



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106536435 A

(43)申请公布日 2017.03.22

(21)申请号 201580020546.6

(22)申请日 2015.02.17

(30)优先权数据

61/941,690 2014.02.19 US

61/941,677 2014.02.19 US

61/992,987 2014.05.14 US

61/992,980 2014.05.14 US

62/026,186 2014.07.18 US

62/026,177 2014.07.18 US

62/034,842 2014.08.08 US

62/034,834 2014.08.08 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.10.19

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2015/016104 2015.02.17

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/126806 EN 2015.08.27

(71)申请人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

(72)发明人 D·C·布克班德

G·S·卡拉布雷斯特·M·格罗斯

蒋大跃 J·王

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 林高锋 郭辉

(51)Int.Cl.

C03C 3/062(2006.01)

C03C 3/064(2006.01)

C03C 3/066(2006.01)

(续)

权利要求书5页 说明书65页 附图14页

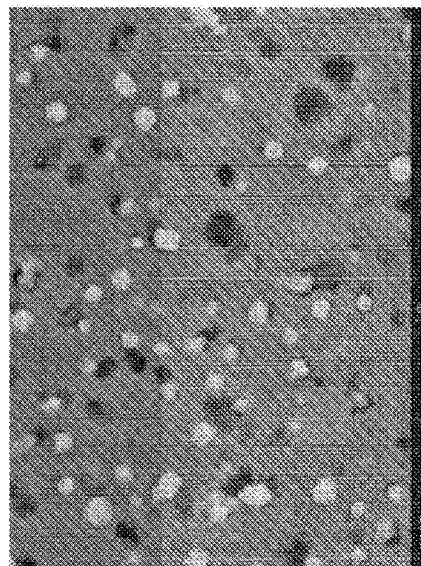
(54)发明名称

抗微生物玻璃组合物,含所述组合物的玻璃和聚合物制品

(57)摘要

本发明的实施方式涉及抗微生物玻璃组合物、玻璃和制品。所述制品包含玻璃,其可包含玻璃相和赤铜矿相。在其它实施方式中,玻璃包含多个 Cu^{1+} 离子,包含 B_2O_3 、 P_2O_5 和 K_2O 的可降解的相,以及包含 SiO_2 的耐久的相。其它实施方式包含玻璃,所述玻璃具有设置在玻璃表面之上和在玻璃网络和/或玻璃基质中的多个 Cu^{1+} 离子。所述制品还可包含聚合物。在用于作为消毒剂的铜合金效率的EPA测试方法的测试条件下以及在改变的用于细菌的JIS Z 2801测试条件下,本文所述的玻璃和制品使下述中至少一种的浓度呈现大于或等于2的对数减少:金黄色葡萄球菌(*Staphylococcus aureus*),产气肠杆菌(*Enterobacter aerogenes*),绿脓假单胞菌(*Pseudomonas aeruginosa* bacteria),耐甲氧西林(Methicillin)的金黄色葡萄球菌和大肠杆菌(*E. coli*)。在一些实施方式中,在改变的用于病毒的JIS Z 2801测试的测试条件下,玻璃和制

品使鼠诺如病毒浓度呈现大于或等于2的对数减少。



[接上页]

(51) Int. Cl.

C03C 3/083(2006.01)

C03C 3/085(2006.01)

C03C 3/091(2006.01)

C03C 3/097(2006.01)

C03C 4/00(2006.01)

C03C 10/00(2006.01)

C03C 12/00(2006.01)

A01N 59/08(2006.01)

A01N 59/14(2006.01)

A01N 59/16(2006.01)

A01N 59/20(2006.01)

A01N 59/26(2006.01)

A01P 1/00(2006.01)

A01P 3/00(2006.01)

1. 一种包含玻璃的制品,其特征在于,以摩尔%计,所述玻璃包含:
约40-约70的 SiO_2 ,
约0-约20的 Al_2O_3 ,
约10-约50的含铜的氧化物,
约0-约15的 CaO ,
约0-约15的 MgO ,
约0-约25的 P_2O_5 ,
约0-约25的 B_2O_3 ,
约0-约20的 K_2O ,
约0-约5的 ZnO ,
约0-约20的 Na_2O ,以及
约0-约5的 Fe_2O_3 ,
其中含铜的氧化物的量大于 Al_2O_3 的量。
2. 如权利要求1所述的制品,其特征在于,所述制品还包含聚合物、单体、粘合剂或溶剂。
3. 如权利要求1或2所述的制品,其特征在于,在用于作为消毒剂的铜合金效率的EPA测试方法的测试条件下,所述制品使下述中任意一种或多种的浓度呈现大于或等于2的对数减少:金黄色葡萄球菌,产气肠杆菌,绿脓假单胞菌,耐甲氧西林的金黄色葡萄球菌和大肠杆菌。
4. 如前述权利要求中任一项所述的玻璃,其特征在于,在JIS Z 2801 (2000) 测试条件或改变的用于细菌的JIS Z 2801测试下,其使下述中任意一种或多种的浓度呈现大于或等于4的对数减少:金黄色葡萄球菌,产气肠杆菌,绿脓假单胞菌,耐甲氧西林的金黄色葡萄球菌和大肠杆菌。
5. 如前述权利要求中任一项所述的玻璃,其特征在于,在改变的用于病毒的JIS Z 2801测试下,其使鼠诺如病毒浓度呈现大于或等于4的对数减少。
6. 如前述权利要求中任一项所述的制品,其特征在于,所述含铜的氧化物包含 CuO 和 Cu_2O 中的至少一种。
7. 如前述权利要求中任一项所述的制品,其特征在于,还包含多个 Cu^{1+} 离子。
8. 如前述权利要求中任一项所述的制品,其特征在于,还包含Cu金属。
9. 如前述权利要求中任一项所述的制品,其特征在于,所述玻璃基本上不含黑铜矿。
10. 如前述权利要求中任一项所述的制品,其特征在于,所述组合物包含小于或等于约5摩尔%的量的 Al_2O_3 。
11. 如前述权利要求中任一项所述的制品,其特征在于,所述组合物基本上不含 Al_2O_3 。
12. 如前述权利要求中任一项所述的制品,其特征在于,还包含赤铜矿相,其中所述赤铜矿相包含晶体,所述晶体具有小于或等于约5微米(μm)的平均主要尺寸。
13. 如权利要求12所述的玻璃,其特征在于,所述平均主要尺寸是小于或等于约500纳米(nm)。
14. 如前述权利要求中任一项所述的制品,其特征在于,所述组合物包含成核剂,其中所述成核剂包含 TiO_2 和 ZrO_2 中的任意一种或多种。

15. 一种包含玻璃的制品,其特征在于,所述玻璃包含包含多个 Cu^{1+} 离子的赤铜矿相,且包含 B_2O_3 、 P_2O_5 和 R_2O 中的至少一种。
16. 如权利要求15所述的制品,其特征在于,还包含玻璃相,所述玻璃相包含大于40摩尔% SiO_2 。
17. 如权利要求15所述的制品,其特征在于,所述制品还包含聚合物、单体、粘合剂或溶剂。
18. 如权利要求16所述的制品,其特征在于,以重量百分数计,还包含约10:90-约90:10的玻璃和聚合物比例。
19. 如权利要求15-18中任一项所述的制品,其特征在于,在用于作为消毒剂的铜合金效率的EPA测试方法的测试条件下,所述制品使下述中任意一种或多种的浓度呈现大于或等于2的对数减少:金黄色葡萄球菌,产气肠杆菌,绿脓假单胞菌,耐甲氧西林的金黄色葡萄球菌和大肠杆菌。
20. 如权利要求15-19中任一项所述的制品,其特征在于,在JIS Z2801 (2000) 测试条件或改变的用于细菌的JIS Z 2801测试下,其使下述中任意一种或多种的浓度呈现大于或等于4的对数减少:金黄色葡萄球菌,产气肠杆菌,绿脓假单胞菌,耐甲氧西林的金黄色葡萄球菌和大肠杆菌。
21. 如权利要求15-20中任一项所述的制品,其特征在于,在改变的用于病毒的JIS Z 2801测试下,其使鼠诺如病毒浓度呈现大于或等于4的对数减少。
22. 如权利要求16-21中任一项所述的制品,其特征在于,以重量计,所述玻璃相以所述赤铜矿相的量存在。
23. 如权利要求16-22中任一项所述的制品,其特征在于,所述赤铜矿相分散在所述玻璃相中。
24. 如权利要求15-23中任一项所述的制品,其特征在于,所述赤铜矿相和玻璃相中的一种或两种包含 Cu^{1+} 。
25. 如权利要求15-24中任一项所述的制品,其特征在于,所述赤铜矿相包含晶体,所述晶体具有小于或等于约5微米(μm)的平均主要尺寸。
26. 如权利要求15-25中任一项所述的制品,其特征在于,所述赤铜矿相是可降解的,且在存在水时发生浸提。
27. 如权利要求15-26中任一项所述的制品,其特征在于,所述玻璃包含表面部分,所述表面部分具有小于约5纳米(nm)的深度,所述表面部分包含多个铜离子,其中所述多个铜离子中的至少75%是 Cu^{1+} 。
28. 如权利要求27所述的制品,其特征在于,所述多个铜离子中的小于约25%是 Cu^{2+} 。
29. 如权利要求15-28中任一项所述的制品,其特征在于,所述玻璃制品基本上不含 Al_2O_3 。
30. 如权利要求15-29中任一项所述的制品,其特征在于,所述赤铜矿相占所述玻璃的至少约10重量%。
31. 如权利要求15-30中任一项所述的制品,其特征在于,所述赤铜矿相占所述玻璃的至少约20重量%。

32. 一种制品,其包括:无机材料,所述无机材料包含表面和多个 Cu^{1+} 离子,所述多个 Cu^{1+} 离子设置在所述表面之上以及设置在玻璃网络和玻璃基质中的至少一种中。

33. 如权利要求32所述的制品,其特征在于,所述制品还包含聚合物、单体、粘合剂或溶剂。

34. 如权利要求32或33所述的制品,其特征在于,所述制品还呈现下述中的任意一种或多种:

在用于作为消毒剂的铜合金效率的EPA测试方法的测试条件下,所述制品使下述中任意一种或多种的浓度呈现大于或等于2的对数减少:金黄色葡萄球菌,产气肠杆菌,绿脓假单胞菌,耐甲氧西林的金黄色葡萄球菌和大肠杆菌,

在JIS Z 2801 (2000) 测试条件或改变的用于细菌的JIS Z 2801测试下,其使下述中任意一种或多种的浓度呈现大于或等于4的对数减少:金黄色葡萄球菌,产气肠杆菌,绿脓假单胞菌,耐甲氧西林的金黄色葡萄球菌和大肠杆菌,以及

在改变的用于病毒的JIS Z 2801测试下,所述制品使鼠诺如病毒浓度呈现大于或等于4的对数减少。

35. 如权利要求32-34中任一项所述的制品,其特征在于,所述玻璃网络包含原子,且所述多个 Cu^{1+} 离子原子地连接到所述原子。

36. 如权利要求32-35中任一项所述的制品,其特征在于,所述无机材料包含:

约40-约70的 SiO_2 ,

约0-约20的 Al_2O_3 ,

约10-约50的含铜的氧化物,

约0-约15的 CaO ,

约0-约15的 MgO ,

约0-约25的 P_2O_5 ,

约0-约25的 B_2O_3 ,

约0-约20的 K_2O ,

约0-约5的 ZnO ,

约0-约20的 Na_2O ,以及

约0-约5的 Fe_2O_3 ;

其中含铜的氧化物的量大于 Al_2O_3 的量。

37. 如权利要求32-36中任一项所述的制品,其特征在于,所述无机材料包含成核剂,其中所述成核剂包含 TiO_2 和 ZrO_2 中的任意一种或多种。

38. 如权利要求32-37中任一项所述的制品,其特征在于,所述多个 Cu^{1+} 离子包含分散在玻璃基质中的赤铜矿晶体。

39. 如权利要求32-38中任一项所述的制品,其特征在于,所述无机材料基本上不含黑铜矿。

40. 如权利要求36所述的制品,其特征在于, Al_2O_3 以小于或等于约5摩尔%的量存在。

41. 如权利要求36所述的制品,其特征在于,所述组合物基本上不含 Al_2O_3 。

42. 一种制备抗微生物制品的方法,所述方法包括:

熔融玻璃组合物来形成玻璃,所述玻璃包含多个 Cu^{1+} 离子;和玻璃相;

将所述玻璃形成为颗粒和纤维中的至少一种，

将颗粒和纤维中的至少一种分散在聚合物中，以提供填充的聚合物；以及

将所述填充的聚合物形成为抗微生物制品。

43. 如权利要求42所述的方法，其特征在于，以摩尔百分数表示，所述玻璃组合物包含：

约40-约70的 SiO_2 ，

约0-约20的 Al_2O_3 ，

约10-约40的含铜的氧化物，

约0-约15的 CaO ，

约0-约15的 MgO ，

约0-约25的 P_2O_5 ，

约0-约25的 B_2O_3 ，

约0-约20的 K_2O ，

约0-约5的 ZnO ，

约0-约20的 Na_2O ，

约0-约5的 Fe_2O_3 ，以及

任选地约0.1-约1的成核剂，

其中含铜的氧化物的量大于 Al_2O_3 的量。

44. 如权利要求42或43所述的方法，其特征在于，所述聚合物包含热塑性聚合物、聚烯烃、固化的聚合物、紫外或UV-固化的聚合物、聚合物乳液、溶剂基聚合物及其组合。

45. 如权利要求42-44中任一项所述的方法，其特征在于，所述抗微生物制品包含用于电子装置的外壳。

46. 如权利要求42-45中任一项所述的方法，其特征在于，所述抗微生物制品呈现下述中的任意一种或多种：

在用于作为消毒剂的铜合金效率的EPA测试方法的测试条件下，所述制品使下述中任意一种或多种的浓度呈现大于或等于2的对数减少：金黄色葡萄球菌，产气肠杆菌，绿脓假单胞菌，耐甲氧西林的金黄色葡萄球菌和大肠杆菌，

在JIS Z 2801 (2000) 测试条件或改变的用于细菌的JIS Z 2801测试下，其使下述中任意一种或多种的浓度呈现大于或等于4的对数减少：金黄色葡萄球菌，产气肠杆菌，绿脓假单胞菌，耐甲氧西林的金黄色葡萄球菌和大肠杆菌，以及

在改变的用于病毒的JIS Z 2801测试下，所述制品使鼠诺如病毒浓度呈现大于或等于4的对数减少。

47. 如权利要求42-46中任一项所述的方法，其特征在于，在大于或等于3个月的时间段中，所述抗微生物制品呈现下述中的任意一种或多种：

在用于作为消毒剂的铜合金效率的EPA测试方法的测试条件下，所述制品使下述中任意一种或多种的浓度呈现大于或等于2的对数减少：金黄色葡萄球菌，产气肠杆菌，绿脓假单胞菌，耐甲氧西林的金黄色葡萄球菌和大肠杆菌，

在JIS Z 2801 (2000) 测试条件或改变的用于细菌的JIS Z 2801测试下，其使下述中任意一种或多种的浓度呈现大于或等于4的对数减少：金黄色葡萄球菌，产气肠杆菌，绿脓假单胞菌，耐甲氧西林的金黄色葡萄球菌和大肠杆菌，以及

在改变的用于病毒的JIS Z 2801测试下,所述制品使鼠诺如病毒浓度呈现大于或等于4的对数减少。

抗微生物玻璃组合物,含所述组合物的玻璃和聚合物制品

[0001] 相关申请交叉参考

[0002] 本申请根据35U.S.C. §119要求下述申请的优先权:2014年08月8日提交的美国专利申请号62/034,842,2014年08月8日提交的美国专利申请号62/034,834,2014年07月18日提交的美国专利申请号62/026,186,2014年07月18日提交的美国临时专利申请号62/026177,2014年05月14日提交的美国临时专利申请号61/992,987,2014年05月14日提交的美国临时专利申请号61/992,980,2014年02月19日提交的美国临时专利申请号61/941,690,2014年02月19日提交的美国临时专利申请号61/941,677,本申请以这些申请的内容为基础并通过参考将其完整地结合于此。

[0003] 背景

[0004] 本发明总体涉及抗微生物(antimicrobial)玻璃组合物和包含这种组合物的制品。具体来说,本文所述的各种实施方式涉及具有抗微生物性能特征的玻璃和包含这种玻璃的制品。

[0005] 包括触摸激活或触摸互动设备的消费者电子装置制品,如屏幕表面(例如通过触摸表面特定部分激活、具有用户互动能力的电子设备的表面),变得越来越普遍。随着用户与设备之间基于触摸屏的互动程度增加,表面包藏的微生物(例如细菌、真菌、病毒等)在用户之间传播的可能性也增大。此外,包括触摸激活或触摸互动设备的外壳也包含存在这种微生物的表面,且其可一个用户转移到另一个用户。微生物转移的问题也是用于医疗环境或办公环境的设备、家具和建筑制品和其中用户接触表面的许多其它制品所关心的。

[0006] 为了将各种材料上的微生物的存在最少化,已赋予各种玻璃所谓的“抗微生物”性质;然而,本领域需要提供也呈现抗微生物性质的整体制品(包括外壳和用作盖板玻璃的任何玻璃)。因此,对于抗微生物制品的使用目的而言,用于某些应用的抗微生物制品应足够耐久,同时还提供连续的抗微生物性质且这种抗微生物性质是被动的并无需通过用户或外部来源(例如UV光)来进行额外活化。此外,抗微生物玻璃和制品应提供受控的抗微生物活性。

[0007] 概述

[0008] 本发明的第一方面涉及包含载体和玻璃的制品。合适的载体的示例包含用于形成模塑制品、成型制品、基材上的涂层或其它这种制品的聚合物、单体、粘合剂、溶剂和其它材料。示例性涂层可包含抗摩擦涂层、呈现低摩擦系数的涂层或形成呈现低摩擦系数表面的涂层。

[0009] 一种或多种实施方式的玻璃还可包含组合物,以摩尔%计所述组合物包含:约40-约70的 SiO_2 ,约0-约20的 Al_2O_3 ,约10-约50的含铜的氧化物,约0-约15的 CaO ,约0-约15的 MgO ,约0-约25的 P_2O_5 ,约0-约25的 B_2O_3 ,约0-约20的 K_2O ,约0-约5的 ZnO ,约0-约20的 Na_2O ,和约0-约5的 Fe_2O_3 。在一些实施方式中,含铜的氧化物的量大于 Al_2O_3 的量(在一些情况下,其可为约5摩尔%或更小)。在一些情况下,组合物可不含 Al_2O_3 。合适的含铜的氧化物的示例可包含 CuO 、 Cu_2O 或其组合。

[0010] 一种或多种实施方式的制品可包含多个 Cu^{1+} 离子、Cu金属或其组合。在一些情况

下,玻璃可基本上不含黑铜矿。

[0011] 一种或多种实施方式的玻璃可包含赤铜矿相和玻璃相。在一些实施方式中,赤铜矿相可包含晶体,所述晶体具有约5微米(μm)或更小,或甚至约1微米(μm)或更小的平均主要尺寸。

[0012] 本发明的第二方面涉及制品,所述制品包含载体和玻璃,所述玻璃具有多个 Cu^{1+} 离子、包含 B_2O_3 , P_2O_5 和 R_2O 中至少一种的可降解的相和包含 SiO_2 的耐久的相。可由本文所述的组合物形成玻璃。在一些情况下,以重量百分数计,耐久的相存在的量大于可降解的相。在存在水时,一种或多种实施方式的可降解的相浸提(leaches)或是可浸提的。

[0013] 制品可任选地包含赤铜矿相,其可分散在可降解的相和耐久的相中的一种或两种中。赤铜矿相可具有晶体,所述晶体具有约5微米(μm)或更小,约1微米(μm)或更小,或约500纳米(nm)或更小的平均主要尺寸。赤铜矿相可占玻璃的至少约10重量%或至少约20重量%。

[0014] 在一种或多种实施方式中,玻璃包含含有多个铜离子的表面部分(具有小于约5纳米(nm)的深度)。在一些实施方式中,所述多个铜离子中的至少75%是 Cu^{1+} 。在其它实施方式中,所述多个铜离子中的小于约25%是 Cu^{2+} 。

[0015] 本发明的第三方面涉及包含载体和无机材料的制品,其中所述无机材料包含表面和设置在表面上的多个 Cu^{1+} 离子。无机材料可包含玻璃,且可由本文所述的组合物形成。无机材料可基本上不含黑铜矿。

[0016] 在一种或多种实施方式中,所述多个 Cu^{1+} 离子可分散在玻璃网络和/或玻璃基质中。在一些情况下,玻璃网络包含原子,所述原子与所述多个 Cu^{1+} 离子是原子连接的。所述多个 Cu^{1+} 离子可包含分散在玻璃基质中的赤铜矿晶体。

[0017] 所述载体可包含聚合物、单体、粘合剂、溶剂或其组合。载体可包含抗摩擦材料例如氟碳、氟化硅烷和烷基全氟碳硅烷。本文所述的实施方式中所用的聚合物可包含有机聚合物或无机聚合物。示例性聚合物可包含热塑性聚合物,聚烯烃,固化的聚合物,紫外或UV-固化的聚合物,聚合物乳液,溶剂基聚合物,及其组合。单体的具体示例包含可催化剂固化的单体、可热固化的单体、可辐射固化的单体及其组合。以重量百分数计,本文所述的制品可包含约10:90-约90:10的玻璃和载体比例。

[0018] 在用于作为消毒剂的铜合金效率的EPA测试方法的测试条件(下文称作“EPA测试”)下,本文所述的玻璃和制品可使下述中至少一种的浓度呈现大于或等于2的对数减少:金黄色葡萄球菌(*Staphylococcus aureus*),产气肠杆菌(*Enterobacter aerogenes*),绿脓假单胞菌(*Pseudomonas aeruginosa* bacteria),耐甲氧西林(Methicillin)的金黄色葡萄球菌和大肠杆菌(*E.coli*)。

[0019] 在JIS Z 2801(2000)测试条件下,根据一种或多种实施方式的本文所述的玻璃和制品可使下述至少一种的浓度呈现大于或等于4的对数减少(例如,大于或等于5的对数减少):金黄色葡萄球菌,产气肠杆菌,绿脓假单胞菌,耐甲氧西林的金黄色葡萄球菌和大肠杆菌。在改变的JIS Z 2801(2000)(下文称作“改变的用于细菌的JIS Z 2801测试”)测试条件下,本文所述的玻璃和制品的一种或多种实施方式还使下述至少一种的浓度呈现大于或等于4的对数减少(例如,大于或等于5的对数减少):金黄色葡萄球菌,产气肠杆菌,绿脓假单胞菌,耐甲氧西林的金黄色葡萄球菌和大肠杆菌。改变的用于细菌的JIS Z 2801(2000)测

试如下文所更加详细描述。

[0020] 在一种或多种实施方式中,在用于评估病毒的改变的JIS Z 2801 (2000) 测试条件(下文称作“改变的用于病毒的JIS Z 2801”)下,根据一种或多种实施方式的本文所述的玻璃和制品可使鼠诺如病毒(Murine Norovirus)的浓度呈现大于或等于2的对数减少(例如,大于或等于4的对数减少,或大于或等于5的对数减少)。改变的用于病毒的JIS Z 2801 (2000) 测试如下文所更加详细描述。

[0021] 在一些实施方式中,在大于或等于1个月或大于或等于3个月的时间段内,玻璃和制品可呈现本文所述的对数减少(即,在EPA测试,JIS Z 2801测试条件,改变的用于细菌的JIS Z 2801测试和/或改变的用于病毒的JIS Z2801测试下)。所述1个月时间段或3个月时间段可在形成玻璃之时或之后开始,或者在玻璃与载体结合之时或之后开始。

