



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103068764 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 06

(21) 申请号 201180038663. 7

C03C 21/00(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 08. 05

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

61/371, 364 2010. 08. 06 US

61/510, 245 2011. 07. 21 US

CN 101102972 A, 2008. 01. 09, 说明书第 3 页第 3 段, 第 4 页第 2 段.

CN 1856453 A, 2006. 11. 01, 全文.

DE 102005039298 A1, 2007. 02. 22, 全文.

EP 1270527 A1, 2003. 01. 02, 权利要求 1-12, 说明书第 35 段.

(85) PCT 国际申请进入国家阶段日
2013. 02. 05

JP 平 11-319042 A, 1999. 11. 24, 全文.

US 2010009154 A1, 2010. 01. 14, 全文.

(86) PCT 国际申请的申请数据
PCT/US2011/046685 2011. 08. 05

US 2010028607 A1, 2010. 02. 04, 全文.

WO 2009070237 A1, 2009. 06. 04, 第 34、36 段.

(87) PCT 国际申请的公布数据
W02012/019067 EN 2012. 02. 09

(73) 专利权人 康宁股份有限公司
地址 美国纽约州

审查员 郭鑫

(72) 发明人 N·F·伯雷利 D·L·莫斯
W·塞纳拉特纳 F·韦里耶 Y·卫

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100

代理人 项丹

(51) Int. Cl.
C03C 17/30(2006. 01)

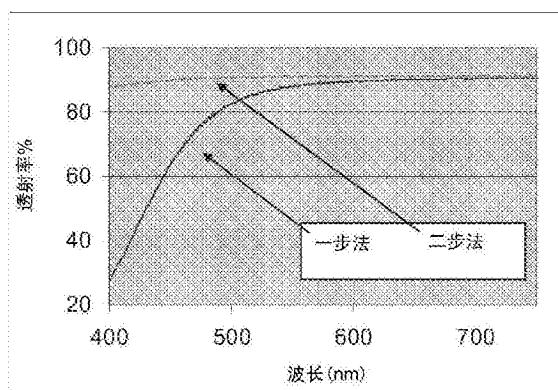
权利要求书4页 说明书18页 附图5页

(54) 发明名称

涂覆的、抗微生物、化学强化玻璃及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及具有抗微生物特性的化学强化玻璃及其制备方法。具体地, 本发明涉及具有抗微生物特性且表面上有低表面能涂层的化学强化玻璃, 该低表面能涂层不会影响玻璃的抗微生物特性。抗微生物性具有大于 0 至 $0.047 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 范围内的 Ag 离子表面浓度。玻璃具有以下具体应用: 抗微生物货架、桌面和医院、实验室以及其他处理微生物的机构的其他应用, 在上述情况下玻璃不能具有颜色。



