熔凝的第一层施加粘合剂。当完成时,移除未熔凝的树脂粉末,留下呈设计的结构的形式的熔凝颗粒。这样的制造方法为加成工艺,因为相继的结构层被连续地铺设。

[0092] 本文的复合物可用来制造制品如传感器、具有溶剂可切换的电子性质的材料、光学限幅器和滤波器以及光学数据存储器。金属的等离子体性质允许生物成像,因为与常用的荧光染料相反,纳米颗粒金属不会发生光漂白而可用来长时间监视动态事件。本文公开的复合物还可用作催化剂。

[0093] 以下实例提供以示意本发明的实施例。这些实例意在仅示意而非意在限制本发明的范围。另外,份数和百分数以重量计,另有指出除外。如本文所用,“室温”(RT)指约 $20^{\circ}\text{C}$ 至约 $30^{\circ}\text{C}$ 的温度。

[0094] 实例

[0095] 实例1:具有1%甲基丙烯酸银的乳液聚合胶乳

[0096] 如下制备由自苯乙烯、丙烯酸正丁酯和甲基丙烯酸银的乳液聚合生成的聚合物颗粒组成的胶乳乳液。

[0097] 通过在500ml圆底烧瓶中混合10分钟来制备0.69g Dowfax 2A1(阴离子型表面活性剂,Dow)和83.4g去离子水(DIW)的表面活性剂溶液,所述圆底烧瓶置于电加热套上并用氮气吹扫。用氮气连续地吹扫烧瓶,同时在195rpm下搅拌。在受控的速率下加热反应器至70℃。

[0098] 单独地,将1.52g过硫酸铵(APS)引发剂溶解在13.3g DIW中。

[0099] 单独地,向3.91g Dowfax 2A1在44.68g DIW中的预混物中加入73.54g苯乙烯、27.58g丙烯酸丁酯、1.02g甲基丙烯酸银、1.78g 1-十二硫醇(DDT)和0.36g 1,10-二丙烯酸癸二醇酯(ADOD)并混合以形成乳液。然后,在用氮气吹扫的同时,于70℃下向含表面活性剂水相的反应器中缓慢滴加7.44%的上述乳液(7.63g)以形成“种子”。向反应器中缓慢加入引发剂溶液。然后开始单体乳液进给并用时140分钟加完。在向反应器烧瓶中加入全部单体乳液后,将搅拌增至210rpm并使温度保持在70℃下过夜(大约20小时)以完成反应。关掉加热并让胶乳在搅拌的同时冷却。然后使产物通过25μm筛网过筛。

[0100] 通过NANOTRAC U2275E颗粒尺寸分析器测量颗粒尺寸并发现具有83.2nm的D<sub>50</sub>和127.6nm的D<sub>95</sub>。固体物含量为35.15%。

[0101] 实例2:在壳中具有1%甲基丙烯酸银的核-壳颗粒

[0102] 如下制备由自核中的苯乙烯和丙烯酸正丁酯及壳中的甲基丙烯酸银和甲基丙烯酸甲酯的乳液聚合生成的聚合物颗粒组成的胶乳乳液。

[0103] 通过在500ml圆底烧瓶中混合10分钟来制备2.52g十二烷基硫酸钠(阴离子型表面活性剂(SLS),Sigma Aldrich)和81.2g DIW的表面活性剂溶液,所述圆底烧瓶置于电加热套上并用氮气吹扫。用氮气连续地吹扫烧瓶,同时在195rpm下搅拌。在受控的速率下加热反应器至70℃。

[0104] 单独地,将1.38g过硫酸钾(KPS)引发剂溶解在13g DIW中。

[0105] 在另一容器中,向5.87g SLS在43.53g DIW中的预混物中加入41g苯乙烯、51.25g丙烯酸丁酯和2.38g DDT并混合以形成乳液。然后,在用氮气吹扫的同时,于70℃下向含表面活性剂水相的反应器中缓慢滴加8.36%的上述乳液(7.71g)以形成“种子”。向反应器中缓慢加入引发剂溶液。然后开始单体乳液进给并用时约2小时。