[0022] 在一种或多种实施方式中,当暴露于或接触浸提液时,所述制品浸提铜离子。在一种或多种实施方式中,当暴露于包含水的浸提液时,所述制品只浸提铜离子。

[0023] 本文所述的制品可形成用于电子装置的外壳。

[0024] 本发明的第四方面涉及制备抗微生物制品的方法。在一种或多种实施方式中,所述方法包含熔融玻璃组合物来形成包含多个 Cu^{1+} 离子和玻璃相的玻璃,将所述玻璃形成为颗粒和纤维中的至少一种,将所述颗粒和纤维中的至少一种分散在载体中,例如聚合物(如本文所述)、单体或粘合剂,从而提供填充的载体,以及将填充的载体形成为抗微生物制品。所述玻璃组合物可包含本文所述的组合物。

[0025] 在以下的详细描述中提出了本发明的其他特征和优点,其中的部分特征和优点对本领域的技术人员而言,根据所作描述就容易看出,或者通过实施包括以下详细描述、权利要求书以及附图在内的本文所述的各种实施方式而被认识。

[0026] 应理解,前面的一般性描述和以下的详细描述都仅仅是示例性的,用来提供理解权利要求的性质和特性的总体评述或框架。所附附图提供了对本发明的进一步理解,附图被结合在本说明书中并构成说明书的一部分。附图说明了本发明的一个或多个实施方式,并与说明书一起用来解释各种实施方式的原理和操作。

[0027] 附图简要说明

[0028] 图1是根据一种或多种实施方式的成片材形式的抗微生物玻璃的侧视图;

[0029] 图2是图1所示抗微生物玻璃的局部放大视图。

[0030] 图3是根据一种或多种实施方式的抗微生物玻璃的透视电子显微(TEM)图像;

[0031] 图4是图3所示抗微生物玻璃的横截面的扫描电子显微(SEM)图像;

[0032] 图5是图3所示抗微生物玻璃的断裂横截面的SEM图像;

[0033] 图6是根据一种或多种实施方式的抗微生物玻璃的SEM图像;

[0034] 图7A是在1650℃下熔融之后,在650℃下退火过夜之后,实施例30的横截面的SEM-能量-色散X射线图谱(EDX)超图(hypermap);

[0035] 图7B是在1650℃下熔融之后,在水中淬冷之后的实施例30横截面的SEM-EDX超图;

[0036] 图8A显示在800℃下额外地热处理1小时之后,实施例30的断裂横截面;

[0037] 图8B显示在800℃下额外地热处理1小时之后,实施例30的抛光的横截面;

[0038] 图9显示根据一种或多种实施方式的玻璃的抗微生物活性;

[0039] 图10图形化显示当形成为颗粒并与聚合物载体组合时,在各种时间段之后的本文

所述的抗微生物玻璃的抗微生物活性;

[0040] 图11图形化显示根据一种或多种实施方式的各种制品的抗微生物活性;

[0041] 图12图形化显示根据一种或多种实施方式的各种制品的抗微生物活性;

[0042] 图13图形化显示具有不同量铜的玻璃的抗微生物活性;

[0043] 图14显示由实施例12和聚合物制备的注塑制品的图像;以及

[0044] 图15显示根据一种或多种实施方式的使用和不使用不同表面处理的注塑制品的抗微生物活性。

[0045] 详细描述

[0046] 下面详细参考本发明的各种实施方式,这些实施方式的例子在附图中示出。

[0047] 本发明的第一方面涉及抗微生物玻璃组合物和由这种组合物制成的玻璃或包含这种组合物的玻璃。本文所述的玻璃的抗微生物性质包含抗病毒和/或杀菌性质。如本文所使用,术语“抗微生物的”指材料或材料表面将杀灭或抑制细菌、病毒和/或真菌的生长。如本文所用的术语并不表示材料或材料表面能够杀灭或抑制该族中所有微生物物种的生长,而是能够杀灭或抑制一种或多种来自该族的微生物物种的生长。

[0048] 本文所用术语“对数减少”表示 $\text{Log}(C_a/C_0)$,其中 C_a =抗微生物表面的菌落形成单位(CFU)数量, C_0 =不是抗微生物表面的对照表面的菌落形成单位(CFU)数量。例如,3对数减少等于杀灭约99.9%细菌、病毒和/或真菌,5对数减少=杀灭99.999%细菌、病毒和/或真菌。

[0049] 在一种或多种实施方式中,抗微生物玻璃包含Cu物质。在一种或多种替代实施方式中,Cu物质可包含 Cu^{1+} , Cu^0 ,和/或 Cu^{2+} 。Cu物质的总量可为大于或等于约10重量%。然而,如下文所更加详细描述,使 Cu^{2+} 的量最小化或降低之,从而抗微生物玻璃基本上不含 Cu^{2+} 。 Cu^{1+} 离子可存在于抗微生物玻璃表面和/或本体之上或之内。在一些实施方式中, Cu^{1+} 离子存在于抗微生物玻璃的玻璃网络和/或玻璃基质中。当 Cu^{1+} 离子存在于玻璃网络中, Cu^{1+} 离子原子地连接到玻璃网络中的原子。当 Cu^{1+} 离子存在于玻璃基质中时, Cu^{1+} 离子可以分散于玻璃基质中的 Cu^{1+} 晶体的形式存在。在一些实施方式中 Cu^{1+} 晶体包含赤铜矿(Cu_2O)。在这种实施方式中,当存在 Cu^{1+} 晶体时,可将材料称作抗微生物玻璃陶瓷,其用于指具有晶体的特殊类型的玻璃,所述玻璃可进行或不进行传统的陶瓷化过程,通过该陶瓷化过程在玻璃中引入和/或产生一个或多个晶体相。当 Cu^{1+} 离子以非晶体形式存在时,材料可称作抗微生物玻璃。在一些实施方式中, Cu^{1+} 晶体和与晶体缔合的 Cu^{1+} 离子都存在于本文所述的抗微生物玻璃中。

[0050] 在一种或多种实施方式中,抗微生物玻璃可由组合物形成,以摩尔%计,所述组合物可包含约40-约70的 SiO_2 ,约0-约20的 Al_2O_3 ,约10-约30的含铜的氧化物,约0-约15的 CaO ,约0-约15的 MgO ,约0-约25的 P_2O_5 ,约0-约25的 B_2O_3 ,约0-约20的 K_2O ,约0-约5的 ZnO ,约0-约20的 Na_2O ,和/或约0-约5的 Fe_2O_3 。在这种实施方式中,含铜的氧化物的量大于 Al_2O_3 的量。在一些实施方式中,组合物可包含 R_2O 含量,其中R可包含K,Na,Li,Rb,Cs及其组合。

[0051] 在本文所述的组合物的实施方式中, SiO_2 用作主要的形成玻璃的氧化物。组合物中存在的 SiO_2 的量应足以提供呈现适于其用途或应用(例如,触摸应用、制品外壳等)的所需化学耐久性的玻璃。可选定 SiO_2 的上限,以控制本文所述的组合物的熔融温度。例如,过量的 SiO_2 可使在200泊(poise)下的熔融温度驱动到高温,在该高温下可出现例如澄清气泡

的缺陷,或者在加工过程中和在所得玻璃中产生缺陷。此外,与大多数氧化物相比, SiO_2 降低通过所得玻璃的离子交换过程形成的压缩应力。换句话说,与不含过量 SiO_2 的组合物形成玻璃相比,由具有过量 SiO_2 的组合物形成的玻璃可能不可离子交换到相同程度。附加的或可选的,根据一种或多种实施方式的组合物中存在的 SiO_2 可增加所得玻璃的现有破碎性质的塑性变形。由本文所述的组合物形成的玻璃中增加的 SiO_2 含量还可增加玻璃的压痕断裂阈值。

[0052] 在一种或多种实施方式中,以摩尔%计,所述组合物以下述量包含 SiO_2 :约40-约70,约40-约69,约40-约68,约40-约67,约40-约66,约40-约65,约40-约64,约40-约63,约40-约62,约40-约61,约40-约60,约41-约70,约42-约70,约43-约70,约44-约70,约45-约70,约46-约70,约47-约70,约48-约70,约49-约70,约50-约70,约41-约69,约42-约68,约43-约67,约44-约66,约45-约65,约46-约64,约47-约63,约48-约62,约49-约61,约50-约60和在那之间的所有范围和子范围。

[0053] 在一种或多种实施方式中,以摩尔%计,所述组合物以下述量包含 Al_2O_3 :约0-约20,约0-约19,约0-约18,约0-约17,约0-约16,约0-约15,约0-约14,约0-约13,约0-约12,约0-约11,约0-约10,约0-约9,约0-约8,约0-约7,约0-约6,约0-约5,约0-约4,约0-约3,约0-约2,约0-约1,约0.1-约1,约0.2-约1,约0.3-约1,约0.4-约1,约0.5-约1,约0-约0.5,约0-约0.4,约0-约0.3,约0-约0.2,约0-约0.1和在那之间的所有范围和子范围。在一些实施方式中,所述组合物是基本上不含 Al_2O_3 。如本文所使用,相对于组合物和/或所得玻璃的组分的术语“基本上不含”指在初始的配料或后续的后加工(例如,离子交换过程)中,没有主动地或故意地将该组分添加到组合物,但该组分可作为杂质存在。例如,当组分以小于约0.01摩尔%的量存在时,组合物、玻璃可描述为基本上不含组分。

[0054] 可调节 Al_2O_3 的量,来用作形成玻璃的氧化物和/或来控制熔融组合物的粘度。虽然无意受限于理论,但据信当组合物中碱金属氧化物(R_2O)的浓度大于或等于 Al_2O_3 的浓度时,发现铝离子与用作电荷平衡剂的碱金属离子形成四面体配位。这种四面体配位显著增强由这种组合物形成的玻璃的各种后加工(例如,离子交换过程)。二价阳离子氧化物(RO)也可在各种程度上对四面体铝进行电荷平衡。虽然元素(例如钙、锌、锶和钡)的行为与两个碱性离子等同,但镁离子的高场强度导致在四面体配位时它们不能完全电荷平衡铝,导致形成五重-和六重-配位的铝。通常, Al_2O_3 可在可离子交换组合物和强化玻璃中起极其重要的作用,因为其实现强网络骨架(即高应变点),同时获得碱金属离子的较快速的扩散率。然而,当 Al_2O_3 浓度过高时,组合物可呈现更低的液相线粘度,因此,可将 Al_2O_3 浓度控制在合理范围之内。此外,如下文所更加详细描述,已发现过量 Al_2O_3 促进形成 Cu^{2+} 离子而不是形成所需的 Cu^{1+} 离子。

[0055] 在一种或多种实施方式中,以摩尔%计,所述组合物以下述量包含含铜的氧化物:约10-约50,约10-约49,约10-约48,约10-约47,约10-约46,约10-约45,约10-约44,约10-约43,约10-约42,约10-约41,约10-约40,约10-约39,约10-约38,约10-约37,约10-约36,约10-约35,约10-约34,约10-约33,约10-约32,约10-约31,约10-约30,约10-约29,约10-约28,约10-约27,约10-约26,约10-约25,约10-约24,约10-约23,约10-约22,约10-约21,约10-约20,约11-约50,约12-约50,约13-约50,约14-约50,约15-约50,约16-约50,约17-约50,约18-约50,约19-约50,约20-约50,约10-约30,约11-约29,约12-约28,约13-约27,约

14-约26,约15-约25,约16-约24,约17-约23,约18-约22,约19-约21和在那之间的所有范围和子范围。在一种或多种具体实施方式中,含铜的氧化物可以约20摩尔%,约25摩尔%,约30摩尔%或约35摩尔%的量存在于组合物中。含铜的氧化物可包含CuO、Cu₂O和/或其组合。

[0056] 组合物中的含铜的氧化物形成存在于所得玻璃中的Cu¹⁺离子。铜可以包含Cu⁰, Cu¹⁺, 和Cu²⁺各种形式存在于组合物和/或包含所述组合物的玻璃中。处于Cu⁰或Cu¹⁺形式的铜提供抗微生物活性。然而,难以形成和保持这些状态的抗微生物铜,且通常在已知组合物中,形成Cu²⁺离子而不是所需的CuO或Cu¹⁺离子。

[0057] 在一种或多种实施方式中,在组合物中,含铜的氧化物的量大于Al₂O₃的量。虽然无意受限于理论,但据信组合物中约相同的量的含铜的氧化物和Al₂O₃导致形成黑铜矿(CuO)而不是赤铜矿(Cu₂O)。黑铜矿的存在降低Cu¹⁺的量且有利于Cu²⁺,因此导致降低的抗微生物活性。此外,当含铜的氧化物的量约等于Al₂O₃的量,铝优选地处于四重配位,且组合物和所得玻璃中的铜仍然处于Cu²⁺形式,从而电荷仍然是平衡的。当含铜的氧化物的量超过Al₂O₃的量时,那么据信至少一部分的铜自由地仍然处于Cu¹⁺状态而不是Cu²⁺状态,因此Cu¹⁺离子的存在增加。

[0058] 在一种或多种实施方式中,以摩尔%计,所述组合物以下述量包含P₂O₅:约0-约25,约0-约22,约0-约20,约0-约18,约0-约16,约0-约15,约0-约14,约0-约13,约0-约12,约0-约11,约0-约10,约0-约9,约0-约8,约0-约7,约0-约6,约0-约5,约0-约4,约0-约3,约0-约2,约0-约1,约0.1-约1,约0.2-约1,约0.3-约1,约0.4-约1,约0.5-约1,约0-约0.5,约0-约0.4,约0-约0.3,约0-约0.2,约0-约0.1和在那之间的所有范围和子范围。在一些实施方式中,组合物包含约10摩尔%或约5摩尔%P₂O₅,或者,可基本上不含P₂O₅。

[0059] 在一种或多种实施方式中,P₂O₅形成玻璃中更不耐久的相或可降解的相的至少一部分。玻璃的可降解的相和抗微生物活性之间的关系如下文所更加详细描述。在一种或多种实施方式中,可调节P₂O₅的量,从而控制在成形过程中组合物和/或玻璃的结晶。例如,当P₂O₅的量限制到约5摩尔%或更小或甚至10摩尔%或更小时,可使结晶最小化,或控制为均匀的。然而,在一些实施方式中,可不关心组合物和/或玻璃的结晶的量或均匀性,因此,组合物中所用P₂O₅的量可大于10摩尔%。

[0060] 在一种或多种实施方式中,可基于所需的玻璃耐损坏性来调节组合物中P₂O₅的量,尽管P₂O₅趋于在玻璃中形成更不耐久的相或可降解的相。虽然无意受限于理论,但相对于SiO₂,P₂O₅可降低熔融粘度。在一些情况下,据信P₂O₅有助于抑制锆石分解粘度(即,锆石分解形成ZrO₂的粘度),且就此而言比SiO₂更有效。当玻璃通过离子交换过程进行化学强化时,当与有时称作网络形成剂(例如,SiO₂和/或B₂O₃)的其它组分相比时,P₂O₅可改善扩散系数,减少离子交换时间。

[0061] 在一种或多种实施方式中,以摩尔%计,所述组合物以下述量包含B₂O₃:约0-约25,约0-约22,约0-约20,约0-约18,约0-约16,约0-约15,约0-约14,约0-约13,约0-约12,约0-约11,约0-约10,约0-约9,约0-约8,约0-约7,约0-约6,约0-约5,约0-约4,约0-约3,约0-约2,约0-约1,约0.1-约1,约0.2-约1,约0.3-约1,约0.4-约1,约0.5-约1,约0-约0.5,约0-约0.4,约0-约0.3,约0-约0.2,约0-约0.1和在那之间的所有范围和子范围。在一些实施方式中,组合物包含非零量的B₂O₃,其可为例如约10摩尔%或约5摩尔%。有些实施方式的组合物可基本上不含B₂O₃。

[0062] 在一种或多种实施方式中, B_2O_3 在由所述组合物形成的玻璃中形成更不耐久的相或可降解的相。玻璃的可降解的相和抗微生物活性之间的关系如下文所更加详细描述。虽然无意受限于理论, 但据信在组合物中包含 B_2O_3 在包含这种组合物的玻璃中赋予耐损坏性, 尽管 B_2O_3 趋于在玻璃中形成更不耐久的相或可降解的相。一种或多种实施方式的组合物包含一种或多种碱金属氧化物 (R_2O) (例如, Li_2O , Na_2O , K_2O , Rb_2O 和/或 Cs_2O)。在一些实施方式中, 碱金属氧化物改变这种组合物的熔融温度和/或液相线温度。在一种或多种实施方式中, 可调节碱金属氧化物的量来提供呈现较低熔融温度和/或较低液相线温度的组合物。虽然无意受限于理论, 但添加碱金属氧化物可增加包含这种组合物的抗微生物的玻璃的热膨胀系数 (CTE) 和/或降低其化学耐久性。在一些情况下, 通过添加碱金属氧化物, 可显著改变这些性能特征。

[0063] 在一些实施方式中, 本文所述的抗微生物玻璃可通过离子交换过程来化学强化, 其中需要存在较小量的碱金属氧化物 (例如 Li_2O 和 Na_2O) 来促进与更大碱金属离子 (例如, K^+) 的离子交换, 例如用来自包含这种较大碱金属离子的熔盐浴的较大碱金属离子交换来自抗微生物玻璃的较小碱金属离子。通常可实施三种类型的离子交换。一种这种离子交换包含 Na^+ -用于 $-Li^+$ 交换, 这得到较深的层深度但较低的压缩应力。另一种这种离子交换包含 K^+ -用于 $-Li^+$ 交换, 这得到较小的层深度但较大的压缩应力。第三种这种离子交换包含 K^+ -用于 $-Na^+$ 交换, 其得到中等层深度和压缩应力。在组合物中, 可需要足够高浓度的较小碱金属氧化物以在包含这种组合物的抗微生物玻璃中形成较大压缩应力, 因为压缩应力与从抗微生物玻璃交换出的碱金属离子的数目成正比。

[0064] 在一种或多种实施方式中, 以摩尔%计, 所述组合物以下述量包含 K_2O : 约0-约20, 约0-约18, 约0-约16, 约0-约15, 约0-约14, 约0-约13, 约0-约12, 约0-约11, 约0-约10, 约0-约9, 约0-约8, 约0-约7, 约0-约6, 约0-约5, 约0-约4, 约0-约3, 约0-约2, 约0-约1, 约0.1-约1, 约0.2-约1, 约0.3-约1, 约0.4-约1, 约0.5-约1, 约0-约0.5, 约0-约0.4, 约0-约0.3, 约0-约0.2, 约0-约0.1 和在那之间的所有范围和子范围。在一些实施方式中, 组合物包含非零量的 K_2O , 或者组合物可基本上不含, 如本文所定义, K_2O 。除了促进离子交换以外, 当适用时, 在一种或多种实施方式中, K_2O 还可在由所述组合物形成的玻璃中形成更不耐久的相或可降解的相。玻璃的可降解的相和抗微生物活性之间的关系如下文所更加详细描述。

[0065] 在一种或多种实施方式中, 以摩尔%计, 所述组合物以下述量包含 Na_2O : 约0-约20, 约0-约18, 约0-约16, 约0-约15, 约0-约14, 约0-约13, 约0-约12, 约0-约11, 约0-约10, 约0-约9, 约0-约8, 约0-约7, 约0-约6, 约0-约5, 约0-约4, 约0-约3, 约0-约2, 约0-约1, 约0.1-约1, 约0.2-约1, 约0.3-约1, 约0.4-约1, 约0.5-约1, 约0-约0.5, 约0-约0.4, 约0-约0.3, 约0-约0.2, 约0-约0.1 和在那之间的所有范围和子范围。在一些实施方式中, 组合物包含非零量的 Na_2O , 或者组合物可基本上不含, 如本文所定义, Na_2O 。

[0066] 在一种或多种实施方式中, 组合物可包含一种或多种二价阳离子氧化物, 例如碱土氧化物和/或 ZnO 。可包含这种二价阳离子氧化物来改善组合物的熔融性能。至于离子交换性能, 二价阳离子氧化物的存在可用于降低碱性迁移率, 因此当使用较大的二价阳离子氧化物时, 可对离子交换性能具有负面影响。此外, 与较大的二价阳离子氧化物相比, 较小的二价阳离子氧化物通常更有助于在离子交换的玻璃中形成压缩应力。因此, 例如 MgO 和 ZnO 的二价阳离子氧化物对于改善应力松弛同时使得对于碱金属扩散率的负面作用最小化

具有许多优势。

[0067] 在一种或多种实施方式中,以摩尔%计,所述组合物以下述量包含CaO:约0-约15,约0-约14,约0-约13,约0-约12,约0-约11,约0-约10,约0-约9,约0-约8,约0-约7,约0-约6,约0-约5,约0-约4,约0-约3,约0-约2,约0-约1,约0.1-约1,约0.2-约1,约0.3-约1,约0.4-约1,约0.5-约1,约0-约0.5,约0-约0.4,约0-约0.3,约0-约0.2,约0-约0.1和在那之间的所有范围和子范围。在一些实施方式中,所述组合物是基本上不含CaO。

[0068] 在一种或多种实施方式中,以摩尔%计,所述组合物以下述量包含MgO:约0-约15,约0-约14,约0-约13,约0-约12,约0-约11,约0-约10,约0-约9,约0-约8,约0-约7,约0-约6,约0-约5,约0-约4,约0-约3,约0-约2,约0-约1,约0.1-约1,约0.2-约1,约0.3-约1,约0.4-约1,约0.5-约1,约0-约0.5,约0-约0.4,约0-约0.3,约0-约0.2,约0-约0.1和在那之间的所有范围和子范围。在一些实施方式中,所述组合物是基本上不含MgO。

[0069] 以摩尔%计,一种或多种实施方式的组合物以下述量可包含ZnO:约0-约5,约0-约4,约0-约3,约0-约2,约0-约1,约0.1-约1,约0.2-约1,约0.3-约1,约0.4-约1,约0.5-约1,约0-约0.5,约0-约0.4,约0-约0.3,约0-约0.2,约0-约0.1和在那之间的所有范围和子范围。在一些实施方式中,所述组合物是基本上不含ZnO。

[0070] 以摩尔%计,一种或多种实施方式的组合物以下述量可包含Fe₂O₃:约0-约5,约0-约4,约0-约3,约0-约2,约0-约1,约0.1-约1,约0.2-约1,约0.3-约1,约0.4-约1,约0.5-约1,约0-约0.5,约0-约0.4,约0-约0.3,约0-约0.2,约0-约0.1和在那之间的所有范围和子范围。在一些实施方式中,所述组合物是基本上不含Fe₂O₃。

[0071] 在一种或多种实施方式中,组合物可包含一种或多种着色剂。这种着色剂的示例包含NiO, TiO₂, Fe₂O₃, Cr₂O₃, Co₃O₄和其它已知着色剂。在一些实施方式中,一种或多种着色剂可以最高达约10摩尔%的量存在。在一些情况下,一种或多种着色剂可以下述的量存在:约0.01摩尔%-约10摩尔%,约1摩尔%-约10摩尔%,约2摩尔%-约10摩尔%,约5摩尔%-约10摩尔%,约0.01摩尔%-约8摩尔%,或约0.01摩尔%-约5摩尔%。

[0072] 在一种或多种实施方式中,组合物可包含一种或多种成核剂。示例性成核剂包含TiO₂、ZrO₂和本技术领域所公知的其它成核剂。组合物可包含一种或多种不同成核剂。所述组合物的成核剂含量可为约0.01摩尔%-约1摩尔%。在一些情况下,成核剂含量可为约0.01摩尔%-约0.9摩尔%,约0.01摩尔%-约0.8摩尔%,约0.01摩尔%-约0.7摩尔%,约0.01摩尔%-约0.6摩尔%,约0.01摩尔%-约0.5摩尔%,约0.05摩尔%-约1摩尔%,约0.1摩尔%-约1摩尔%,约0.2摩尔%-约1摩尔%,约0.3摩尔%-约1摩尔%,或约0.4摩尔%-约1摩尔%,和在那之间的所有范围和子范围。

[0073] 由所述组合物形成的玻璃可包含多个Cu¹⁺离子。在一些实施方式中,这种Cu¹⁺离子形成玻璃网络的一部分,且可表征为玻璃改性剂。虽然无意受限于理论,但当Cu¹⁺离子是玻璃网络的一部分时,据信在典型的玻璃形成过程中,熔融的玻璃的冷却步骤进行得太快,以实现含铜的氧化物(例如,CuO和/或Cu₂O)的结晶。因此,Cu¹⁺仍然处于无定形状态,且变成玻璃网络的一部分。在一些情况下,不管是在晶体相中或在玻璃基质中,Cu¹⁺离子的总量可甚至更高,例如最高达40摩尔%,最高达50摩尔%,或最高达60摩尔%。

[0074] 在一种或多种实施方式中,由本文所述的组合物形成的玻璃包含Cu¹⁺离子,其作为Cu¹⁺晶体分散在玻璃基质中。在一种或多种实施方式中,Cu¹⁺晶体可以赤铜矿的形式存在。

玻璃中存在的赤铜矿可形成与玻璃基质或玻璃相不同的相。在其它实施方式中,赤铜矿可形成一种或多种玻璃相(例如,本文所述的耐久的相)的一部分,或者可与其缔合。 Cu^{1+} 晶体可具有下述平均主要尺寸:约5微米(μm)或更小,4微米(μm)或更小,3微米(μm)或更小,2微米(μm)或更小,约1.9微米(μm)或更小,约1.8微米(μm)或更小,约1.7微米(μm)或更小,约1.6微米(μm)或更小,约1.5微米(μm)或更小,约1.4微米(μm)或更小,约1.3微米(μm)或更小,约1.2微米(μm)或更小,约1.1微米或更小,1微米或更小,约0.9微米(μm)或更小,约0.8微米(μm)或更小,约0.7微米(μm)或更小,约0.6微米(μm)或更小,约0.5微米(μm)或更小,约0.4微米(μm)或更小,约0.3微米(μm)或更小,约0.2微米(μm)或更小,约0.1微米(μm)或更小,约0.05微米(μm)或更小,和在那之间的所有范围和子范围。如本文所使用,且涉及术语“平均主要尺寸”时,单词“平均”指平均的数值,单词“主要尺寸”是如用SEM测量的颗粒的最大尺寸。在一些实施方式中,赤铜矿相可以下述量存在于抗微生物玻璃中:抗微生物玻璃的至少约10重量%,至少约15重量%,至少约20重量%,至少约25重量%和在那之间的所有范围和子范围。

[0075] 在一些实施方式中,玻璃可包含约70重量%或更多的 Cu^{1+} 和约30重量%或更小的 Cu^{2+} 。 Cu^{2+} 离子以黑铜矿的形式存在和/或甚至以玻璃的形式存在(即,不是作为结晶相)。

[0076] 在一些实施方式中,以重量百分数计,玻璃中Cu的总量可为约10-约30,约15-约25,约11-约30,约12-约30,约13-约30,约14-约30,约15-约30,约16-约30,约17-约30,约18-约30,约19-约30,约20-约30,约10-约29,约10-约28,约10-约27,约10-约26,约10-约25,约10-约24,约10-约23,约10-约22,约10-约21,约10-约20,约16-约24,约17-约23,约18-约22,约19-约21和在那之间的所有范围和子范围。在一种或多种实施方式中,玻璃中 Cu^{1+} 离子和Cu总量的比例是约0.5或更大,0.55或更大,0.6或更大,0.65或更大,0.7或更大,0.75或更大,0.8或更大,0.85或更大,0.9或更大或甚至1或更大,和在那之间的所有范围和子范围。Cu的量和 Cu^{1+} 离子与总Cu的比例可用本技术领域所公知的电感耦合等离子体(ICP)技术来测定。

[0077] 在一些实施方式中,玻璃可呈现比 Cu^{2+} 更大量的 Cu^{1+} 和/或 Cu^0 。例如,以玻璃中的 Cu^{1+} 、 Cu^{2+} 和 Cu^0 的总量为基准计, Cu^{1+} 和 Cu^0 的百分比之和可为约50%-约99.9%,约50%-约99%,约50%-约95%,约50%-约90%,约55%-约99.9%,约60%-约99.9%,约65%-约99.9%,约70%-约99.9%,约75%-约99.9%,约80%-约99.9%,约85%-约99.9%,约90%-约99.9%,约95%-约99.9%,和在那之间的所有范围和子范围。 Cu^{1+} 、 Cu^{2+} 和 Cu^0 的相对量可使用本技术领域所公知的X射线荧光光谱(XPS)技术来测定。下文的表格报道了如用XPS测量的这些量。具体来说,表格报道了 Cu^{2+} 的量以及 Cu^{1+} 和 Cu^0 的量之和。虽然无意受限于理论,但据信表1所示的大多数实施方式表明在进行XPS的条件下,铜以 Cu^{1+} 的形式存在。

[0078] 抗微生物玻璃包含至少第一相和第二相。在一种或多种实施方式中,抗微生物玻璃可包含两个或多个相,其中基于给定相中的原子连接耐受与浸提液的相互作用的能力,所述相不同。具体来说,一种或多种实施方式的玻璃可包含可描述成可降解的相的第一相和可描述为耐久的相的第二相。术语“第一相”和“可降解的相”可互换使用。术语“第二相”和“耐久的相”可互换使用。如本文所使用,术语“耐久的”指在与浸提液相互作用过程中和之后,耐久的相的原子连接仍然保持完整的趋势。如本文所使用,术语“可降解的”指在与一种或多种浸提液相互作用过程中和之后,可降解的相的原子连接断裂的趋势。在一种或多

种实施方式中,耐久的相包含 SiO_2 ,可降解的相包含 B_2O_3 、 P_2O_5 和 R_2O 中的至少一种(其中R可包含K、Na、Li、Rb和Cs中的任意一种或多种)。虽然无意受限于理论,但据信可降解的相的组分(即, B_2O_3 、 P_2O_5 和/或 R_2O)更易于与浸提液相互作用,且抗微生物玻璃中这些组分相互之间的连接和其它组分的连接在与浸提液相互作用过程中或之后更容易断裂。浸提液可包含水、酸或其它相似材料。在一种或多种实施方式中,可降解的相耐受1周或更长、1个月或更长、3个月或更长或甚至6个月或更长的降解。在一些实施方式中,寿命可表征为在特定的时间段内保持抗微生物效率。

[0079] 在一种或多种实施方式中,以重量计,耐久的相存在的量大于可降解的相的量。在一些情况下,可降解的相形成岛,且耐久的相形成环绕岛(即,耐久的相)的海。在一种或多种实施方式中,耐久的相和可降解的相中的一种或两种可包含赤铜矿。在这种实施方式中,赤铜矿可分散在各相中或分散在两个相中。

[0080] 在一些实施方式中,在不使用任何额外的抗微生物玻璃热处理的情况下,发生相分离。在一些实施方式中,可在熔融过程中进行相分离,且当在最高达和包含约 1600°C 或 1650°C 的温度下熔融玻璃组合物时,可存在相分离。冷却玻璃时,保持相分离。

[0081] 可将抗微生物玻璃提供为片材,或可具有另一种形状例如颗粒、纤维等。在一种或多种实施方式中,如图1和2所示,抗微生物玻璃100包含表面101和以小于或等于约5纳米(nm)深度从表面101延伸进入抗微生物玻璃的表面部分120。表面部分可包含多个铜离子,其中所述多个铜离子中的至少75%包含 Cu^{1+} 离子。例如,在一些情况下,表面部分中多个铜离子中的至少约80%,至少约85%,至少约90%,至少约95%,至少约98%,至少约99%或至少约99.9%包含 Cu^{1+} 离子。在一些实施方式中,表面部分中多个铜离子中的25%或更小(例如,20%或更小,15%或更小,12%或更小,10%或更小或8%或更小)包含 Cu^{2+} 离子。例如,在一些情况下,表面部分中多个铜离子中的20%或更小,15%或更小,10%或更小,5%或更小,2%或更小,1%或更小,0.5%或更小或0.01%或更小包含 Cu^{2+} 离子。在一些实施方式中,控制抗微生物玻璃中 Cu^{1+} 离子表面浓度。在一些情况下,可在抗微生物玻璃表面上提供约4ppm或更大的 Cu^{1+} 离子浓度。

[0082] 在EPA测试下,一种或多种实施方式的抗微生物玻璃可使下述至少一种的浓度出现大于或等于2的对数减少(例如,2.5,3,3.5,4,4.5,5,5.5,6,6.5和在那之间的所有范围和子范围):金黄色葡萄球菌,产气肠杆菌,绿脓假单胞菌,耐甲氧西林的金黄色葡萄球菌和大肠杆菌。在一些情况下,在EPA测试下,抗微生物玻璃使下述至少一种的浓度呈现至少4对数减少,5对数减少或甚至6对数减少:金黄色葡萄球菌,产气肠杆菌,绿脓假单胞菌,耐甲氧西林的金黄色葡萄球菌和大肠杆菌。

[0083] 在JIS Z 2801(2000)测试条件下,根据一种或多种实施方式的本文所述的玻璃可使下述至少一种的浓度呈现大于或等于4的对数减少(例如,大于或等于5的对数减少):金黄色葡萄球菌,产气肠杆菌,绿脓假单胞菌,耐甲氧西林的金黄色葡萄球菌和大肠杆菌。在改变的用于细菌的JIS Z 2801测试下,本文所述的玻璃的一种或多种实施方式还使下述至少一种的浓度呈现大于或等于4的对数减少(例如,大于或等于5的对数减少):金黄色葡萄球菌,产气肠杆菌,绿脓假单胞菌,耐甲氧西林的金黄色葡萄球菌和大肠杆菌。如本文所使用,改变的用于细菌的JIS Z 2801测试包含在具有改变的条件下的标准JIS Z 2801(2000)测试下评估细菌,包含在约38%-约42%的湿度下,将玻璃或制品加热到约 23°C -约 37°C 的

温度并保持约6小时。

[0084] 在本文所述的一种或多种实施方式,在改变的用于病毒的JIS Z 2801测试下,抗微生物玻璃使鼠诺如病毒呈现大于或等于2的对数减少,大于或等于3的对数减少,大于或等于4的对数减少,或大于或等于5的对数减少。改变的用于病毒的JIS Z 2801(2000)测试包括下述步骤。对于每一种待测试的材料(例如,一种或多种实施方式的制品或玻璃、对照材料和任何对比玻璃或制品),分别为3个材料样品(容纳在单个无菌培养皿中)接种20微升等份的测试病毒(其中测量抗微生物活性),或者包括含有或不含有测试病毒的5%胎牛血清的有机土壤装载的测试培养基(其中测量细胞毒性)。然后,用膜覆盖接种物,且将膜向下压,从而测试病毒和/或测试培养基在膜上铺展,但不铺展超过膜的边缘。当给每一样品进行接种时,暴露时间开始。然后,将接种的样品转移到设定到在42%相对湿度下的室温(约20℃)的控制腔室,保持2小时。关于对照样品的暴露时间如下所述。在2小时暴露时间之后,使用无菌钳子抬起膜,且将2.00毫升等份的测试病毒和/或测试培养基用移液器单独地转移到每一材料样品上,且膜的下侧(或暴露于样品的膜的侧面)用于覆盖每一样品。使用无菌塑料细胞刮棒单独地刮每一样品的表面,以收集测试病毒或测试培养基。收集(以 10^{-2} 稀释)测试病毒和/或测试培养基,使用涡旋类混合机进行混合,且制备系列10倍稀释液。然后,评估稀释液的抗微生物活性和/或细胞毒性。

[0085] 为了制备用于改变的用于病毒的JIS Z 2801测试的用于测试抗微生物活性的对照样品(其也称作“零时间病毒对照”),分别给3个对照样品(容纳在单独的无菌培养皿中)接种20微升等份的测试病毒。在接种之后,立刻将2.00mL等份测试病毒用移液器吸取到各对照样品上。使用无菌塑料细胞刮棒单独地刮每一样品的表面,以收集测试病毒。收集(以 10^{-2} 稀释)测试病毒,使用涡旋类混合机进行混合,且制备系列10倍稀释液。评估稀释液的抗微生物活性。

[0086] 为了制备用于改变的用于病毒的JIS Z 2801测试的用于细胞毒性的对照样品(其也称作“2小时对照病毒”),为1个对照样品(容纳在单独的无菌培养皿中)接种20微升的等份测试培养基,该测试培养基包含有机土壤负载(5%胎牛血清)但不含测试病毒。用膜覆盖接种物,且挤压膜,从而测试培养基在膜上铺展,但不铺展超过膜的边缘。当给每一对照样品进行接种时,暴露时间开始。将对照样品转移到在42%的相对湿度下设定到室温(20℃)的控制室,并保持2小时的暴露时间的持续时间。在该暴露时间之后,使用无菌钳子抬起膜,且将2.00毫升等份的测试培养基用移液器单独地转移到每一对照样品上以及膜的下侧(暴露于样品的那一侧)。使用无菌塑料细胞刮棒单独地刮每一样品的表面,以收集测试培养基。收集(以 10^{-2} 稀释)测试培养基,使用涡旋类混合机进行混合,且制备系列10倍稀释液。评估稀释液的细胞毒性。

[0087] 一种或多种实施方式的抗微生物玻璃可在较长时间段中呈现如本文所述的对数减少。换句话说,抗微生物玻璃可呈现延伸的或延长的抗微生物效率。例如,在一些实施方式中,在形成抗微生物玻璃之后或在将抗微生物玻璃与载体(例如,聚合物,单体,粘合剂,溶剂等)组合之后最高达1个月、最高达3个月、最高达6个月或最高达12个月的时间段中,抗微生物玻璃可呈现本文所述的在EPA测试、JIS Z 2801(2000)测试条件、改变的用于细菌的JIS Z 2801测试和/或改变的用于病毒的JIS Z 2801测试下的对数减少。这些时间段可在形成抗微生物玻璃或者将抗微生物的玻璃与载体组合之时或之后开始。

[0088] 一种或多种实施方式,当与本文所述的载体组合时,抗微生物玻璃可呈现防腐功能。在这种实施方式中,抗微生物玻璃可杀灭或消除或减少载体中各种污秽物的生长。污秽物包含真菌、细菌、病毒及其组合。

[0089] 在一种或多种实施方式中,当暴露于或接触浸提液时,本文所述的玻璃和/或制品浸提铜离子。在一种或多种实施方式中,当暴露于包含水的浸提液时,所述玻璃只浸提铜离子。

[0090] 在一种或多种实施方式中,本文所述的抗微生物玻璃和/或制品可具有可调的抗微生物活性释放。玻璃和/或制品的抗微生物活性通过抗微生物玻璃和浸提液(例如水)之间的接触来产生,其中浸提液导致 Cu^{1+} 离子从抗微生物玻璃释放。这种作用可描述为水溶解度,且可调节水溶解度,以控制 Cu^{1+} 离子的释放。

[0091] 在一些实施方式中,当 Cu^{1+} 离子设置在玻璃网络中和/或与玻璃网络中的原子形成原子连接时,水或湿度断开那些连接,且 Cu^{1+} 离子可用于释放,并可在玻璃或玻璃陶瓷表面上暴露。

[0092] 在一种或多种实施方式中,抗微生物玻璃可在低成本的熔融槽中来形成,其通常用于熔融玻璃组合物例如钠钙硅酸盐。可使用本技术领域所公知的工艺,将抗微生物玻璃形成为片材。例如,示例形成方法包括浮动玻璃工艺,以及下拉法例如熔合拉制法和狭缝拉制法。

[0093] 抗微生物玻璃可单独地或与其它材料组合地结合进入各种制品,例如电子装置(例如手机、智能手机、平板电脑、视频播放器、信息终端设备、笔记本电脑等)、建筑结构(例如工作台面或壁)、电器(例如炉灶面、冰箱门和洗碗机门等)、信息显示器(例如白板)和汽车组件(例如挡泥板、挡风玻璃、窗户组件等)。当用于这种制品时,抗微生物玻璃可形成外壳和/或显示器的至少一部分。

[0094] 在形成之后,可将抗微生物玻璃形成为片材,且可成形、抛光或以其它方式处理,用于所需的终端应用。在一些情况下,可将抗微生物玻璃研磨成粉末或颗粒形式。在其它实施方式中,颗粒抗微生物玻璃可与其它材料或载体组合成用于各种终端应用的制品。抗微生物玻璃和这种其它材料或载体的组合可适用于注塑、挤出或涂覆或可拉制成纤维。这种其它材料或载体可包含如本文所述的聚合物、单体、粘合剂、溶剂或其组合。用于本文所述的实施方式的聚合物可包含热塑性聚合物,聚烯烃,固化的聚合物,紫外或UV-固化的聚合物,聚合物乳液,溶剂基聚合物,及其组合。合适的聚合物的示例包括但不限于:热塑性树脂,包括聚苯乙烯(PS),高抗冲PS,聚碳酸酯(PC),尼龙(有时候称作聚酰胺(PA)),聚(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯)(ABS),PC-ABS掺混物,聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)和PBT共聚物,聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)以及PET共聚物,聚烯烃(PO),其包括聚乙烯(PE),聚丙烯(PP),环状聚烯烃(环状-PO),改性的聚环氧丙烷(mPPO),聚氯乙烯(PVC),丙烯酸类聚合物,包括聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA),热塑性高弹体(TPE),热塑性聚氨酯(TPU),聚醚酰亚胺(PEI)以及这些聚合物互相的掺混物。合适的可注塑的热固性聚合物包括环氧树脂、丙烯酸类树脂、苯乙烯类树脂、酚醛树脂、三聚氰胺树脂、氨基甲酸酯、聚酯以及硅酮树脂。在其它实施方式中,聚合物可溶解于溶剂中,或作为独立的相分散在溶剂中并形成聚合物乳液,例如胶乳(其是合成橡胶或天然橡胶的水乳液,或通过聚合获得的塑料,且特别地用于涂料(作为油漆)和胶粘剂)。聚合物可包含氟化硅烷或其它低摩擦或抗摩擦材料。所述聚合物可以包含

抗冲改性剂、阻燃剂、UV抑制剂、防静电剂、脱模剂、填料,包括玻璃、金属或碳纤维或颗粒(包括球体)、滑石、粘土或云母,以及着色剂。单体的具体示例包含可催化剂固化的单体、可热固化的单体、可辐射固化的单体及其组合。

[0095] 在一实施例中,可将丙烯酸类胶乳油漆与20重量%抗微生物玻璃组合,其为颗粒形式并具有约5微米(μm)的直径。在一些实施方式中,油漆和抗微生物玻璃的所得组合包含约4重量% CuO 。在一种或多种实施方式中,当与例如聚合物,单体,粘合剂或溶剂的载体组合时,抗微生物玻璃的量可为约50重量%-约85重量%。在一些实施方式中,以抗微生物玻璃和载体的总重量为基准计,抗微生物玻璃可以下述量存在:约55重量%-约85重量%,约60重量%-约85重量%,约65重量%-约85重量%,约50重量%-约80重量%,约50重量%-约75重量%,约50重量%-约70重量%和在那之间的所有范围和子范围。在这种实施方式中,存在的 CuO 总量可为约20重量%。在其它实施方式中,抗微生物玻璃和载体组合中存在的 Cu_2O 的量可为约10重量%-约20重量%或具体来说,约15%。以体积%计,抗微生物玻璃和载体的比例可为约90:10-约10:90,或具体来说约50:50。

[0096] 在一种或多种实施方式中,可以颗粒形式提供抗微生物玻璃,并可具有下述直径:约0.1微米(μm)-约10微米(μm),约0.1微米(μm)-约9微米(μm),约0.1微米(μm)-约8微米(μm),约0.1微米(μm)-约7微米(μm),约0.1微米(μm)-约6微米(μm),约0.5微米(μm)-约10微米(μm),约0.75微米(μm)-约10微米(μm),约1微米(μm)-约10微米(μm),约2微米(μm)-约10微米(μm),约3微米(μm)-约10微米(μm),约3微米(μm)-约6微米(μm),约3.5微米(μm)-约5.5微米(μm),约4微米(μm),约5微米(μm),和在那之间的所有范围和子范围。颗粒抗微生物玻璃可为基本上球形的或可具有不规则形状。可在溶剂中提供颗粒,然后分散在如本文其它地方所述的载体中。

[0097] 虽然无意受限于理论,但据信与只包含 Cu_2O (赤铜矿)的相同胶乳油漆相比,甚至当使用相同量的铜时,本文所述的抗微生物玻璃和载体的组合(例如胶乳油漆)提供显著更大的抗微生物效率。在本文所述的抗微生物玻璃中的 Cu^{1+} 晶体存在,甚至当作为赤铜矿存在时,趋于仍然保持处于 Cu^{1+} 状态。虽然无意受限于理论,但据信当单独地提供 Cu_2O 时,与本文所述的玻璃分离, Cu 离子是更不稳定的,且可从 Cu^{1+} 变成 Cu^{2+} 。

[0098] 本文所述的制品的抗微生物性能可受到制品表面上聚合物薄层的存在的影响。这个薄层可呈现疏水性,且可阻挡活性铜物质(Cu^{1+})暴露于空气,或浸提到表面。在一种或多种实施方式中,制品可使用聚合物,所述聚合物具有平衡的疏水-亲水性质,其促进浸提活性铜物质。这种聚合物的示例包含吸湿/水溶性聚合物和表面活性剂,两性聚合物和/或两性聚合物和吸湿材料的组合。在一种或多种实施方式中,暴露于空气和/或浸提活性铜物质到表面可通过提供具有暴露的处理表面的制品来促进。在一种或多种实施方式中,所述暴露的处理表面是已机械处理或化学处理的表面,从而将制品中包含的至少一些玻璃暴露于空气或者从而在制品表面处提供一些玻璃。用于提供暴露的处理表面的具体方法包含砂纸打磨、抛光、等离子体处理(例如,空气, N_2 , O_2 , H_2 , N_2 和/或氩气基等离子体)和将除去聚合物材料薄层的其它方法。在一种或多种替代实施方式中,暴露的处理表面包含引入或到达暴露的处理表面的官能团特别是羟基和羰基,从而使这种表面是更亲水性的。通过提供暴露的处理表面,使活性铜物质暴露于空气,或更容易地浸提制品表面。

[0099] 为了改善加工性能、机械性质以及聚合物和本文所述的玻璃(包含可使用的任何填料和/或添加剂)之间的相互作用,可在本文所述的制品中包含加工试剂/加工助剂。示例性加工试剂/加工助剂可包含固体或液体材料。加工试剂/加工助剂可提供各种挤出益处,且可包含硅酮基油、蜡和自由流动的含氟聚合物。在其它实施方式中,加工试剂/加工助剂可包含相容剂/偶联剂,例如有机硅化合物,如通常用于加工聚合物复合材料的有机硅烷/硅氧烷,用于改善机械性质和热性质。这种相容剂/偶联剂可用于表面改性玻璃,且可包括(3-3-丙烯酰氧基-丙基)三甲氧基硅烷;N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷;3-氨基丙基三-乙氧基硅烷;3-氨基丙基三甲氧基硅烷;(3-缩水甘油基丙基)三甲氧基硅烷;3-巯基-丙基三甲氧基硅烷;3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷;和乙烯基三甲氧基硅烷。