[0106] 同时制备壳单体,做法是合并1g甲基丙烯酸银、9.23g甲基丙烯酸甲酯和0.42g DDT与1g SLS在10g DIW中的预混物来形成乳液。然后,在用氮气吹扫的同时,于70℃下向含核胶乳的反应器中缓慢滴加21.21%的上述乳液(2.17g)以在核颗粒上形成“表面种子”。向反应器中缓慢加入0.345g过硫酸钾和0.184g碳酸氢钠在3.25g DIW中的引发剂/碳酸氢钠溶液(逐滴,经由移液管)。逐滴加入剩余的壳单体乳液进料,用时30分钟。

[0107] 在向反应器烧瓶中加入全部壳单体乳液后,将搅拌增至210rpm并使温度保持在70℃下过夜(大约20小时)以完成反应。关掉加热并让胶乳在搅拌的同时冷却。然后使产物通过25μm筛网过筛。

[0108] 通过NANOTRAC U2275E颗粒尺寸分析器测量颗粒尺寸并发现具有42.1nm的D<sub>50</sub>和68.4nm的D<sub>95</sub>。固体物含量为29.49%。

[0109] 实例3:对照例苯乙烯-丙烯酸正丁酯共聚物胶乳的合成

[0110] 如下制备由自苯乙烯、丙烯酸正丁酯和βCEA的聚合生成的聚合物颗粒组成的胶乳乳液。

[0111] 通过在不锈钢储料罐中混合10分钟来制备6.9g Dowfax 2A1和306.7g DIW水的表面活性剂溶液。然后用氮气吹扫储料罐5分钟,再转移到反应器。用氮气连续地吹扫反应器,同时在450rpm下搅拌。将反应器加热至80℃。

[0112] 单独地,将7.1g过硫酸铵溶解在48.9g DIW中。

[0113] 单独地,向0.6g Dowfax 2A1在164.32g DIW中的预混物中加入264.9g苯乙烯、88.3g丙烯酸丁酯、10.6g $\beta$ -CEA和1.6g DDT并混合以形成乳液。然后,在用氮气吹扫的同时,于80℃下向含表面活性剂水相的反应器中缓慢滴加2%的上述乳液(10.6g)以形成“种子”。向反应器中缓慢加入引发剂溶液。在2g/min下向反应器中进给单体乳液。在向主反应器中加入全部单体乳液后,使温度于80℃下再保持3小时以完成反应。然后施加充分冷却并使反应器温度降至25℃。将产物收集到储料罐中并用25 $\mu$ m筛网过筛。

[0114] 通过NANOTRAC U2275E颗粒尺寸分析器测量颗粒尺寸并发现具有220nm的D<sub>50</sub>。

[0115] 实例4数据

[0116] 下表提供了实例1和2的用甲基丙烯酸Ag合成的两种胶乳与实例3的对照胶乳相比较的分析数据。GPC为凝胶渗透色谱,使用例如琼脂糖作为介质如本领域中已知的那样进行。TGA为热重分析。

[0117] 可见,与对照胶乳相比,实例1的胶乳具有大的分子量。实例1的树脂还具有较小的颗粒尺寸。这可能归因于离子相互作用所致的链缠结,由于支化剂的引入,此链缠结可能有助于聚合物链中的物理交联。另外,粘结剂树脂中的银对树脂性质没有不利影响。基于 $\zeta$ 电位分析,实例1和2的胶乳显示出具有高稳定性的纳米颗粒,这可能归因于粘结剂树脂和壳复合物中甲基丙烯酸银的策略性布局。

[0118] 表1:

[0119]