[0100] 在一些实施方式中,本文所述的制品可包含含有颜料的填料,其通常是还可添加用于颜色和其它目的的金属基无机物,例如铝颜料、铜颜料、钴颜料、锰颜料、铁颜料、钛颜料、锡颜料、粘土颜料(自然形成的铁氧化物)、碳颜料、锑颜料、钡颜料和锌颜料。

[0101] 在将本文所述的抗微生物玻璃与如本文所述的载体组合之后,可将组合形成所需的制品。这种制品的示例包括用于电子装置(例如手机、智能手机、平板电脑、视频播放器、信息终端设备、笔记本电脑等)、建筑结构(例如工作台面或壁)、电器(例如炉灶面、冰箱门和洗碗机门等)、信息显示器(例如白板)和汽车组件(例如挡泥板、挡风玻璃、窗户组件等)的外壳。

[0102] 在一种或多种实施方式中,制品可呈现所需的孔隙率,且可制成不同的形状,包括复杂的形状和处于不同的形式,包括塑料、橡胶和纤维/织物,其可具有相同或不同应用。多孔制品还可用作抗微生物的过滤器。例如,可将制品挤出成蜂窝体结构,其不仅包含通道还包含多孔通道壁。

[0103] 在其它实施方式中,制品可包含高玻璃装载。这种制品可由熔融法或湿工艺形成。在这种实施方式中,除了将制品自身用作抗微生物材料以外,可烧掉或除去聚合物,以提供纯铜玻璃抗微生物制品,所述制品是多孔的且具有简单的或复杂的形状。

[0104] Cu(I)是用于有机反应的优异催化剂,特别是温和的有机反应,例如丙烯酸单体的聚合和油脂化学应用(例如,将脂肪酯氢解成脂肪醇,同时包括甲基酯和蜡酯过程,醇与胺的烷基化以及脂肪醇的胺化)等等。本文所述的制品可用于这种应用。

[0105] 本文所述的制品的各种用途和应用的示例参见图13。

[0106] 在EPA测试下,包含抗微生物玻璃和聚合物的本文所述的制品可使下述中至少一种的浓度呈现大于或等于2的对数减少:金黄色葡萄球菌,产气肠杆菌,绿脓假单胞菌,耐甲氧西林的金黄色葡萄球菌和大肠杆菌。在一些情况下,在EPA测试下,所述制品使下述至少一种的浓度呈现至少4对数减少,5对数减少或甚至6对数减少:金黄色葡萄球菌,产气肠杆菌,绿脓假单胞菌,耐甲氧西林的金黄色葡萄球菌和大肠杆菌。

[0107] 在JIS Z 2801(2000)测试条件和/或改变的用于细菌的JIS Z 2801测试下,根据一种或多种实施方式的本文所述的制品可使下述至少一种的浓度呈现大于或等于2的对数减少(例如,大于或等于3的对数减少,大于或等于4的对数减少,大于或等于5的对数减少):金黄色葡萄球菌,产气肠杆菌,绿脓假单胞菌,耐甲氧西林的金黄色葡萄球菌和大肠杆菌。在改变的用于病毒的JIS Z 2801测试下,本文所述的制品的一种或多种实施方式还使鼠诺如病毒(菌株MNV-1)呈现大于或等于4的对数减少(例如,大于或等于5的对数减少)。

[0108] 一种或多种实施方式的制品可在较长时间段中呈现如本文所述的对数减少。换句话说,所述制品可呈现延伸的或延长的抗微生物效率。例如,在一些实施方式中,在形成抗微生物玻璃之后或在将抗微生物玻璃与载体结合之后最高达1个月,最高达3个月,最高达6个月或最高达12个月中,制品可呈现本文所述的细菌和/或病毒中的对数减少。这些时间段可在形成抗微生物玻璃或者将抗微生物的玻璃与载体组合之时或之后开始。

[0109] 在一种或多种实施方式中,制品可包含可在表面上施加的涂层,形成涂覆的表面。涂覆的表面可呈现稳定的颜色,其在暴露于特殊环境之后不经历显著的变化。例如,如根据ASTM D2247所测量,在100%相对湿度和38℃下暴露7天之后,涂覆的表面可呈现小于约2或甚至小于约1的德尔塔(delta)(Δ)E。如本文所使用,术语“德尔塔(Δ)E”指在CIELAB颜色空间中提供的如在两个颜色坐标之间距离所测量的总的颜色距离($\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2}$)。

[0110] 如根据ASTM D1308所测量,在将化学品在测试件中央暴露1小时之后,涂覆的表面还呈现对各种化学品的化学耐久性。

[0111] 本文所述的制品可包括颜料来赋予颜色。因此,取决于载体颜色、载体的混合物以及颗粒负载的量,由这种制品制备的涂层可呈现各种颜色。此外,如通过ASTM D4541所测量,本文所述的制品和/或涂层对油漆粘合力没有显示不利影响。在一些情况下,制品或涂层和下方基材的粘合力大于基材的内聚强度。换句话说,在测试过程中,涂层和基材之间的粘合力强到使得在涂层与基材表面分离之前,下面的基材发生失效。例如,如通过ASTM D4541所测量,当基材包含木材时,涂层和基材之间的粘合力可为约300psi或更大,400psi或更大,500psi或更大,600psi或更大以及在那之间的所有范围和子范围。在一些情况下,如通过ASTM D4400所测量,当作为涂层应用到基材时,制品呈现下述的防垂(anti-sag)指数值:约3或更大,约5或更大,7或更大,8或更大,9或更大,10或更大,11或更大,12或更大,13或更大,14或更大或甚至15或更大。

[0112] 制品和/或涂层可呈现足够的耐久性,以用于日常应用和商业应用。具体来说,如通过ASTM D4213所测量,当作为涂层应用到基材时,所述制品呈现约4或更大,5或更大,6或更大,7或更大和在那之间的所有范围和子范围的耐擦洗性。

[0113] 在一种或多种实施方式中,所述制品和/或涂层可为耐受水分的。例如,在将所述制品和/或涂层在最高达约95%相对湿度的环境中暴露24小时之后,所述制品和/或涂层的抗微生物活性不呈现变化。

[0114] 制品的一种或多种实施方式可包含抗微生物玻璃和载体,且抗微生物玻璃的装载水平使得制品呈现对污秽物的存在或生长呈现耐性或保留。污秽物包含真菌、细菌、病毒及其组合。在一些情况下,在制品如油漆、清漆等制品中污秽物的存在或生长可导致制品发生变色,可损坏制品的整体性和负面影响制品的各种性质。通过给载体包含最低装载的抗微生物玻璃,(例如,约5重量%或更小,约4重量%或更小,约3重量%或更小,约2重量%或更小,或约1重量%或更小),可消除或减少污秽物。在一些情况下,当消除或减少了污垢化时,载体制剂无需包含某些组分。因此,当与不含抗微生物的玻璃的已知制品中所可能使用的载体制剂相比,本文所述的制品的一种或多种实施方式中所用的载体制剂可具有更多的灵活性和变化。

[0115] 本发明的另一方面涉及制备抗微生物制品的方法。在一种或多种实施方式中,所述方法包含熔融玻璃组合物(例如本文所述的组合物)来形成玻璃,将所述玻璃形成为颗

粒、纤维或其组合,将所述颗粒和/或纤维分散进入载体(例如,聚合物)以提供填充的聚合物,以及将所述填充的聚合物形成为抗微生物制品。

[0116] 在一种或多种实施方式中,取决于所述制品的应用,所述方法包含将选定量的玻璃装载进入聚合物。可使用各种方法和工艺,例如通过混合单体与玻璃(其可研磨成颗粒或其它形式)的原位工艺且随后聚合(成热固性或热塑性聚合物基质),或者通过溶液或熔体混合(例如,使用Brabender混合机或挤出机,单螺杆或双螺杆的,反应性的或非反应性的)来混合聚合物与玻璃等。

[0117] 在一种或多种实施方式中,将填充的聚合物形成为抗微生物制品可包含挤出或模塑填充的聚合物。在一种或多种实施方式中,可进一步处理抗微生物制品以将玻璃的至少一部分暴露于外部表面。外部表面可为与抗微生物制品的用户互动的表面(例如,手机、手机显示器的外部表面等)。在一种或多种实施方式中,所述方法可包含除去抗微生物制品的表面部分,以暴露分散在填充的聚合物中的玻璃。除去抗微生物制品表面部分的示例性方法可包括蚀刻(通过等离子体、酸或机械方式例如砂纸打磨(sanding)或抛光)。

实施例

[0118] 通过以下实施例进一步阐述本发明的不同实施方式。

[0119] 实施例1-62

[0120] 本文所述的组合物的非限制性实施例见表1。配料表1所示的组成,熔融并形成为玻璃。表2列出了表1的组合物或者由表1的组合物形成的玻璃的选定性质,包括用于熔融的条件、用于退火的条件、熔体外观、密度、退火点(如通过束弯曲粘度计(BBV)所测量)、应变点(如通过BBV所测量)、软化点(如通过平行平板粘度计(PPV)所测量)、维氏(Vickers)硬度、维氏裂纹引发、人形切口(chevron notch)的断裂韧度、热膨胀系数和其它性质。表2还包括用于选定玻璃的如通过ICP技术所测定的Cu氧化物的重量百分数,以及 $\text{Cu}^{1+}:\text{Cu}^{2+}$ 比例。

[0121] 表3包括使用本技术领域所公知的X射线衍射(XRD)技术所测定的选定玻璃的晶体相聚集物的晶相和晶体尺寸相关的信息,其使用市售设备例如荷兰飞利浦(Philips)公司制造的型号PW1830($\text{Cu K}\alpha$ 辐射)衍射仪。通常从5-80度的 2θ 采集图谱。表3还包括通过XPS技术测定的选定玻璃的元素分布信息。

[0122] 然后使用金黄色葡萄球菌,在两种条件下根据EPA测试来测试玻璃,如表4所示。表4还包括如通过ICP技术所测定的在选定例子中发现的Cu和 Cu^{1+} 的总量。

[0123] 表1

[0124]

表 1					
实施例	实 施 例 1	实 施 例 2	实 施 例 3	实施例 4	实施例 5
批料组成(摩尔%)					
SiO ₂	65	65	60	60	60
Al ₂ O ₃	17.5	17.5	20	15	15
CuO	17.5	17.5	20	20	20
Na ₂ O				5	
K ₂ O					5
B ₂ O ₃					
P ₂ O ₅					
ZnO					

[0125]

批料组成(重量%)					
SiO ₂	55.2	55.2	49.8	51.2	50.1
Al ₂ O ₃	25.2	25.2	28.2	21.7	21.3
CuO	19.7	19.7	22.0	22.6	22.1
Na ₂ O				4.4	
K ₂ O					6.5
B ₂ O ₃					
P ₂ O ₅					
ZnO					

[0126]

表 1(续)					
实施例	实 施 例 6	实 施 例 7	实 施 例 8	实施例 9	实施例 10
批料组成(摩尔%)					
SiO ₂	60	60	60	60	60
Al ₂ O ₃	10	10	5	5	
CuO	20	20	20	20	20
Na ₂ O	10		10	5	
K ₂ O		10	5	10	10
B ₂ O ₃					10
P ₂ O ₅					
ZnO					
批料组成(重量%)					
SiO ₂	52.7	50.4	53.0	51.8	52.8
Al ₂ O ₃	14.9	14.2	7.5	7.3	0.0
CuO	23.3	22.2	23.4	22.9	23.3
Na ₂ O	9.1		9.1	4.5	
K ₂ O		13.2	6.9	13.5	13.8
B ₂ O ₃					10.2
P ₂ O ₅					
ZnO					

[0127]

表 1(续)					
实施例	实 施 例 11	实 施 例 12	实 施 例 13	实 施 例 14	实施例 15
批料组成(摩尔%)					
SiO ₂	60	60	60	50	50
Al ₂ O ₃		5			
CuO	20	20	20	20	20
Na ₂ O					
K ₂ O	10	10	10	10	10
B ₂ O ₃			5	10	
P ₂ O ₅	10	5	5	10	20
ZnO					
批料组成(重量%)					
SiO ₂	47.7	49.0	50.1	39.3	35.9

[0128]

Al ₂ O ₃		6.9			
CuO	21.0	21.6	22.1	20.8	19.0
Na ₂ O					
K ₂ O	12.5	12.8	13.1	12.3	11.2
B ₂ O ₃			4.8	9.1	
P ₂ O ₅	18.8	9.6	9.9	18.5	33.9
ZnO		0.05			
MgO		0.05			
Fe ₂ O ₃		0.11			
CaO		0.01			

[0129]

表 1(续)					
实施例	实 施 例 16	实 施 例 17	实 施 例 18	实施例 19	实施例 20
批料组成(摩尔%)					
SiO ₂	50	50	50	50	50
Al ₂ O ₃	25	20	25	25	20
CuO	25	30	25	25	20
Na ₂ O			5		10
K ₂ O				5	
B ₂ O ₃					
P ₂ O ₅					
ZnO					

[0130]

批料组成(重量%)					
SiO ₂	39.8	40.4	38.3	37.5	41.4
Al ₂ O ₃	33.8	27.4	32.5	31.8	28.1
CuO	26.4	32.1	25.3	24.8	21.9
Na ₂ O			3.9		8.5
K ₂ O				5.9	
B ₂ O ₃					
P ₂ O ₅					
ZnO					

[0131]

表 1(续)					
实施例	实 施 例 21	实 施 例 22	实 施 例 23	实施例 24	实施例 25
批料组成(摩尔%)					

[0132]

SiO ₂	50	60	60	50	60
Al ₂ O ₃	20	5			5
CuO	20	20	20	20	20
Na ₂ O					10
K ₂ O	10	10	10	10	
B ₂ O ₃			5	10	
P ₂ O ₅		5	5	10	5
ZnO					

[0133]

批料组成(重量%)					
SiO ₂	39.7	49.0	50.1	39.3	51.2
Al ₂ O ₃	26.9	6.9			7.2
CuO	21.0	21.6	22.1	20.8	22.6
Na ₂ O					8.8
K ₂ O	12.4	12.8	13.1	12.3	
B ₂ O ₃			4.8	9.1	
P ₂ O ₅		9.6	9.9	18.5	10.1
ZnO					

表 1(续)

实施例	实 施 例 26	实 施 例 27	实 施 例 28	实施例 29	实施例 30
批料组成(摩尔%)					
SiO ₂	60	50	50	50	55
Al ₂ O ₃			5	5	
CuO	20	20	20	20	20
Na ₂ O	10	10	10		
K ₂ O				10	10
B ₂ O ₃	5	10	10	10	10
P ₂ O ₅	5	10	5	5	5
ZnO					

[0134]

批料组成(重量%)					
SiO ₂	52.5	41.0	42.1	40.3	45.6
Al ₂ O ₃			7.1	6.8	
CuO	23.1	21.7	22.3	21.3	22.0
Na ₂ O	9.0	8.5	8.7		
K ₂ O				12.6	13.0
B ₂ O ₃	5.1	9.5	9.8	9.3	9.6
P ₂ O ₅	10.3	19.4	10.0	9.5	9.8

[0135]

ZnO					
-----	--	--	--	--	--

[0136]

表 1(续)					
实施例	实 施 例 31	实 施 例 32	实 施 例 33	实施例 34	实施例 35
批料组成(摩尔%)					
SiO ₂	55	60	55	60	55
Al ₂ O ₃			5	5	
CuO	20	20	20	20	20
Na ₂ O	10	15	15		
K ₂ O				10	10
B ₂ O ₃	10				10
P ₂ O ₅	5	5	5	5	5
ZnO					

[0137]

批料组成(重量%)					
SiO ₂	47.7	52.7	46.9	49.0	45.6
Al ₂ O ₃			7.2	6.9	
CuO	23.0	23.3	22.6	21.6	22.0
Na ₂ O	9.0	13.6	13.2		
K ₂ O				12.8	13.0
B ₂ O ₃	10.1				9.6
P ₂ O ₅	10.3	10.4	10.1	9.6	9.8
ZnO					

[0138]

表 1(续)					
实施例	实 施 例 36	实 施 例 37	实 施 例 38	实施例 39	实施例 40
批料组成(摩尔%)					
SiO ₂	50	45	40	55	55
Al ₂ O ₃					
CuO	20	20	20	20	20
Na ₂ O					
K ₂ O	10	10	12.5	10	10
B ₂ O ₃	10	10	10	10	10
P ₂ O ₅	5	5	5	5	5
ZnO	5	10	12.5		

[0139]

批料组成(重量%)					
-----------	--	--	--	--	--

[0140]

SiO ₂	40.9	36.3	31.6	45.6	45.6
Al ₂ O ₃					
CuO	21.6	21.3	20.9	22.0	22.0
Na ₂ O					
K ₂ O	12.8	12.6	15.5	13.0	13.0
B ₂ O ₃	9.5	9.3	9.2	9.6	9.6
P ₂ O ₅	9.7	9.5	9.3	9.8	9.8
ZnO	5.5	10.9	13.4		

[0141]

表 1(续)					
实施例	实 施 例 41	实 施 例 42	实 施 例 43	实施例 44	实施例 45
批料组成(摩尔%)					
SiO ₂	51.5	51.5	48	48	55
Al ₂ O ₃	0	0	0	0	
CuO	25	25	30	30	20
Na ₂ O	0	0	0	0	
K ₂ O	9.4	9.4	8.8	8.8	10
B ₂ O ₃	9.4	9.4	8.8	8.8	10
P ₂ O ₅	4.7	4.7	4.4	4.4	5
ZnO	0	0	0	0	55
批料组成(重量%)					
SiO ₂	42.4	42.4	39.3	39.3	
Al ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	
CuO	27.3	27.3	32.5	32.5	
Na ₂ O	0.0	0.0	0.0	0.0	
K ₂ O	12.1	12.1	11.3	11.3	
B ₂ O ₃	9.0	9.0	8.4	8.4	
P ₂ O ₅	9.2	9.2	8.5	8.5	
ZnO	0.0	0.0	0.0	0.0	

[0142]

表 1(续)					
实施例	实 施 例 46	实 施 例 47	实 施 例 48	实施例 49	实施例 50
批料组成(摩尔%)					
SiO ₂	50	50	50	50	55
Al ₂ O ₃	0	0	0	0	0
CuO	20	20	20	20	20

[0143]

Na ₂ O	0	0	0	0	0
K ₂ O	10	10	10	10	10
B ₂ O ₃	10	10	10	10	10
P ₂ O ₅	5	5	5	5	5
ZnO	0	0	0	0	0
TiO ₂	5	0	0	0	0
Fe ₂ O ₃	0	5	0	0	0
Cr ₂ O ₃	0	0	5	0	0
Co ₃ O ₄	0	0	0	5	0
NiO	0	0	0	0	0

[0144]

表 1(续)

实施例	实 施 例 51	实 施 例 52	实 施 例 53	实施例 54	实施例 55
批料组成(摩尔%)					
SiO ₂	40	45	50	55	50
Al ₂ O ₃	15	15	15	15	15
CuO	20	20	20	20	20
Na ₂ O					
K ₂ O	10	10	10	5	5
B ₂ O ₃	10	5	0	0	5
P ₂ O ₅	5	5	5	5	5
ZnO	0	0	0	0	0
TiO ₂	0	0	0	0	0
Fe ₂ O ₃	0	0	0	0	0
Cr ₂ O ₃	0	0	0	0	0
Co ₃ O ₄	0	0	0	0	0
NiO	0	0	0	0	0

[0145]

表 1(续)					
实施例	实 施 例 56	实 施 例 57	实 施 例 58	实施例 59	实施例 60
批料组成(摩尔%)					
SiO ₂	45	55	50	45	45
Al ₂ O ₃					
CuO	35	30	35	40	25
Na ₂ O					
K ₂ O	7.5	10	10	10	10
B ₂ O ₃	7.5				
P ₂ O ₅	5	5	5	5	5
ZnO					
TiO ₂					
Fe ₂ O ₃					
Cr ₂ O ₃					
Co ₃ O ₄					15
NiO					

[0146]

表 1(续)		
实施例	实 施 例 61	实 施 例 62
批料组成(摩尔%)		
SiO ₂	45	45
Al ₂ O ₃	0	0
CuO	25	30
Na ₂ O	0	0
K ₂ O	10	10
B ₂ O ₃	0	0
P ₂ O ₅	5	5
ZnO	0	0
TiO ₂	0	10
Fe ₂ O ₃	0	0
Cr ₂ O ₃	0	0
Co ₃ O ₄	0	0
NiO	15	0

[0147] 表2

[0148]

表 2					
实施例	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
熔融温度(°C)	1500	1650	1650	1650	1650
熔融时间(小时)	6	过夜	过夜	过夜	过夜
坩锅种类	氧化铝	石英	石英	石英	石英
退火温度(°C)	700	700	700	700	700
熔体外观	非常差，全部是大气泡	高质量，表面氧化，灰色表面，黑色内部	高质量，表面氧化，灰色表面，黑色内部	灰色表面，黑色内部	灰色表面，黑色内部
通过浮力的密度(g/cm ³)		2.705	2.781	2.758	2.741
有效分子重量(克/摩尔)	70.821	70.821	72.354		
摩尔体积(cm ³ /摩尔)		26.2	26.0		
通过BBV的退火点(°C)		694.1	684.9	598.6	
通过BBV的应变点(°C)		652.5	642.3	558.9	
通过PPV的软化点(°C)		晶体化(xstallized)	晶体化		
维氏硬度(kgf/mm ²)		595	586		
维氏裂纹引发(kgf)		1-2	1-2		
通过人形切口的断裂韧性(MPa m ^{0.5})		0.875	0.887		
CTE (ppm/°C)		1.06	1.15		
ICP 重量%氧化物(Cu)	19.6	19	21.6		
比例 Cu ⁺¹ /Cu ²⁺					

[0149]

表 2(续)					
实施例	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10
熔融温度(°C)	1650	1650	1650	1650	1650
熔融时间(小时)	过夜	过夜	过夜	过夜	过夜
坩锅种类	石英	石英	石英	石英	石英
退火温度(°C)	700	700	700	700	600
熔体外观	黑色和灰色有光泽表面，棕色和黄色内部	黑色和灰色有光泽表面，棕色和黄色内部		黑色和灰色表面，主要是黑色内部，有一些绿色和棕色条纹	灰色有光泽表面，深黄色内部
通过浮力的密度(g/cm ³)	2.706	2.666		2.596	2.716
有效分子重量(克/摩尔)					
摩尔体积(cm ³ /摩尔)					
通过BBV的退火点(°C)	737.2				575.7
通过BBV的应变点(°C)	684.4				535.2
通过PPV的软化点(°C)					
维氏硬度(kgf/mm ²)					
维氏裂纹引发(kgf)					
通过人形切口的断裂韧性(MPa m ^{0.5})					
CTE (ppm/°C)					
ICP 重量 % 氧化物(Cu)					
比例 Cu ⁺¹ /Cu ²⁺					

[0150]

表 2(续)					
实施例	实 施 例 11	实 施 例 12	实 施 例 13	实 施 例 14	实 施 例 15
熔融温度(°C)	1650	1650	1650	1650	1650
熔融时间(小时)	过夜	过夜	过夜	过夜	过夜
坩锅种类	石英	石英	石英	石英	石英
退火温度(°C)	600	700	600	600	600
熔体外观	陶瓷，脆性的，灰色，棕色和绿色	闪耀金属表面，深黄色内部	闪耀金属表面，深黄色内部	深黄色表面 w/ 有些陶瓷，深黄色内部 w/ 有些陶瓷	陶瓷，灰色表面，淡棕色内部
通过浮力的密度(g/cm ³)		2.669	2.673	2.608	
有效分子重量(克/摩尔)					
摩尔体积(cm ³ /摩尔)					
通过BBV的退火点(°C)					
通过BBV的应变点(°C)		701	569	572.5	
通过PPV的软化点(°C)		759.8	602.8	510.7	
维氏硬度(kgf/mm ²)					
维氏裂纹引发(kgf)					
通过人形切口的断裂韧性(MPa m ^{0.5})					
CTE (ppm/°C)					
ICP 重量% 氧化物(Cu)					
比例 Cu ⁺¹ /Cu ²⁺					

[0151]

表 2(续)					
实施例	实 施 例 16	实 施 例 17	实 施 例 18	实 施 例 19	实 施 例 20
熔融温度(°C)	1650	1650	1650	1650	1650
熔融时间(小时)	过夜	过夜	过夜	过夜	过夜
坩锅种类	石英	石英	石英	石英	石英
退火温度(°C)	700	700	700	700	700
熔体外观	灰 色 表 面，黑色 内部，沉 淀的铜	灰 色 表 面，黑色 内部	灰 色 表 面，黑色 内部	灰 色 表 面，黑 色内部	灰 色 表 面，黑 色内部
通 过 浮 力 的 密 度 (g/cm ³)	2.91	2.901	2.887	2.876	2.797
有效分子重量(克/摩 尔)					
摩尔体积(cm ³ /摩尔)					
通过BBV的退火点(°C)					
通过BBV的应变点(°C)					
通过PPV的软化点(°C)					
维氏硬度(kgf/mm ²)					
维氏裂纹引发(kgf)					
通过人形切口的断裂 韧性(MPa m ^{0.5})					
CTE (ppm/°C)					
ICP 重量 % 氧化物 (Cu)					
比例 Cu ⁺¹ /Cu ²⁺					

[0152]

表 2(续)					
实施例	实施例 16	实施例 17	实施例 18	实施例 19	实施例 20
熔融温度(°C)	1650	1650	1650	1650	1650
熔融时间(小时)	过夜	过夜	过夜	过夜	过夜
坩锅种类	石英	石英	石英	石英	石英
退火温度(°C)	700	700	700	700	700
熔体外观	灰色表面，黑色内部，沉淀的铜	灰色表面，黑色内部	灰色表面，黑色内部	灰色表面，黑色内部	灰色表面，黑色内部
通过浮力的密度(g/cm ³)	2.91	2.901	2.887	2.876	2.797
有效分子重量(克/摩尔)					
摩尔体积(cm ³ /摩尔)					
通过 BBV 的退火点(°C)					
通过 BBV 的应变点(°C)					
通过 PPV 的软化点(°C)					
维氏硬度(kgf/mm ²)					
维氏裂纹引发(kgf)					
通过人形切口的断裂韧性(MPa m ^{0.5})					
CTE (ppm/°C)					
ICP 重量%氧化物(Cu)					
比例 Cu ⁺¹ /Cu ²⁺					

[0153]

表 2(续)					
实施例	实施例 21	实 施 例 22	实 施 例 23	实 施 例 24	实 施 例 25
熔融温度(°C)	1650	1650	1650	1650	1650
熔融时间(小时)	过夜	过夜	过夜	过夜	过夜
坩锅种类	石英	石英	石英	石英	石英
退火温度(°C)	700	650	650	650	650
熔体外观	灰色表面，黄色内部	灰 色 表面，黄色/橘黄色内部	灰 色 表面，黄色/橘黄色内部	结晶	灰 色 表面，黄色/橘黄色内部（比实施例 22 看起来更像晶体）
通过浮力的密度(g/cm ³)	2.774				
有效分子重量(克/摩尔)					
摩尔体积(cm ³ /摩尔)					
通过 BBV 的退火点(°C)					
通过 BBV 的应变点(°C)					
通过 PPV 的软化点(°C)					
维氏硬度(kgf/mm ²)					
维氏裂纹引发(kgf)					
通过人形切口的断裂韧性(MPa m ^{0.5})					
CTE (ppm/°C)					
ICP 重量 % 氧化物(Cu)					
比例 Cu ⁺¹ /Cu ²⁺					

[0154] *术语“结晶”这里用于指非玻璃态外观。

[0155]

表 2(续)					
实施例	实施例 26	实 施 例 27	实 施 例 28	实 施 例 29	实 施 例 30
熔融温度(°C)	1650	1650	1650	1650	1650
熔融时间(小时)	过夜	过夜	过夜	过夜	过夜
坩锅种类	石英	石英	石英	石英	石英
退火温度(°C)	650	650	650	650	650
熔体外观	灰色表面，黄色 / 橘黄色内部（比实施例 23 看起来更像晶体）	结晶	闪耀外部，黄色/橘黄色内部	闪 耀外部，黄色 / 橘 黄色内 部	闪耀外部，黄色/橘黄色内部
通过浮力的密度 (g/cm ³)					2.626
有效分子重量(克/摩尔)					
摩尔体积(cm ³ /摩尔)					
通过 BBV 的退火点 (°C)					
通过 BBV 的应变点 (°C)					602.4
通过 PPV 的软化点 (°C)					544.4
维氏硬度(kgf/mm ²)					
维氏裂纹引发(kgf)					
通过人形切口的断裂韧性(MPa m ^{0.5})					
CTE (ppm/°C)					
ICP 重量 % 氧化物 (Cu)					
比例 Cu ⁺¹ /Cu ²⁺					

[0156]

表 2(续)					
实施例	实 施 例 31	实 施 例 32	实 施 例 33	实 施 例 34	实 施 例 35
熔融温度(°C)	1650	1650	1650	1650	1650
熔融时间(小时)	过夜	过夜	过夜	过夜	过夜
坩锅种类	石英	石英	石英	石英	石英
退火温度(°C)	650	650	650	650	650
熔体外观	闪 耀 外 部，黄色/ 橘黄色内 部	较 淡 的 黄色，更 像晶体	较淡的黄色，结晶	橘黄色内 部，闪耀 金属表面	橘黄色内 部，闪耀 金属表面
通过浮力的密度 (g/cm ³)					
有效分子重量(克/ 摩尔)					
摩尔体积(cm ³ /摩 尔)					
通过 BBV 的退火点 (°C)					
通过 BBV 的应变点 (°C)					
通过 PPV 的软化点 (°C)					
维 氏 硬 度 (kgf/mm ²)					
维 氏 裂 纹 引 发 (kgf)					
通过人形切口的 断 裂 韧 度 (MPa m ^{0.5})					
CTE (ppm/°C)					
ICP 重量%氧化物 (Cu)					
比例 Cu ⁺¹ /Cu ²⁺					

[0157]

表 2(续)					
实施例	实施例 36	实施例 37	实施例 38	实施例 39	实施例 40
熔融温度(°C)	1650	1650	1650	1650	1650
熔融时间(小时)	过夜	过夜	过夜	过夜	过夜
坩锅种类	石英	石英	石英	石英	石英
退火温度(°C)	650	650	650	无	650
熔体外观	橘黄色内部，闪耀金属表面	橘黄色内部，闪耀金属表面	橘黄色内部，闪耀金属表面	黄色，橘黄色	橘黄色内部，闪耀金属表面
通过浮力的密度(g/cm ³)					
有效分子重量(克/摩尔)					
摩尔体积(cm ³ /摩尔)					
通过 BBV 的退火点(°C)					
通过 BBV 的应变点(°C)					
通过 PPV 的软化点(°C)					
维氏硬度(kgf/mm ²)					
维氏裂纹引发(kgf)					
通过人形切口的断裂韧度(MPa m ^{0.5})					
CTE (ppm/°C)					
ICP 重量 % 氧化物(Cu)					
比例 Cu ⁺¹ /Cu ²⁺					

[0158]

表 2(续)					
实施例	实施例 36	实施例 37	实施例 38	实施例 39	实施例 40
熔融温度(°C)	1650	1650	1650	1650	1650
熔融时间(小时)	过夜	过夜	过夜	过夜	过夜
坩锅种类	石英	石英	石英	石英	石英
退火温度(°C)	650	650	650	无	650
熔体外观	橘黄色内部，闪耀金属表面	橘黄色内部，闪耀金属表面	橘黄色内部，闪耀金属表面	黄色，橘黄色	橘黄色内部，闪耀金属表面
通过浮力的密度(g/cm ³)					
有效分子重量(克/摩尔)					
摩尔体积(cm ³ /摩尔)					
通过 BBV 的退火点(°C)					
通过 BBV 的应变点(°C)					
通过 PPV 的软化点(°C)					
维氏硬度(kgf/mm ²)					
维氏裂纹引发(kgf)					
通过人形切口的断裂韧度(MPa m ^{0.5})					
CTE (ppm/°C)					
ICP 重量 % 氧化物(Cu)					
比例 Cu ⁺¹ /Cu ²⁺					

[0159]

表 2(续)				
实施例	实施例 41	实施例 42	实施例 43	实施例 44
熔融温度(°C)	1650	1650	1650	1650
熔融时间(小时)	过夜	过夜	过夜	过夜
坩锅种类	石英	石英	石英	石英
退火温度(°C)	无	650	无	650
熔体外观	黄色, 橘黄色	橘黄色内部, 闪耀金属表面	黄色, 橘黄色	橘黄色内部, 闪耀金属表面
通过浮力的密度(g/cm ³)			2.816	
有效分子重量(克/摩尔)				
摩尔体积(cm ³ /摩尔)				
通过 BBV 的退火点(°C)				
通过 BBV 的应变点(°C)				
通过 PPV 的软化点(°C)				
维氏硬度(kgf/mm ²)				
维氏裂纹引发(kgf)				
通过人形切口的断裂韧度(MPa m ^{0.5})				
CTE (ppm/°C)				
ICP 重量%氧化物(Cu)				
比例 Cu ⁺ /Cu ²⁺				

[0160]

表 2(续)					
实施例	实施例 46	实施例 47	实施例 48	实施例 49	实施例 50
熔融温度(°C)					
熔融时间(小时)					
坩锅种类					
退火温度(°C)					
熔体外观	微 红 的 橘 黄 色	橘黄色	微绿结晶	淡绿色， 比实施例 48 更绿	
通过浮力的密度 (g/cm ³)					
有效分子重量(克 /摩尔)					
摩尔体积(cm ³ /摩 尔)					
通过 BBV 的退火 点(°C)					
通过 BBV 的应变 点(°C)					
通过 PPV 的软化 点(°C)					
维 氏 硬 度 (kgf/mm ²)					
维氏裂纹引发 (kgf)					
通过人形切口的 断裂韧度 (MPa m ^{0.5})					
CTE (ppm/°C)					
ICP 重量%氧化 物(Cu)					
比例 Cu ⁺¹ /Cu ²⁺					

[0161]

表 2(续)					
实施例	实施例 51	实施例 52	实施例 53	实施例 54	实施例 55
熔融温度(°C)					
熔融时间(小时)					
坩锅种类					
退火温度(°C)					
熔体外观	黄色和黑色	黄色和棕色	黄色	黑色，在底部上具有一些橘黄色	黑色，在边缘上具有一些橘黄色
通过浮力的密度(g/cm ³)					
有效分子重量(克/摩尔)					
摩尔体积(cm ³ /摩尔)					
通过 BBV 的退火点(°C)					
通过 BBV 的应变点(°C)					
通过 PPV 的软化点(°C)					
维氏硬度(kgf/mm ²)					
维氏裂纹引发(kgf)					
通过人形切口的断裂韧度(MPa m ^{0.5})					
CTE (ppm/°C)					
ICP 重量 % 氧化物(Cu)					
比例 Cu ⁺¹ /Cu ²⁺					

[0162]

表 2(续)	
实施例	实施例 56
熔融温度(°C)	
熔融时间(小时)	
坩锅种类	
退火温度(°C)	
熔体外观	南瓜色的
通过浮力的密度 (g/cm ³)	
有效分子重量(克 /摩尔)	
摩尔体积(cm ³ /摩 尔)	
通过 BBV 的退火 点(°C)	
通过 BBV 的应变 点(°C)	
通过 PPV 的软化 点(°C)	
维氏硬度 (kgf/mm ²)	
维氏裂纹引发 (kgf)	
通过人形切口的 断裂韧度 (MPa m ^{0.5})	
CTE (ppm/°C)	
ICP 重量%氧化 物(Cu)	
比例 Cu ⁺¹ /Cu ²⁺	

[0163] 表3

[0164]

表 3					
实施例	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
XRD 粉末			无	黑铜矿 (CuO)	黑铜矿 (CuO)
XRD 表面				黑铜矿 (CuO)	黑铜矿 (CuO)
XPS 真空断裂+2 分钟空气					
%Cu ¹⁺ 和 Cu ⁰					85.2
%Cu ²⁺					14.8
标准偏差					1
XPS 真空断裂					
%Cu ¹⁺ 和 Cu ⁰					
%Cu ²⁺					
标准偏差					

[0165]

表 3(续)					
实施例	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10
XRD 粉末	黑铜矿 (CuO) 和赤铜矿 (Cu ₂ O)	黑铜矿 (CuO) 和赤铜矿 (Cu ₂ O)		赤铜矿 (Cu ₂ O)	赤铜矿 (Cu ₂ O)
XRD 表面	黑铜矿 (CuO) 和赤铜矿 (Cu ₂ O)	黑铜矿 (CuO) 和赤铜矿 (Cu ₂ O)		没有峰	黑铜矿 (CuO) 和赤铜矿 (Cu ₂ O)
XPS 真空断裂+2 分钟空气					
%Cu ¹⁺ 和 Cu ⁰	84.2				74.6
%Cu ²⁺	15.8				25.4
标准偏差	0.1				1.5

[0166]

XPS 真空断裂					
%Cu ¹⁺ 和 Cu ⁰					
%Cu ²⁺					
标准偏差					

[0167]

表 3(续)					
实施例	实 施 例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实 施 例 15
XRD 粉末		赤 铜 矿 (Cu ₂ O), K _{1-x} Al ¹⁺ _x Si _{1-x} O ₄ , Al ₂ O ₃ *0.95P ₂ O ₅ , Cu _{1.82} K _{0.2} (Al _{3.9} Si _{3.1} O ₂₄), K ₂ SiO ₃	赤铜矿 (Cu ₂ O)	赤 铜 矿 (Cu ₂ O)	
XRD 表面		黑铜矿 (CuO), 赤铜矿 (Cu ₂ O), K _{1-x} Al ¹⁺ _x Si _{1-x} O ₄ , Al ₂ O ₃ *0.95P ₂ O ₅	赤铜矿 (Cu ₂ O)	赤 铜 矿 (Cu ₂ O)	
XPS 真空断裂 +2 分钟空气					
%Cu ¹⁺ 和 Cu ⁰		92.4	80.3	91.3	
%Cu ²⁺		7.6	19.7	8.7	
标准偏差		1.2	2.5	0.4	
XPS 真空断裂					
%Cu ¹⁺ 和 Cu ⁰		87.1		93.1	
%Cu ²⁺		12.9		6.9	
标准偏差		2.6		0.6	

[0168]

表 3(续)					
实施例	实 施 例 16	实施例 17	实施例 18	实施例 19	实施例 20
XRD 粉末	黑 铜 矿 (CuO)	黑铜矿 (CuO)	黑 铜 矿 (CuO)	无	黑 铜 矿 (CuO)
XRD 表面	黑 铜 矿 (CuO)	黑铜矿 (CuO)	黑 铜 矿 (CuO)	黑 铜 矿 (CuO)	黑 铜 矿 (CuO)
XPS 真空断裂 +2 分钟空气					
%Cu ¹⁺ 和 Cu ⁰					

[0169]

%Cu ²⁺					
标准偏差					
XPS 真空断裂					
%Cu ¹⁺ Cu ⁰					
%Cu ²⁺					
标准偏差					

[0170]

表 3(续)					
实施例	实 施 例 21	实施例 22	实施例 23	实 施 例 24	实 施 例 25
XRD 粉末	赤 铜 矿 (Cu ₂ O)	赤铜矿, 黑铜矿, 硼酸钠 (Na ₂ B ₁₀ O ₂₀), 硅 酸 钾 铝 (KAlSiO ₄)	赤铜矿	方石英, 铜	赤铜矿, 硅 酸 钠 (Na ₂ Si ₂ O ₅), 磷 酸 铝 (AlPO ₄)
XRD 表面	黑 铜 矿 (CuO)	赤铜矿, 黑铜矿, 硼酸钠	赤 铜 矿, 黑 铜 矿, 硼酸钠	赤铜矿	赤铜矿, 黑铜矿, 硅 酸 钠 (Na ₂ Si ₂ O ₅), 磷 酸 铝 (AlPO ₄)
XPS 真空断 裂+2 分钟 空气					
%Cu ¹⁺ 和 Cu ⁰	81.7				
%Cu ²⁺	18.3				
标准偏差	0.2				
XPS 真空断 裂					
%Cu ¹⁺ 和 Cu ⁰					
%Cu ²⁺					
标准偏差					

[0171]

表 3(续)					
实施例	实 施 例 26	实施例 27	实施例 28	实 施 例 29	实 施 例 30
XRD 粉末	方 石 英， 赤 铜 矿， 磷 酸 铜 ($\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$)	铜，赤铜矿，磷酸 铜 ($\text{Na}_6\text{Cu}_9(\text{PO}_4)_6$)	赤铜矿	赤铜矿	赤铜矿
XRD 表面	方 石 英， 赤 铜 矿， 黑 铜 矿， 磷酸铜	铜，赤铜矿，黑铜 矿，磷酸铜钠	赤 铜 矿，硼 酸钠水 合物	赤铜矿	赤 铜 矿， 黑铜矿
XPS 真空断 裂+2 分钟 空气					
%Cu ¹⁺ 和 Cu ⁰				87.1	75
%Cu ²⁺				12.9	25
标准偏差				1.2	0.2
XPS 真空断 裂					
%Cu ¹⁺ 和 Cu ⁰					
%Cu ²⁺					
标准偏差					

[0172]

表 3(续)					
实施例	实施例 31	实施例 32	实施例 33	实施例 34	实施例 35
XRD 粉末	赤铜矿	方石英, 赤铜矿, 磷酸钠 (Na_3PO_4), 磷酸铝水合物 ($\text{AlPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), 磷酸铜 ($\text{Cu}_5\text{P}_2\text{O}_{10}$)	赤铜矿, 磷酸钠, $\text{Na}_{0.24}\text{H}_{4.9}(\text{Al}_{5.14}\text{Si}_{48.86})\text{O}_{106}(\text{H}_2\text{O})_{26.5}$		
XRD 表面	赤铜矿, 黑铜矿, 八面硼砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), 磷酸铜水合物 $\text{Cu}_3(\text{PO}_3)_6 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	方石英, 黑铜矿, 磷酸钠 (Na_3PO_4), 磷酸铝水合物 ($\text{AlPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), 磷酸铜 ($\text{Cu}_5\text{P}_2\text{O}_{10}$)	黑铜矿, 磷酸钠, 赤铜矿		
XPS 真空断裂 + 2 分钟空气					
%Cu ¹⁺ 和 Cu ⁰	68.7				
%Cu ²⁺	31.3				
标准偏差	0.6				
XPS 真空断裂					
%Cu ¹⁺ 和 Cu ⁰					
%Cu ²⁺					
标准偏差					

[0173]

表 3(续)					
实施例	实施例 36	实施例 37	实施例 38	实 施 例 39	实 施 例 40
XRD 粉 末	赤铜矿, 锌 钾 磷 酸 盐 (KZnPO_4)	赤铜矿, 锌钾 磷酸盐, 锌钾 硅 酸 盐 ($\text{K}_{1.10}\text{Zn}_{0.55}\text{Si}_{1.45}\text{O}_4$), 锌钾磷 酸 盐 ($\text{K}_6\text{Zn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$)	赤铜矿, 锌钾磷酸 盐(KZnPO_4), 锌钾 硅酸盐, 锌钾磷 酸盐	赤 铜 矿	赤铜矿
XRD 表 面	赤铜矿, 锌 钾 磷 酸 盐 (KZnPO_4), 磷化铜硅 ($\text{Cu}_{0.56}\text{Si}_{1.44}$) P_2 , 黑铜矿 [*]	赤铜矿, 铜锌 磷 酸 盐 ($\text{CuZn}(\text{P}_2\text{O}_7)$), 钾 磷 酸 盐 ($\text{K}_4(\text{P}_2\text{O}_8)$), 磷 酸铝(AlPO_4)	黑铜矿, 锌钾磷酸 盐, 锌钾硅酸盐, 钾 铜 氧 化 物 (K_3CuO_4), 赤 铜 矿, 铜氧化物磷酸 盐($\text{Cu}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$)		
XPS 真 空 断 裂 + 2 分 钟空气					
%Cu ¹⁺ 和 Cu ⁰					
%Cu ²⁺					
标 准 偏 差					
XPS 真 空断裂					
%Cu ¹⁺ 和 Cu ⁰					
%Cu ²⁺					
标 准 偏 差					

[0174]

表 3(续)					
实施例	实施例 41	实施例 42	实施例 43	实施例 44	实施例 45
XRD 粉末	赤铜矿	赤铜矿	赤铜矿	赤铜矿	
XRD 表面					
XPS 真空断裂 + 2 分钟空气					
%Cu ¹⁺ Cu ⁰					
%Cu ²⁺					
标准偏差					
XPS 真空断裂					
%Cu ¹⁺ Cu ⁰					
%Cu ²⁺					
标准偏差					

[0175]

表 3(续)					
实施例	实施例 46	实施例 47	实施例 48	实施例 49	实施例 50
XRD 粉末	赤铜矿, 铜 钛氧化物, 锐钛矿			赤铜矿	
XRD 表面	赤铜矿, 铜 钛氧化物, 锐钛矿				
XPS 真空断裂 + 2 分钟空气					
%Cu ¹⁺ Cu ⁰					
%Cu ²⁺					
标准偏差					
XPS 真空断裂					
%Cu ¹⁺ Cu ⁰					
%Cu ²⁺					
标准偏差					

[0176]

表 3(续)					
实施例	实施例 51	实施例 52	实施例 53	实施例 54	实施例 55
XRD 粉末	赤铜矿	黑铜矿和赤铜矿	赤铜矿	黑铜矿和赤铜矿	黑铜矿和赤铜矿
XRD 表面	黑铜矿和赤铜矿	黑铜矿和赤铜矿	黑铜矿和赤铜矿	黑铜矿	黑铜矿
XPS 真空断裂 + 2 分钟空气					
%Cu ¹⁺ Cu ⁰					
%Cu ²⁺					
标准偏差					
XPS 真空断裂					
%Cu ¹⁺ Cu ⁰					
%Cu ²⁺					
标准偏差					

[0177]

表 3(续)	
实施例	实施例 56
XRD 粉末	赤铜矿和铜钾氧化物
XRD 表面	赤铜矿和黑铜矿和钾硼酸盐
XPS 真空断裂 + 2 分钟空气	
%Cu ¹⁺ Cu ⁰	
%Cu ²⁺	
标准偏差	

[0178]	XPS 真空断裂	
	%Cu ¹⁺ Cu ⁰	
	%Cu ²⁺	
	标准偏差	

[0179] 表4

[0180]

表 4					
实施例	实施例 1	实 施 例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
挂片试验, 未经处理的 EPA 测试(金黄色葡萄球菌)		< log 1	< log 1	< log 1	< log 1
挂片试验, 未经处理的 EPA 再次测试				< log 1	
挂片试验, 1 天 85°C/85%RH EPA 测试					
ICP, Cu 总量, 重量%				21.6	21.7
ICP, Cu ¹⁺ /Cu 总量			0.86	0.87	0.88

[0181]

表 4(续)					
实施例	实施例 6	实 施 例 7	实施例 8	实施例 9	实 施 例 10
挂片试验, 未经处理直接使用 EPA 测试(金黄色葡萄球菌)	> log 3	log 2.84		< log 1	< log 1
挂片试验, 未经处理的 EPA 再次测试	> log 1			< log 1	< log 1
挂片试验, 1 天 85°C/85%RH EPA 测试					
ICP, Cu 总量, 重量%	19.6			15.8	22
ICP, Cu ¹⁺ /Cu 总量	0.88	0.86		0.78	0.8