结果	实例1胶乳	实例2胶乳	对照胶乳
DSC-第二起始T <sub>g</sub>	51.84℃	93.47℃	56.57℃
DSC-第二中点T <sub>g</sub>	55.72℃	96.80℃	60.03℃
DSC-第二偏移	59.60℃	100.14℃	63.49℃
GPC-M <sub>w</sub>	189,304	20,378	54,608
GPC-M <sub>n</sub>	22,571	6,817	23,230
多分散性	8.387	2.990	2.351
ICP-MS-Ag	33.8ppm	204.2ppm	0ppm
TGA-残余物	损失0.2146重量%	损失3.645重量%	n/a
颗粒尺寸-D <sub>50</sub>	83.2nm	42.1nm	220nm
颗粒尺寸-D <sub>95</sub>	127.6nm	68.4nm	n/a
$\zeta$ 电位 (mV)	-64.5mV	-82.4mV	n/a
$\zeta$ 偏差 (GSD)	12.5mV	10.5mV	n/a
电导率	0.115mS/cm	0.0780mS/cm	n/a

[0120] 如与对照胶乳相比,实例1的胶乳的SEM确认了树脂甲基丙烯酸酯颗粒的表面上Ag的存在,这些Ag以亮点呈现。如在能量色散X-射线光谱(EDS)中所观察到,实例2胶乳的Ag纳米晶在3keV下显示出光吸收带峰,这是典型的金属银纳米晶的吸收(Kohler et al., Sens

Actuators B Chem.2001;76(1-3):166-172)。

[0121] 实例5:在粘结剂树脂或壳中具有银的调色剂的制备

[0122] 向500升玻璃反应器中加入DIW和实例1或3的树脂使总固体量为15%。给反应器装配机械搅拌器并配备单个斜叶片叶轮。使混合物在250rpm下搅拌并经由电加热套加热至55℃。20分钟后,溶液的温度一达到55℃,即将rpm增至400并以增量方式加入醋酸锌溶液(3g二水合醋酸锌于60g DIW中)。在加入全部醋酸锌后,使温度增高1度至56℃。如通过COULTER COUNTER所测量,发现调色剂颗粒尺寸为3μm。使温度再增高1度至57℃并经由COULTER COUNTER监视颗粒生长。45分钟后,关掉加热并让反应器内容物冷却至RT。最终的调色剂颗粒尺寸为4μm。从反应器泄放调色剂,从母液过滤颗粒,并用DIW洗涤2次。将此调色剂分散在DIW中并贮存。

[0123] 实例6:在调色剂的表面上具有银的调色剂的制备

[0124] 反应如实例5中那样在500mL三颈圆底烧瓶中进行。在调色剂颗粒取得4μm的尺寸后,使温度降至48℃并以大约0.5mL/min (RPM=300) 的速率向反应器中加入溶解在50mL DIW中的0.5g AgNO<sub>3</sub>(相对于树脂,4重量%)。溶液变得略带粉色。2小时后,以大约0.4mL/min (RPM=300) 的速率向反应器中加入30mL 1%的柠檬酸三钠溶液(还原剂)。然后,让溶液冷却过夜至RT (RPM=180) 并然后通过25μm筛网。乳液的最终外观为浅粉色不透明溶液。与自加银之前的相同反应取得的对照样相比,能量色散光谱-扫描电子显微镜(EDS-SEM)确认了调色剂颗粒的表面上银的存在。

[0125] 实例7:湿法沉积抗微生物调色剂以模拟调色剂转移和熔凝

[0126] 在含少量Triton X-100表面活性剂的水中制备来自实例5或6的调色剂的悬浮体。使对应于9.62mg调色剂颗粒的量的悬浮体通过暴露的表面积为9.62cm<sup>2</sup>的玻璃微纤维膜。在RT下干燥截留的颗粒和微纤维膜,然后封在MYLAR膜中并通过设定于120℃的层合机。

[0127] 将微纤维样品放置在菌苔上。结果:在37℃下孵育3天后确认含银调色剂在熔凝的调色剂样本周围或样本上未显示出细菌生长。抑菌圈或抑菌晕大,这意味着在这3天期间自调色剂释放了银离子并扩散到了琼脂中。