[0182]

表 4(续)					
实施例	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15
挂片试验, 未经处理直接使用 EPA		$> \log 4$	$> \log 3$	$> \log 6$	

[0183]

测试(金黄色葡萄球菌)					
挂片试验, 未经处理的 EPA 再次测试		$> \log 3$	$> \log 4$		
挂片试验, 1 天 85°C/85%RH EPA 测试					
ICP, Cu 总量, 重量%		20.8	20.8	20.5	
ICP, Cu ⁺¹ /Cu 总量		0.85	0.77	0.85	

[0184]

表 4(续)					
实施例	实施例 21	实施例 22	实施例 23	实施例 24	实施例 25
挂片试验, 未经处理直接使用 EPA 测试(金黄色葡萄球菌)		$< \log 1$	$< \log 1$		$> \log 4$
挂片试验, 未经处理的 EPA 再次测试					
挂片试验, 1 天 85°C/85%RH EPA 测试		$< \log 1$	$< \log 1$		$< \log 1$
ICP, Cu 总量, 重量%	18.1	21.5	21.9		21.5
ICP, Cu ⁺¹ /Cu 总量	0.92	0.8	0.8		0.85

[0185]

表 4(续)					
实施例	实施例 26	实施例 27	实施例 28	实施例 29	实施例 30
挂片试验, 未经处理直接使用 EPA 测试(金黄色葡萄球菌)			> log 3	> log 3	> log 4
挂片试验, 未经处理的 EPA 再次测试					
挂片试验, 1 天 85°C/85%RH EPA 测试			> log 2	> log 2	> log 4
ICP, Cu 总量, 重量%	21.3		21.4	22.2	21.6
ICP, Cu ⁺¹ /Cu 总量	0.75		0.82	0.89	0.86

[0186]

表 4(续)					
实施例	实施例 31	实施例 32	实施例 33	实施例 34	实施例 35
挂片试验, 未经处	> log 3				

[0187]

理直接使用 EPA 测试(金黄色葡萄球菌)					
挂片试验, 未经处理的 EPA 再次测试					
挂片试验, 1 天 85°C/85%RH EPA 测试	> log 2				
ICP, Cu 总量, 重量%	22.4	19.8	19.1		
ICP, Cu ⁺¹ /Cu 总量	0.86	0.77	0.85		

[0188]

表 4				
实施例	实施例 41	实施例 42	实施例 43	实施例 44
挂片试验, 未经处理直接使用 EPA 测试(金黄色葡萄球菌)			> log 6	log 5.93
挂片试验, 未经处理的 EPA 再次测试				
挂片试验, 1 天 85°C/85%RH EPA 测试				
ICP, Cu 总量, 重量%				
ICP, Cu ⁺¹ /Cu 总量			0.88	

[0189]

表 4				
实施例	实施例 46	实施例 49	实施例 56	实施例 58
挂片试验, 未经处理直接使用 EPA 测试(金黄色葡萄球菌)	0.53	1.42	6.151	6.151
挂片试验, 未经处理的 EPA 再次测试				
挂片试验, 1 天 85°C/85%RH EPA 测试				
ICP, Cu 总量, 重量%				
ICP, Cu ⁺¹ /Cu 总量				

[0190] 关于实施例13, SEM图像表明发生相分离, 且包括玻璃基质相和分散的玻璃态第二相。将分散的相看作可降解的相, 并包括赤铜矿晶体。当形成的玻璃在水中抛光时, 分散的相部分地溶解, 分散的相的降解是明显的。EDS分析表明相对于玻璃态第二相和晶体相, 玻璃相富集了硅(即, 耐久的相)。晶体相是最富含铜的。虽然无意受限于理论, 但据信玻璃态第二相富集了硼。在没有超出简单的熔融后退火的额外的热处理的情况下, 可降解的相(包括赤铜矿晶体的沉淀)的相分离容易进行。

[0191] 图3-5是由实施例30的组合物制成的玻璃的TEM图像和SEM图像。图3显示了TEM图

像,其中最深色的区域表示富含二氧化硅的玻璃态相,较浅的区域是相分离的玻璃态区域,其富集了磷、硼和钾。如上所述,这些相分离的玻璃态区域是可降解的区域,且富含二氧化硅的玻璃态相是耐久的相。可降解的相和耐久的相形成玻璃的玻璃相。图3的TEM图像中显示的颜色最浅的区域表示赤铜矿晶体。看起来比最浅的区域更深色的区域表示相分离的玻璃态区域,其富集了磷、硼和钾(即可降解的相)。在图3中,富含二氧化硅的玻璃态相通过最深色的区域来表示。在图3的TEM图像中可看见赤铜矿晶体的晶面。图4显示在用水抛光之后,玻璃的横截面的SEM图像。从图4可知在水中,可降解的相(即,图3所示的富集了磷、硼和钾的相分离的玻璃态区域)优先溶解。通过可降解的相的溶解,来释放形成可降解的相的赤铜矿晶体中包含的 Cu^{1+} 离子。

[0192] 图6显示由本文所述的组合物制成的玻璃的STEM图像。图6显示三相形貌,其中铜以颗粒形式存在且被磷酸盐缠绕,且分布在玻璃基质中。因为磷酸盐容易溶于水中,因此它将被水溶解,暴露Cu颗粒,其释放活性Cu物质来起作用(杀灭病毒和细菌)。

[0193] 在熔融时的玻璃的相分离参见图7A-7B和8A-8C,其是从本体和表面区域获得的样品的横截面TEM图像的EDX超图。两种TEM图像使用相同的放大倍数。图7A-7B分别显示在1650°C下熔融和在650°C下退火相对于从1650°C的熔融温度在水中淬冷之后即刻的实施例30的本体和表面区域。图7A显示淬冷的样品,其是相分离的,且在可降解的相之内包括赤铜矿晶体。因此,相分离和晶体的形成没有受到淬冷的抑制。因此,图7A显示在1600°C下或在熔体中发生相分离。具体来说,图7A显示了作为最深色颜色的耐久的相,最浅的部分表示存在铜,以及环绕最浅的部分且具有稍微更深色颜色的部分表示磷。图8A-8B分别显示在800°C下1小时的额外的热处理之后的实施例30的断裂横截面和抛光横截面的SEM图像。额外的热处理似乎使微观结构成熟。如图4和5所示,与用标准方法制备的样品相比,最大赤铜矿晶体的尺寸增加,且纳米尺度明亮对比相的数目显著减少。在一些实施方式中,在可降解的相中,铜浓度超过溶解度极限,且铜沉淀出可降解的相。因此,在没有任何额外的热处理(例如,在最高达约600°C的温度下在氢气中的热处理)的情况下,抗微生物的玻璃在熔融状态且当冷却成最终状态时具有抗微生物活性。抗微生物的玻璃包括足量地存在于可降解的相中的 Cu^{1+} 和/或CuO,该铜离子浸提出来,并提供抗微生物效率。

[0194] 当测试未经处理的玻璃以及在表4所列的条件下1天之后的玻璃时,如在EPA测试下金黄色葡萄球菌的对数减少所证明, Cu^{1+} 离子的释放提供抗微生物活性。

[0195] 通过形成具有2.5cmx2.5cm尺寸的片或基材制品,来测试本文所述的玻璃的抗微生物性能。

[0196] 为了测试实施例的抗微生物活性,利用EPA测试。在本文所述的实施例中,在进行测试之前,将金黄色葡萄球菌(ATCC 6538)连续培养5天。将细菌培养基与血清(5%最终浓度)和Triton X-100(最终浓度0.01%)混合。为每一样品/载体接种20微升的细菌悬浮液,并允许其在室温和42%的相对湿度下干燥(通常,干燥约20分钟-40分钟),然后将其暴露于细菌并暴露2小时的暴露时间段。在2小时的暴露之后,使用中和剂缓冲液从载体洗涤细菌,并放置在胰蛋白酶大豆琼脂板上。在37°C下培养24小时之后,检测和计数细菌菌落形成。基于相对于玻璃载体或合适的油漆对照的来自样品的菌落数目,计数几何平均和百分比减少。

[0197] 如下所述来形成根据一种或多种实施方式的制品。将玻璃研磨成粉末,并与描述为透明光泽保护性蜡(finish)的市售载体混合,所述载体可购自民瓦克斯公司(Minwax

Company), 商标是Polycrylic®。铜负载(重量%/重量%)是约5%, 10%或15% (以包含约20重量%Cu的玻璃为基准计)。然后, 将混合的载体和玻璃粉末刷涂到Pyvek®纸上, 其用聚合物膜支持, 然后进行涂覆。将涂覆的Pyvek®纸切割成2.5x2.5cm片, 用于抗微生物性能测试。

[0198] 当使用热塑性聚合物时, 将玻璃粉末与市售聚合物(其商标是Peralthane®)在195℃-220℃的温度范围和50rpm(转/分钟)的速率下混合。玻璃的负载是约60-80%。通过热压制过程, 将所得聚合物和玻璃复合材料制成2.5x2.5cm片。

[0199] 在一些实施例中, 利用环氧树脂。在这种实施例中, 在20毫升小瓶中, 将约3.0克市售环氧树脂(Erisys GE22)与约1g的固化剂(Amicure PACM)和2克的乙醇组合, 并良好混合。添加约10克的粉末玻璃, 并良好混合。将所得混合物在室温下固化几天, 然后打碎小瓶, 以将组合形成凝胶, 其进一步在室温下干燥1天, 且在65℃下干燥几小时。这得到干燥的环氧树脂/玻璃复合材料。

[0200] 也对与环氧树脂组合的实施例进行测试, 从而测定复合材料的密度或孔隙率。这包括将实施例在水中放置2分钟, 然后取出实施例。测量在水中放置之前和之后的质量差异, 以检测实施例的孔隙率。

[0201] 在EPA测试下, 测试完全由实施例4, 5, 6, 9, 10, 12, 13, 14和21的玻璃制成的片。此外, 还在EPA测试下, 测试纯铜金属的比较性基材。图9显示了那些玻璃的抗微生物性能。实施例14呈现至少与比较性基材相同的抗微生物性能, 且实施例6、12和13使金黄色葡萄球菌呈现大于3的对数减少。

[0202] 将玻璃56形成为具有小于或等于约1微米的平均主要尺寸的颗粒。将颗粒与聚合物载体组合。颗粒在载体中的负载是约5%。如通过用于金黄色葡萄球菌的EPA测试所测量, 在下述时间点评估抗微生物效率: 就在颗粒和聚合物载体组合之后, 颗粒和聚合物载体组合之后1周, 颗粒和聚合物载体组合之后1个月, 以及颗粒和聚合物载体组合之后3个月。图10的图片显示在每一时间段之后的抗微生物效率。如图10所示, 甚至在形成为颗粒并与聚合物载体组合之后3个月, 所述玻璃使金黄色葡萄球菌呈现至少2的对数减少。此外, 在组合之后1个月, 玻璃颗粒和聚合物载体的组合呈现大于5的对数减少。

[0203] 在改变的用于病毒的JIS Z 2801测试下, 评估玻璃56和比较性玻璃(A) (包含10重量%扩散其中的银离子含量) 相对于鼠诺如病毒的抗微生物活性和细胞毒性。此外, 如关于改变的用于病毒的JIS Z 2801测试所述, 来制备玻璃56和比较性玻璃A的抗微生物活性对照样品和细胞毒性对照样品。表5显示输入病毒对照和抗微生物活性对照结果, 表6显示细胞毒性对照结果, 表7显示在暴露于鼠诺如病毒2小时的暴露时间之后的比较性玻璃A的结果, 表8显示在暴露于鼠诺如病毒2小时的暴露时间之后的玻璃56, 表9显示比较性玻璃A和玻璃56对RAW 264.7细胞培养物的细胞毒性, 且表10显示测试病毒的非杀病毒水平, 如在用于比较性玻璃A和玻璃56的细胞毒性对照样品上所测量。

[0204] 表5: 输入病毒对照和抗微生物活性对照结果

[0205]

稀释	输入病毒对照	抗微生物活性对照		
		复制品#1	复制品#2	复制品#3
细胞对照	0 0	0 0 0 0	0 0 0 0	0 0 0 0
10 ⁻¹	+ +	NT	NT	NT
10 ⁻²	+ +	+ + + +	+ + + +	+ + + +
10 ⁻³	+ +	+ + + +	+ + + +	+ + + +
10 ⁻⁴	+ +	+ + + +	+ + + +	+ + + +
10 ⁻⁵	+ +	+ + + +	+ + + +	+ + + +
10 ⁻⁶	+ +	0 + + +	+ + 0 +	+ + + +
10 ⁻⁷	0 0	0 0 0 0	0 0 0 0	0 0 0 0
10 ⁻⁸	0 0	0 0 0 0	0 0 0 0	0 0 0 0
PFU ₅₀ /250 μL	10 ^{6.50}	10 ^{3.25}	10 ^{6.25}	10 ^{6.50}
平 均 PFU ₅₀ /250 μL	NA	10 ^{6.33}		
(+) = 对于测试病毒的存在成阳性 （0）= 没有回收到测试病毒和/或不存在细胞毒性 (NA) =不适用 (NT) =未测试				

[0206] 表6:细胞毒性对照结果。

[0207]

稀释	细胞毒性对照 (2 小时暴露时间之后)		
	复制品#1	复制品#2	复制品#3
细胞对照	0 0 0 0	0 0 0 0	0 0 0 0
10 ⁻²	+ + + +	+ + + +	+ + + +
10 ⁻³	+ + + +	+ + + +	+ + + +
10 ⁻⁴	+ + + +	+ + + +	+ + + +
10 ⁻⁵	+ + + +	+ + + +	+ + + +
10 ⁻⁶	0 0 0 0	0 0 + 0	0 + 0 0
10 ⁻⁷	0 0 0 0	0 0 0 0	0 0 0 0
10 ⁻⁸	0 0 0 0	0 0 0 0	0 0 0 0
PFU ₅₀ /250 μL	10 ^{5.50}	10 ^{5.75}	10 ^{6.75}
平均 PFU ₅₀ /250 μL	10 ^{5.67}		
(+) = 对于测试病毒的存在成阳性			
(0)= 没有回收到测试病毒和/或不存在细胞毒性			

[0208] 表7:在暴露于鼠诺如病毒2小时的暴露时间之后比较性玻璃A的结果。

[0209]

稀释	比较性玻璃 A-暴露于鼠诺如病毒		
	复制品#1	复制品#2	复制品#3
细胞对照	0 0 0 0	0 0 0 0	0 0 0 0
10^{-2}	+ + + +	+ + + +	+ + + +
10^{-3}	+ + + +	+ + + +	+ + + +
10^{-4}	+ + + +	+ + + +	+ + + +

[0210]

10^{-6}	+++ +	++++	++++
10^{-6}	0++ 0	+ 0 0 +	+ + 0 0
10^{-7}	0 0 0 0	0 0 0 0	0 0 0 0
10^{-8}	0 0 0 0	0 0 0 0	0 0 0 0
PFU ₅₀ /250 μL	$10^{6.0}$ 0	$10^{6.00}$	$10^{6.00}$
平均 PFU ₅₀ /250 μL	$10^{6.00}$		
平均 % 减少 (以细胞毒性对照为基准计)	没有减少		
平均 Log ₁₀ 减少 (以细胞毒性对照为基准计)	没有减少		
平均 % 减少 (以抗微生物活性对照为基准计)	53.2%		
平均 Log ₁₀ 减少 (以抗微生物活性对照为基准计)	0.33 Log ₁₀		
(+) = 对于测试病毒的存在成阳性			
(0)= 没有回收到测试病毒和/或不存在细胞毒性			

[0211] 表8:在暴露于鼠诺如病毒2小时的暴露时间之后玻璃56的结果。

[0212]

稀释	玻璃 56-暴露于鼠诺如病毒		
	复 制 品#1	复制品#2	复制品#3
细胞对照	0 0 0 0	0 0 0 0	0 0 0 0
10^{-2}	+ + + +	0 0 0 0	0 0 0 0
10^{-3}	+ 0 + 0	0 0 0 0	0 0 0 0
10^{-4}	0 0 0 0	0 0 0 0	0 0 0 0
10^{-5}	0 0 0 0	0 0 0 0	0 0 0 0
10^{-6}	0 0 0 0	0 0 0 0	0 0 0 0
10^{-7}	0 0 0 0	0 0 0 0	0 0 0 0
10^{-8}	0 0 0 0	0 0 0 0	0 0 0 0
PFU ₅₀ /250 μ L	$\leq 10^{3.00}$	$\leq 10^{1.50}$	$\leq 10^{1.50}$
平均 PFU ₅₀ /250 μ L	$\leq 10^{2.00}$		
平均 % 减少 (以细胞毒性对照 为基准计)	$\geq 99.98\%$		
平均 Log ₁₀ 减少 (以细胞毒性对 照为基准计)	$\geq 3.67 \text{ Log}_{10}$		
平均 % 减少 (以抗微生物活性 对照为基准计)	$\geq 99.995\%$		
平均 Log ₁₀ 减少 (以抗微生物活	$\geq 4.33 \text{ Log}_{10}$		

[0213]

性对照为基准计)	
(+) = 对于测试病毒的存在成阳性	
(0) = 没有回收到测试病毒和/或不存在细胞毒性	

[0214] 表9:对照比较性玻璃A和对照玻璃56对RAW 264.7细胞培养物的细胞毒性

[0215]

稀释	细胞毒性对照	
	比较性玻璃 A	玻璃 56
细胞对照	0 0	0 0
10^{-2}	0 0	0 0
10^{-3}	0 0	0 0
10^{-4}	0 0	0 0
10^{-5}	0 0	0 0
10^{-6}	0 0	0 0
10^{-7}	0 0	0 0
10^{-8}	0 0	0 0
TCD ₅₀ /250 μ L	$\leq 10^{1.50}$	$\leq 10^{1.50}$
(0) = 没有回收到测试病毒和/或不存在细胞毒性		

[0216] 表10:测试物质(中和对照)的非杀病毒水平

[0217]

稀释	抗微生物活性+细胞毒性对照	
	比较性玻璃 A	玻璃 56
细胞对照	0 0	0 0
10^{-2}	+ +	+ +
10^{-3}	+ +	+ +
10^{-4}	+ +	+ +
10^{-5}	+ +	+ +
10^{-6}	+ +	+ +
10^{-7}	+ +	+ +
10^{-8}	+ +	+ +
(+) = 在添加低滴度(low titer)储存病毒之后, 对于测试病毒的存在成阳性(中和对照) (0)= 没有回收到测试病毒和/或不存在细胞毒性		

[0218] 与抗微生物活性对照样品相比,在室温(20℃)和42%的相对湿度下暴露2小时的暴露时间之后,比较性玻璃A使鼠诺如病毒呈现0.33对数减少(或53.2%平均减少)。然而,与抗微生物活性对照样品相比,在室温(20℃)和42%的相对湿度下暴露2小时的暴露时间之后,玻璃56使鼠诺如病毒呈现大于4.33的对数减少(或99.995%平均减少或者更大)。

[0219] 与细胞毒性对照样品相比,在存在5%胎牛血清有机土壤负载时,在室温(20℃)和42%的相对湿度下暴露2小时的暴露时间之后,比较性玻璃A没有使鼠诺如病毒的病毒滴度出现平均减少。然而,与细胞毒性对照样品相比,在存在5%胎牛血清有机土壤负载时,在室温(20℃)和42%的相对湿度下暴露2小时的暴露时间之后,玻璃56使鼠诺如病毒的病毒滴度呈现大于3.67的平均对数减少(或者至少99.98%或更大的平均减少)。

[0220] 表10所示的结果表明,在 $\leq 1.51\log_{10}$ 的PFU₅₀/250μL下,每一测试样品都被中和。

[0221] 以Cu₂O含量为基准计,将实施例12、13和14形成为粉末并以不同的负载与Polycrylic®混合。然后,通过刷涂工艺,将混合物涂覆到Pyvek®纸上(其在涂覆之前用塑料膜支持),并固化1周。将涂覆的纸切割成片,用于在EPA测试下进行测试。图11和12显示了结果。图11显示了具有不同铜负载的片的抗微生物性能。图12显示了具有15%Cu₂O的复合材料的抗微生物性能。

[0222] 将实施例12研磨成粉末,并与Pearlthane®聚氨酯混合,以提供具有不同玻璃量(以重量百分数计)的复合材料。将粉末化的玻璃和聚氨酯在195-220℃下混合几分钟。使用熔体加工技术,将所得组合制成2.5cm x2.5cm片,并使用EPA测试评估抗微生物性能。结果参见图13。

[0223] 形成注塑制品,以评估当表面通常被基质聚合物薄层覆盖时的抗微生物活性。在这种制品中,基质聚合物通常是疏水性的,且可影响抗微生物性能。如图14所示,表面处理可改善抗微生物性能。为了制备注塑样品,将实施例12研磨成粉末并与Pearlthane®聚氨酯混合,以提供具有60重量%玻璃的可注塑的复合材料。在如图14所示的培养皿中注塑复合材料,以提供4个注塑样品(样品A-D),使用EPA测试来评估其抗微生物性能。样品A没有进行表面处理。用砂纸打磨样品B,以除去约10毫克的样品的顶部表面。如表11所示,使用两种不同气体,使用100W的功率和2托(Torr)的压力,对样品C和D进行5分钟的等离子体处理。图15显示了样品A-D的对数减少。

[0224] 表11:用于样品C和D的等离子体处理条件。

[0225]

表 115				
材料	时间, 分钟	功率, W	压力, 托	气体
样品 C	5	100	2	空气
样品 D	5	100	2	N ₂ /H ₂ (94/6 体积%)

[0226] 如本文所述,可通过熔体混合工艺,将热塑性聚合物用于形成本文所述的制品。此外,可通过原位聚合和随后通过流延过程形成为制品,来形成使用热塑性聚合物的制品。使用环氧树脂(其是热塑性聚合物)来验证这个概念。由Erisys GE22和Amicure PACM制备环氧树脂,在醇的存在下,其混合良好。将实施例12研磨成粉末,且添加到根据表12的混合物,得到流延进入模具的浆料状材料。在该实施例中,使用玻璃小瓶作为模具。然后,在室温下,将环氧树脂和研磨玻璃的组合固化几天。然后除去模具,将所得制品在室温下干燥1天,且在65℃下干燥几小时。

[0227] 表12:用于制备具有环氧树脂和来自实施例12的研磨的玻璃的制品的组成

表 12			
材料	重量, 份数	重量, 份数	重量, 份数
Erisys GE22	1	1	3
Amicure PACM	0.3	0.3	1
乙醇	6	5	2
实施例 12	15	10	10

[0229] 取决于制品中玻璃的负载,所得制品可为多孔的或致密的。由表13可知,孔隙率随着玻璃负载的增加而增加,其中在将制品在水中浸泡2分钟之后,测量制品的吸水。由和不同量的来自实施例12的研磨的玻璃组合的与表12所用相同的环氧树脂来制备不同的制品。使用凝胶流延来制备制品。

[0230] 表13:使用环氧树脂和不同的来自实施例12的研磨的玻璃负载的制品的吸水。

[0231]	表 13	
	实施例 12 玻璃负载(重量%/重量%)	2 分钟内的吸水, %
	71	0.5
	88	5.9
	92	20.7

[0232] 对本领域的技术人员而言,显而易见的是可以在不偏离本发明的范围和精神的情况下对本发明进行各种修改和变动。

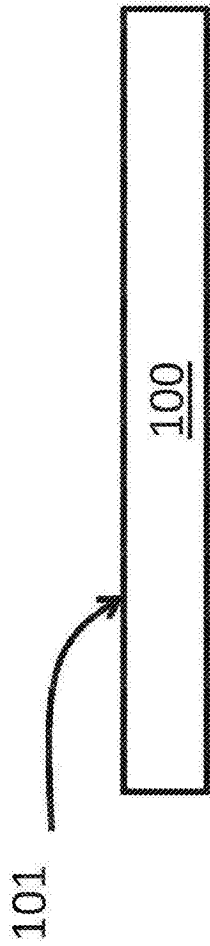


图1

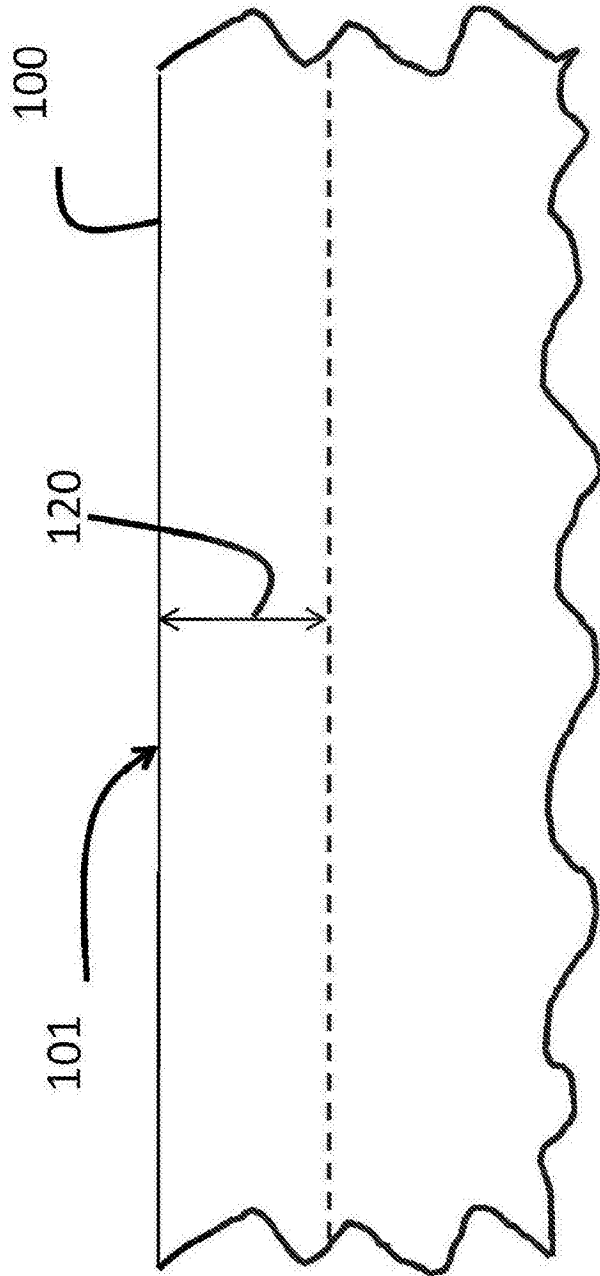


图2

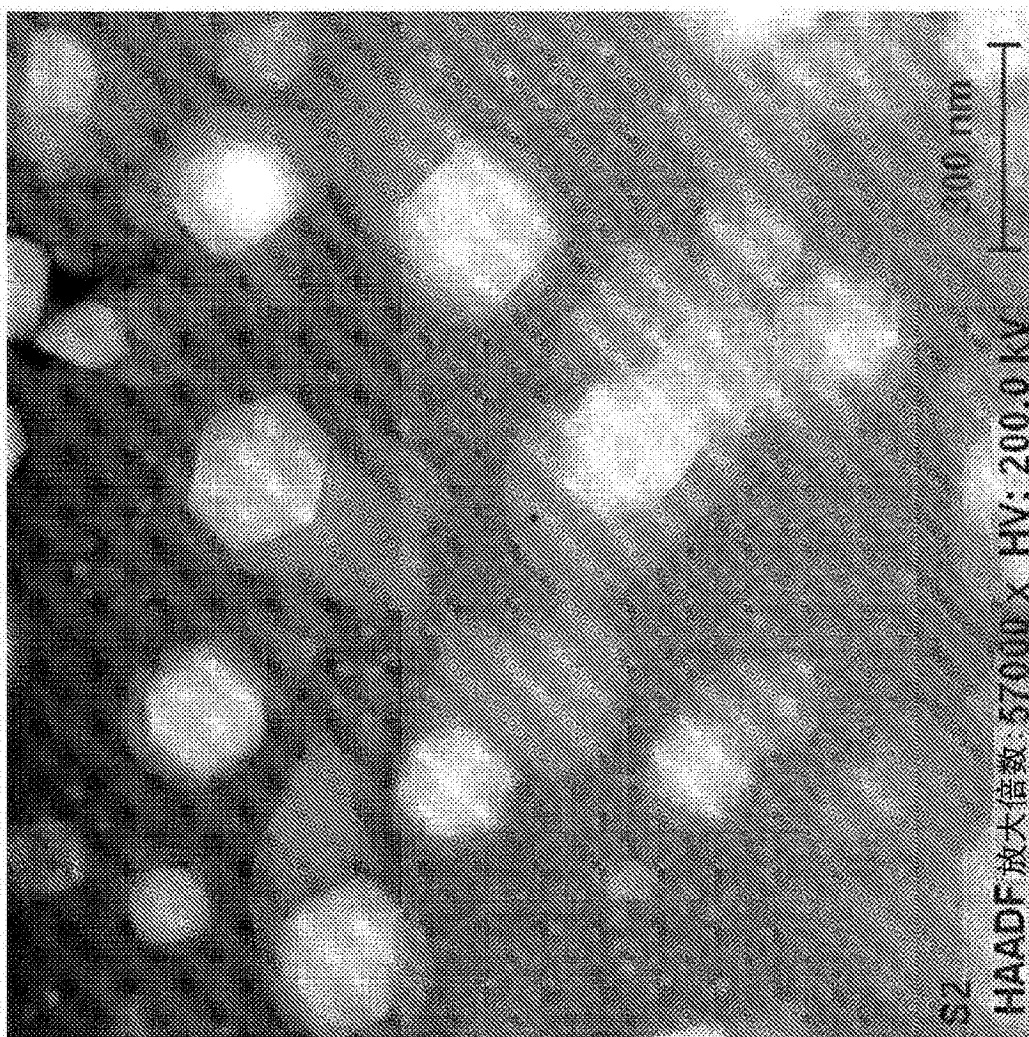


图3

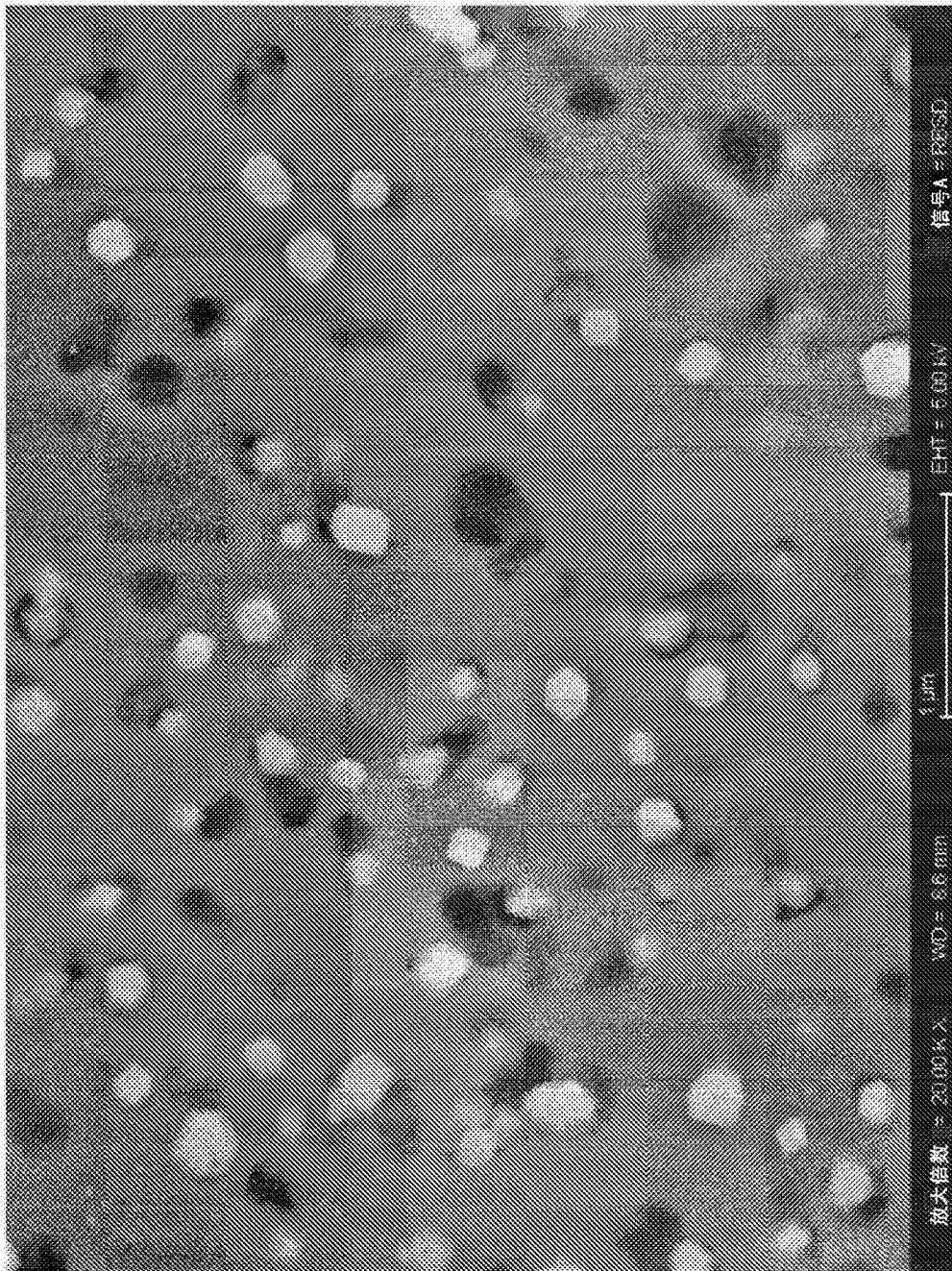


图4

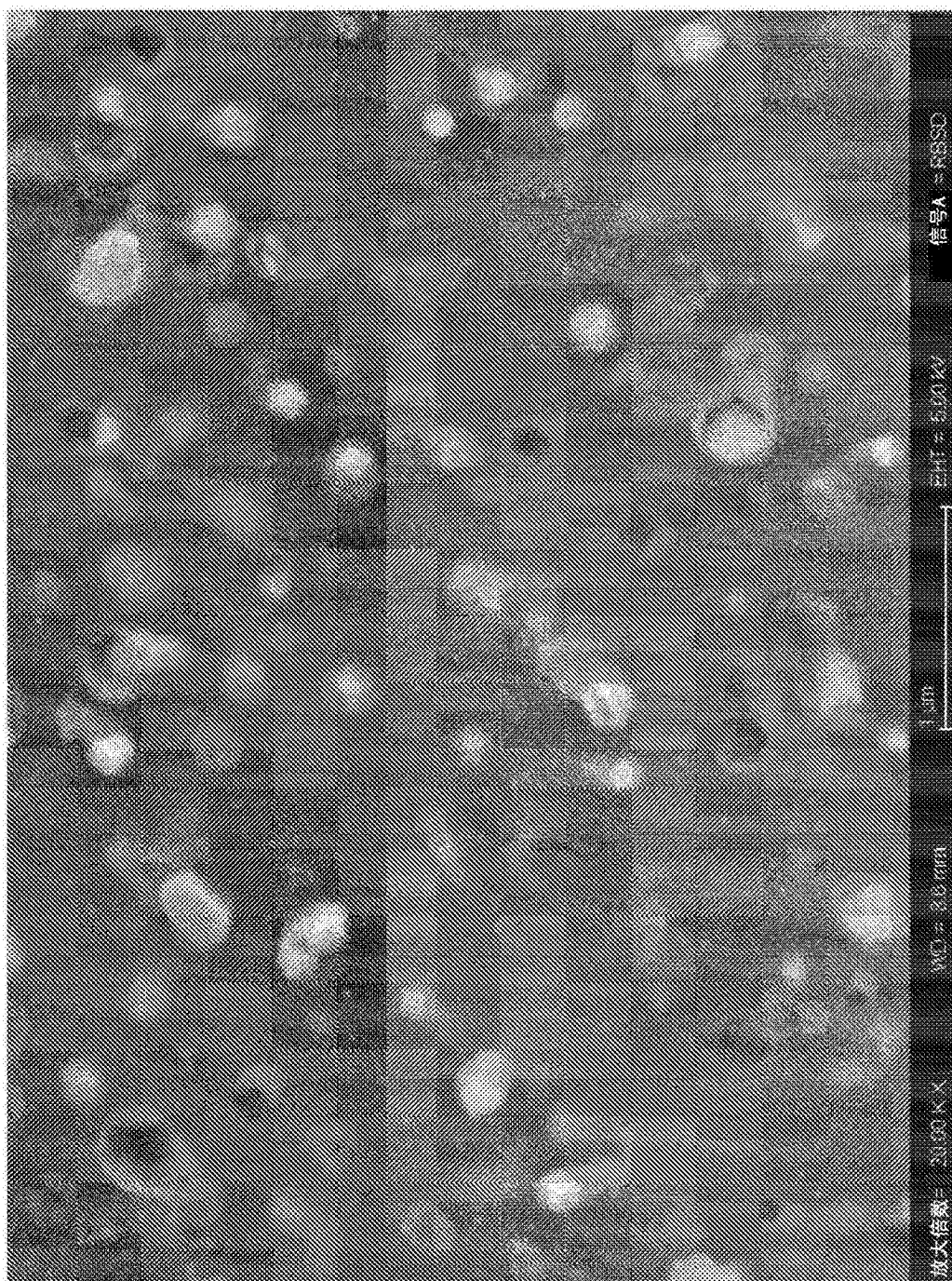


图5

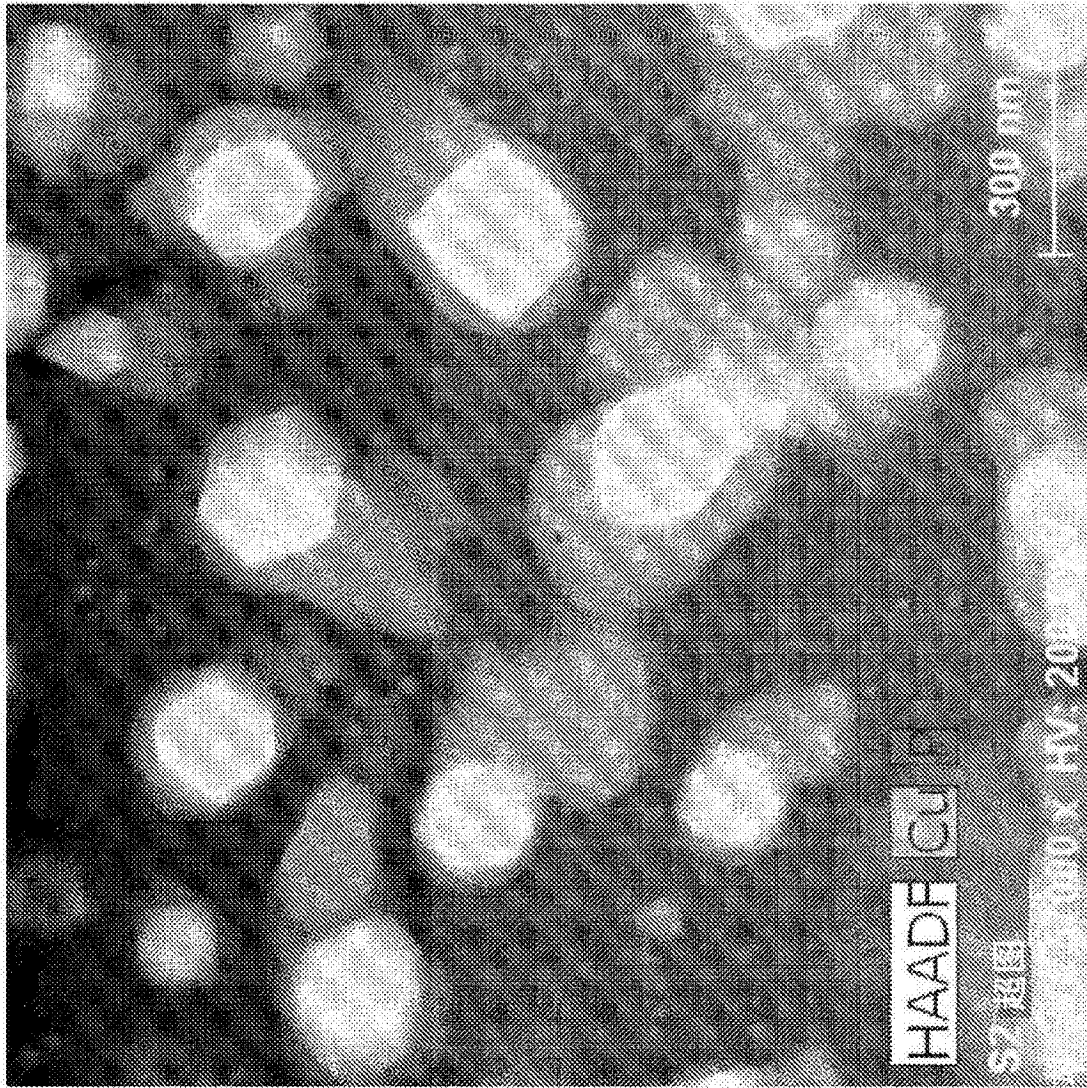


图6

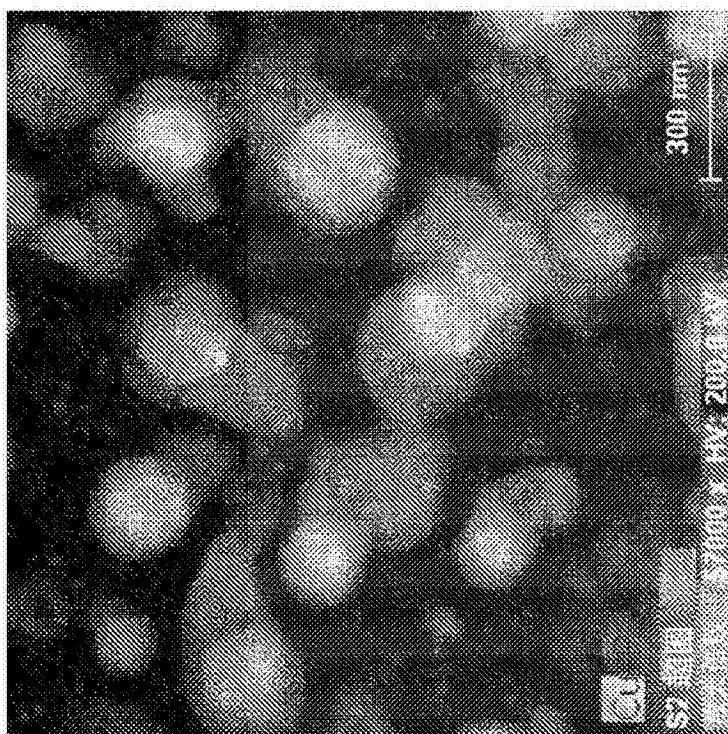


图7A

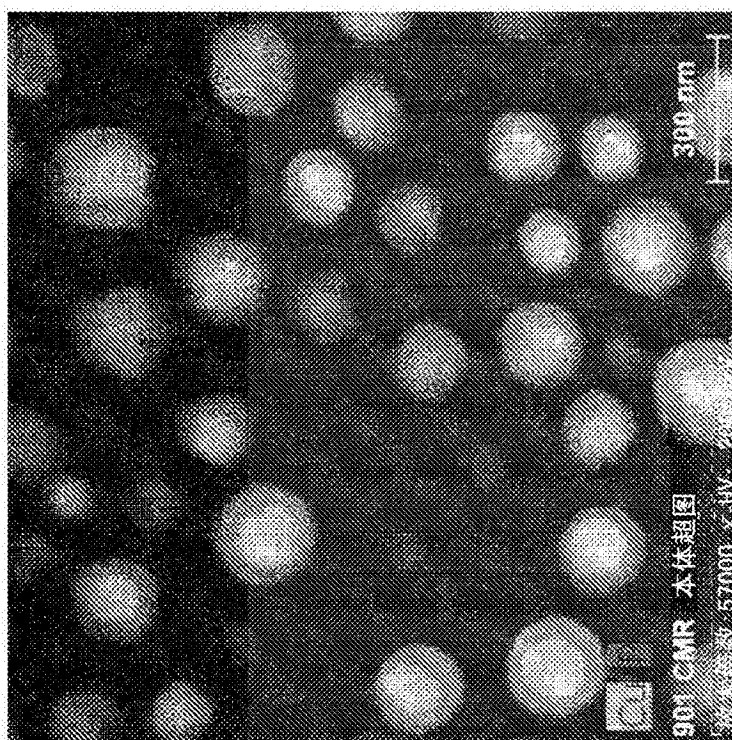


图7B

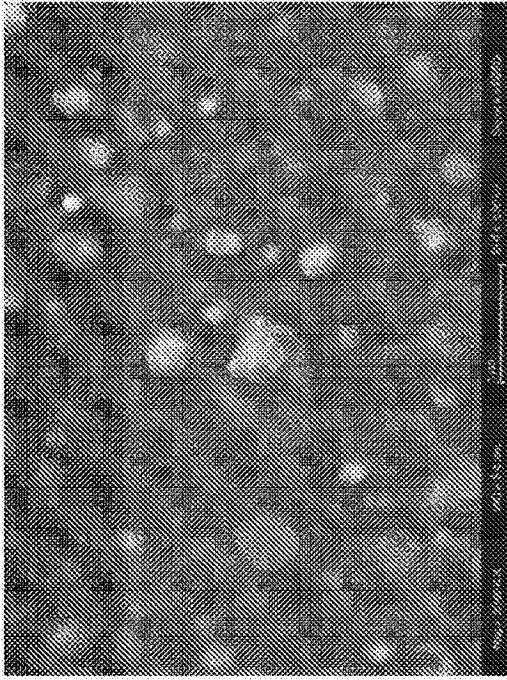


图8A

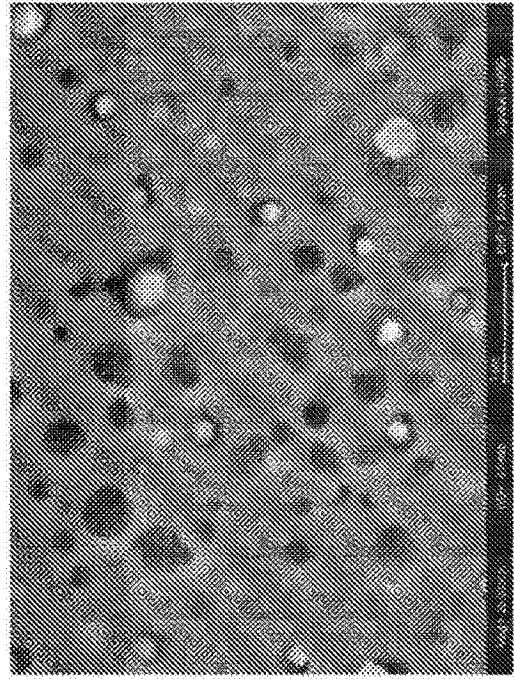


图8B

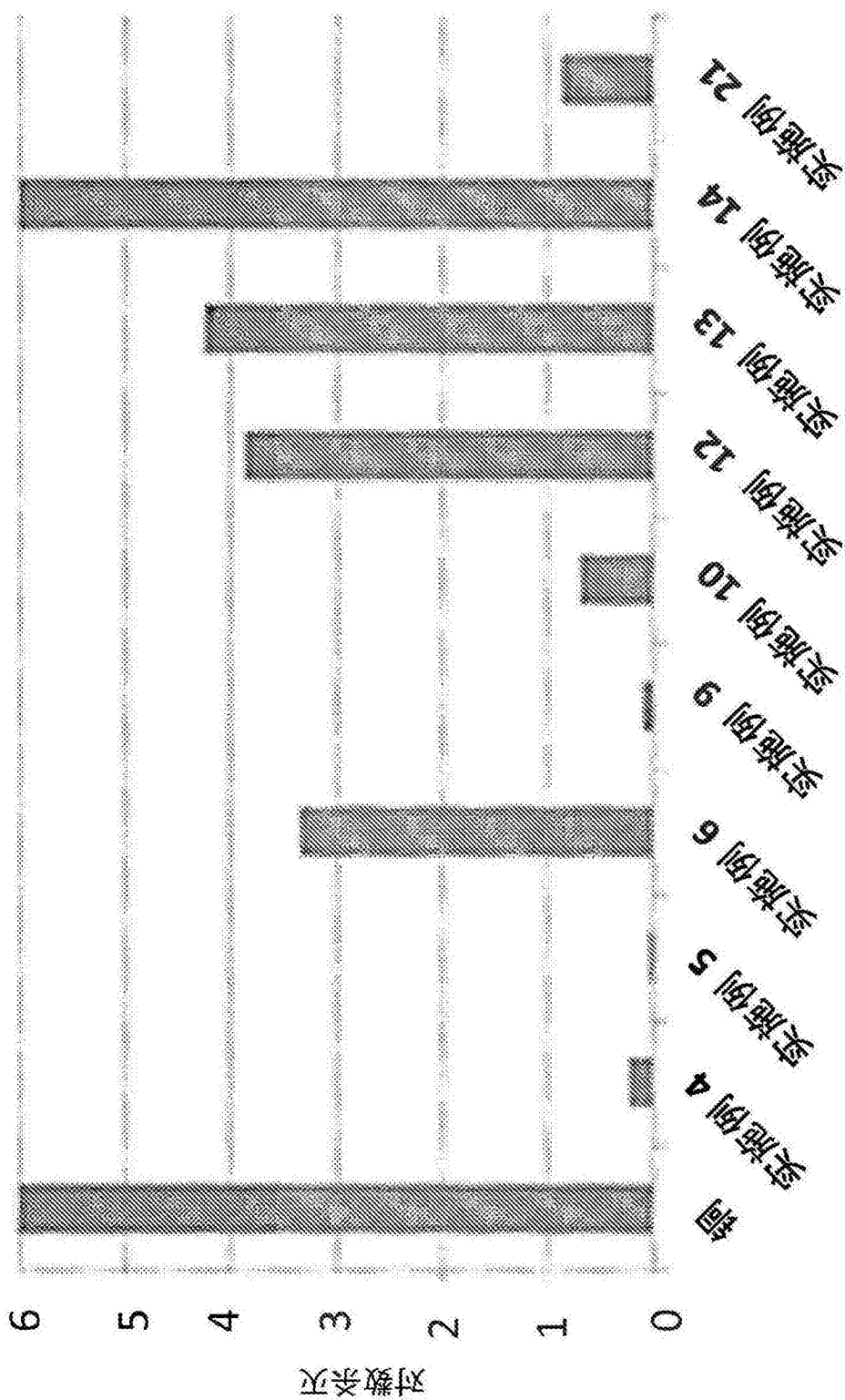


图9

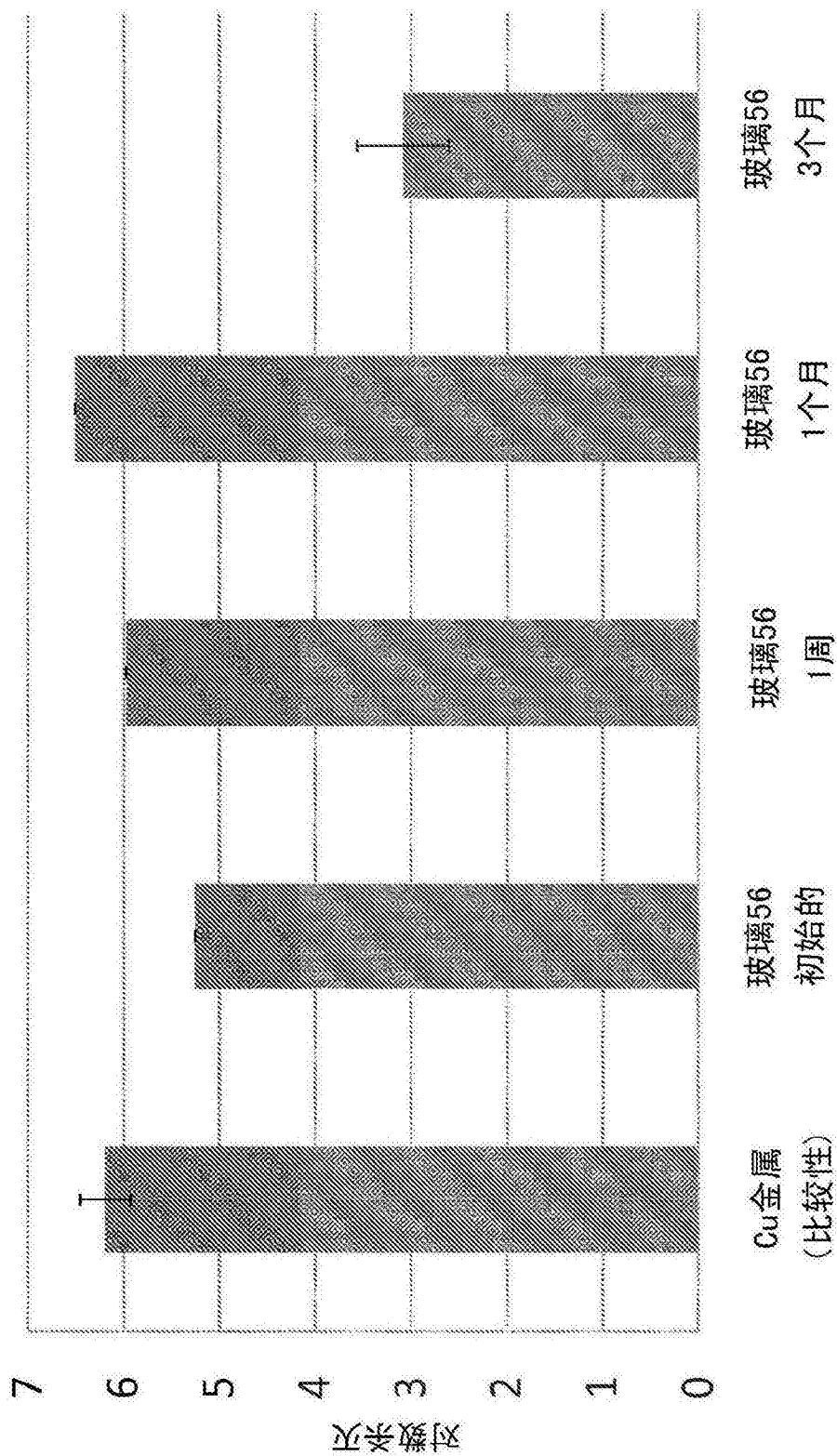


图10

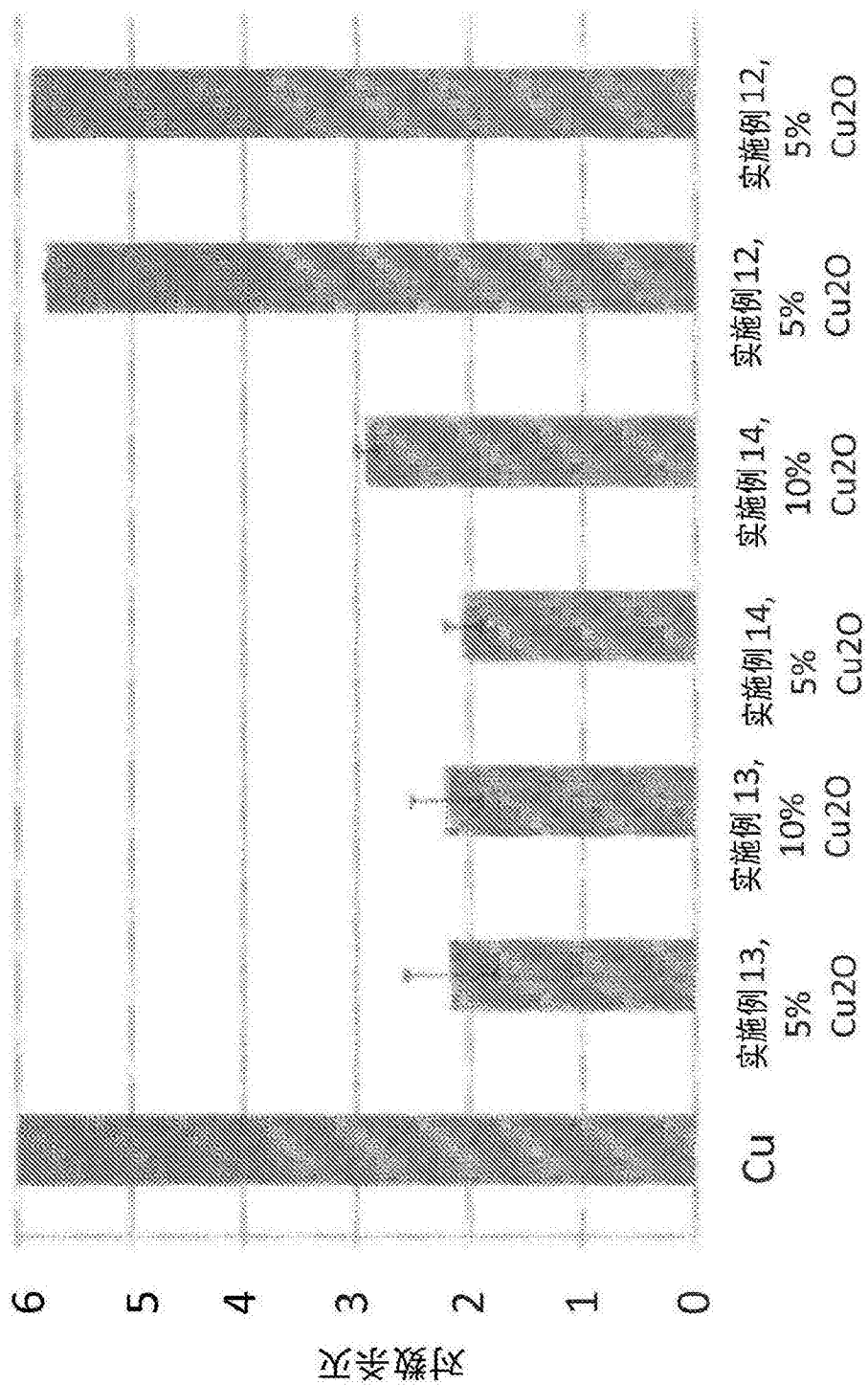


图11

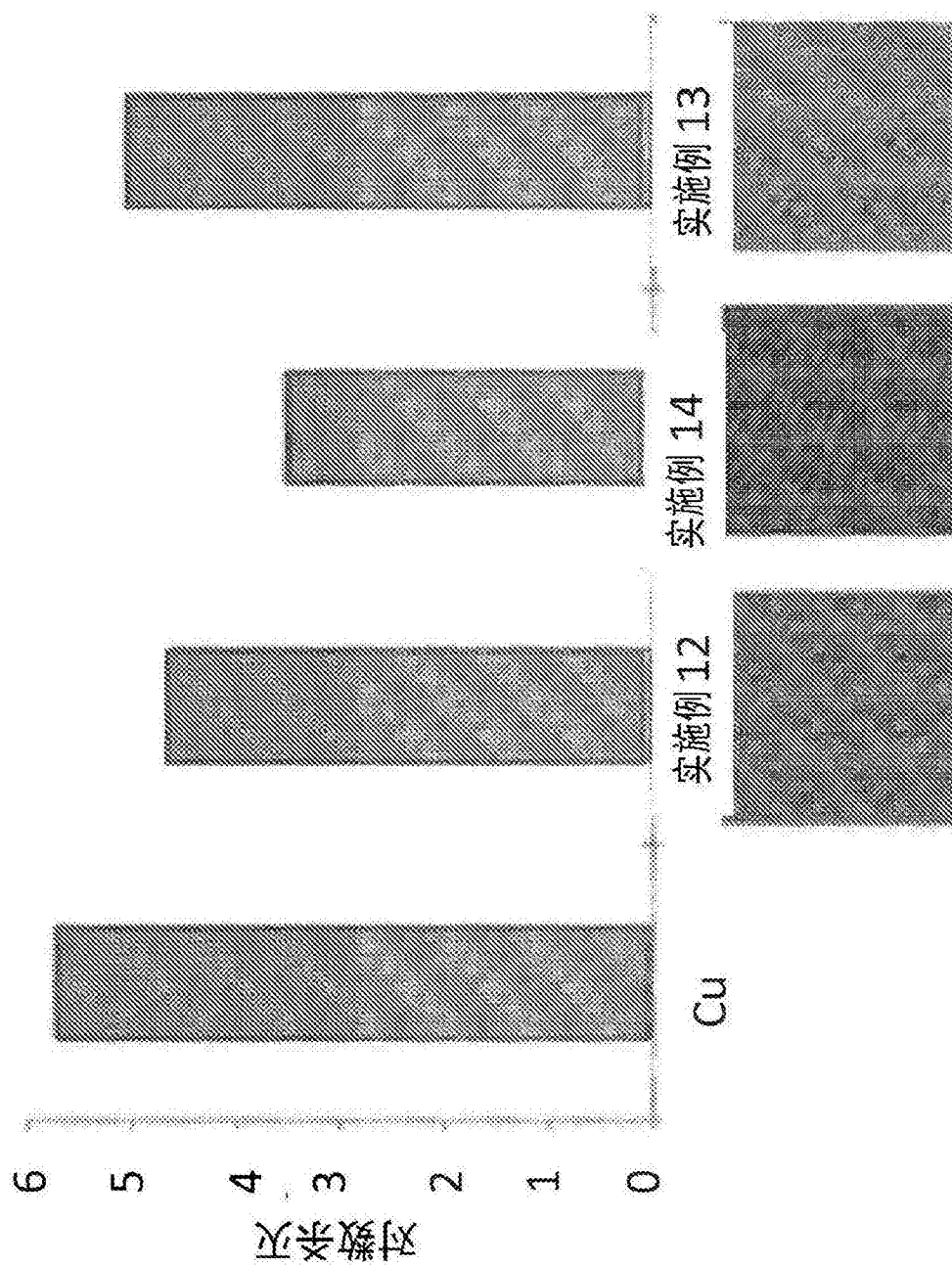


图12

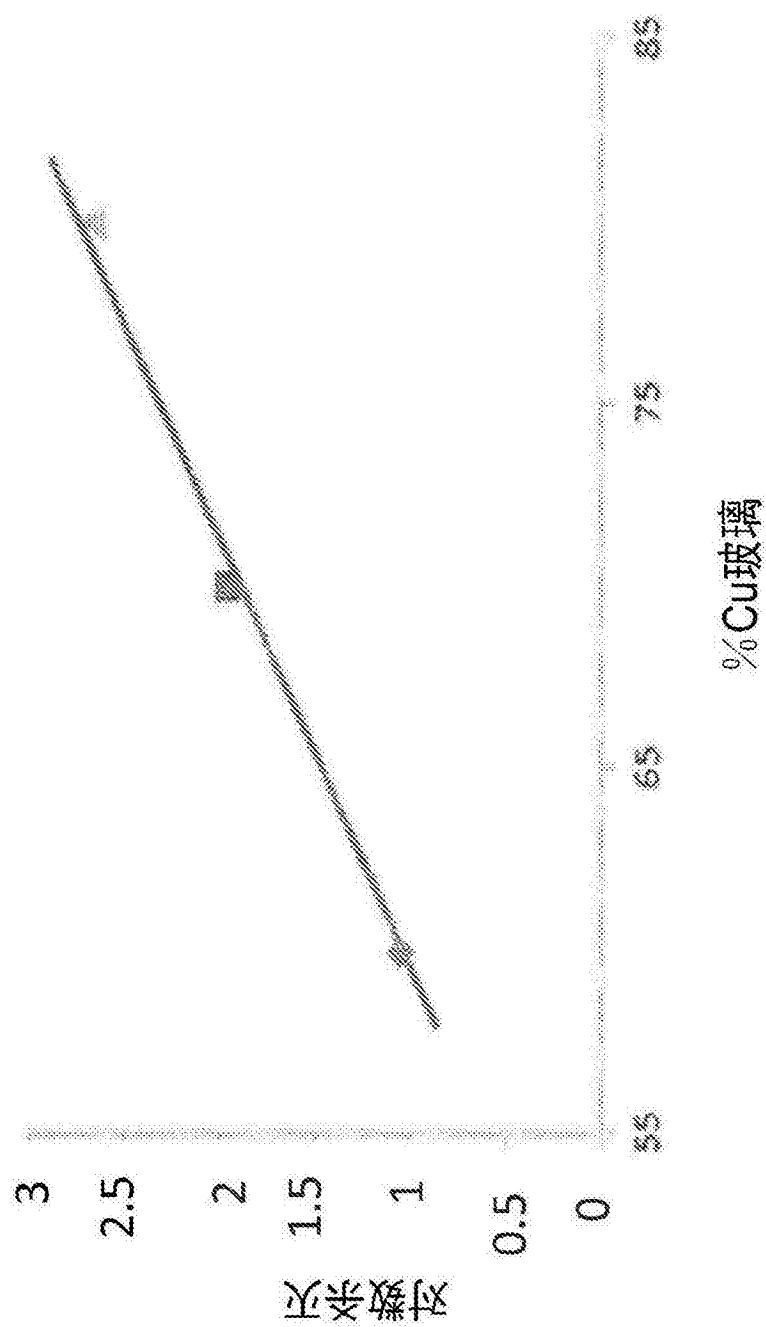


图13

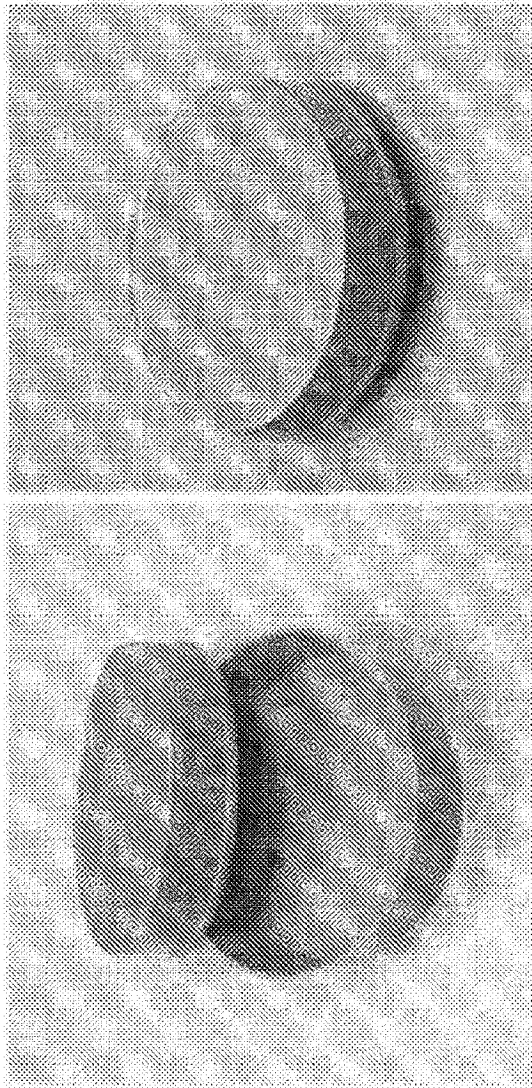


图14

FIG 15

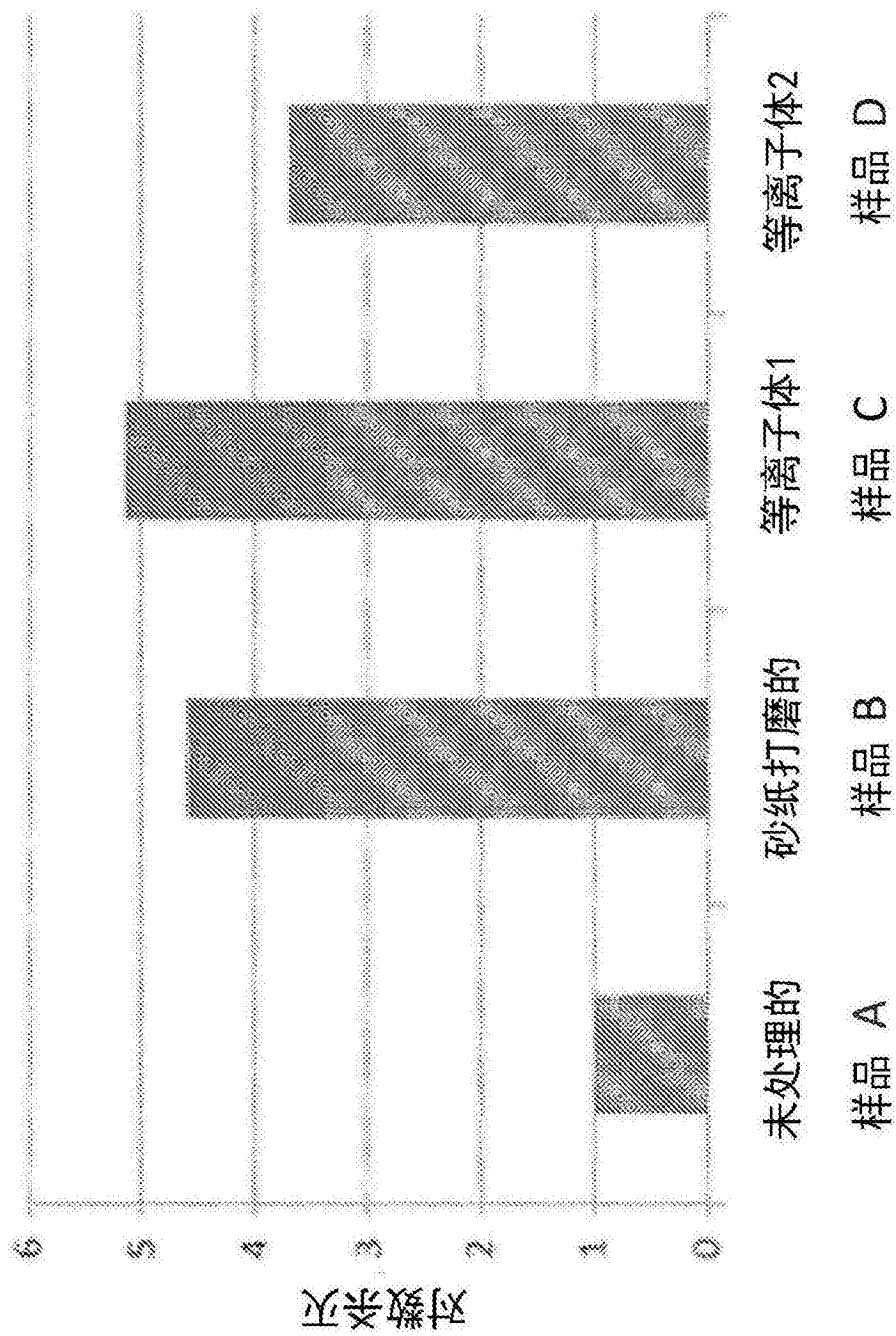


图15