1. 一种抗微生物化学强化玻璃,其包含:
玻璃制品,所述玻璃制品具有从玻璃表面延伸到玻璃中选定深度的压缩应力层;
抗微生物 Ag^+ 区域,所述抗微生物 Ag^+ 区域是玻璃制品的压缩应力层的一部分;
其特征在于,
玻璃中的压缩应力至少为 250MPa;以及
 Ag^+ 离子的表面浓度在大于 0 至小于或等于 $0.047 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 的范围内。
2. 如权利要求 1 所述的抗微生物化学强化玻璃,其特征在于,该玻璃在其玻璃表面上包含低表面能涂层,所述低表面能涂层具有允许水分子到达玻璃中的 Ag^+ 离子的特性。
3. 如权利要求 1 所述的抗微生物化学强化玻璃,其特征在于,该玻璃能够抑制至少 2 种微生物物种,使得 1 小时内的对数减少大于 1。
4. 如权利要求 1 所述的抗微生物化学强化玻璃,其特征在于,该玻璃在 6 小时之后的抗菌对数减少大于 4。
5. 如权利要求 1 所述的抗微生物化学强化玻璃,其特征在于,该玻璃在 6 小时之后的抗菌对数减少大于 5。
6. 如权利要求 1 所述的抗微生物化学强化玻璃,其特征在于,该玻璃的 Ag^+ 离子表面浓度在 $0.005 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 至 $0.035 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 范围内,并且没有细胞毒性。
7. 如权利要求 1 所述的抗微生物化学强化玻璃,其特征在于,该玻璃的 Ag^+ 离子表面浓度在 $0.01 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 至 $0.035 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 范围内,并且没有细胞毒性。
8. 如权利要求 1 所述的抗微生物化学强化玻璃,其特征在于,该玻璃的 Ag^+ 离子表面浓度在 $0.015 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 至 $0.030 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 范围内,并且没有细胞毒性。
9. 如权利要求 1 所述的抗微生物化学强化玻璃,其特征在于,所述压缩应力至少为 500Mpa。
10. 如权利要求 1 所述的抗微生物化学强化玻璃,其特征在于,所述压缩应力至少为 600Mpa。
11. 如权利要求 2 所述的抗微生物化学强化玻璃,其特征在于,所述低表面能涂层具有末端全氟化部分,选自下组:通式为 $\text{A}_x\text{-Si-B}_{4-x}$ 的硅烷,其中 A 是全氟烷基 R_F -、全氟烷基封端的全氟聚醚、全氟烷基-烷基、氟烯烃硅烷和烯烃硅烷的共聚物、以及氟烷基硅烷和亲水性硅烷的混合物, B 是 Cl、乙酰氧基 $[\text{CH}_3\text{-C(O)-O-}]$ 或者烷氧基, $x = 1$ 或 2;并且所述低表面能涂层的厚度范围为 0.5nm 至 20nm。
12. 如权利要求 11 所述的抗微生物化学强化玻璃,其特征在于,与所述抗微生物化学强化玻璃粘合的低表面能涂层的骨架链长从硅原子到其末端在 1nm 至 20nm 的范围内,所述骨架链选自下组:(a) 碳原子和 (b) 碳原子和氧原子的组合。
13. 如权利要求 2 所述的抗微生物化学强化玻璃,其特征在于,所述的低表面能涂层是化学式 $(\text{R}_\text{F1})_x\text{-Si(OR)}_{4-x}$ 的全氟烷基烷氧基硅烷,其中 $x = 1$ 或 2, R_F1 部分是碳链长度在 1nm 至 10nm 碳原子范围内的全氟烷基基团, OR 是乙酰氧基、 $-\text{OCH}_3$ 或者 OCH_2H_3 。
14. 如权利要求 2 所述的抗微生物化学强化玻璃,其特征在于,所述的低表面能涂层是化学式 $(\text{RO})_z\text{-Si-}[(\text{CH}_2)_3\text{-OCF}_2\text{-CF}_2\text{-}[\text{OCF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2]_n\text{-F}]_z$ 的全氟聚醚烷氧基硅烷,其中 $z = 1$ 或 2, n 是足以使得 $[(\text{CH}_2)_3\text{-OCF}_2\text{-CF}_2\text{-}[\text{OCF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2]_n\text{-F}]$ 的链长在 2nm 至 20nm 范围内的整数, $\text{RO} = \text{CH}_3\text{O-}$ 、 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{O-}$ 或者 $\text{CH}_3\text{C(O)O-}$ 。

15. 如权利要求 2 所述的抗微生物化学强化玻璃,其特征在于,所述的低表面能涂层是化学式 $(\text{RO})_{4-z}-\text{Si}-[(\text{CH}_2)_x-(\text{CF}_2)_y-\text{CF}_3]_z$ 的全氟烷基烷基烷氧基硅烷,其中 $x+y$ 是其总和足以使得 $[(\text{CH}_2)_x-(\text{CF}_2)_y-\text{CF}_3]$ 的长度在 2nm 至 20nm 范围内的整数,前提是 $y \geq x$, z 是 1 或 2, $\text{RO} = \text{CH}_3\text{O}-$ 、 $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{O}-$ 或者 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 。

16. 如权利要求 11 所述的抗微生物化学强化玻璃,其特征在于,所述玻璃上的低表面能涂层的形式为玻璃表面上的涂层域,所述涂层域的厚度在 0.5nm 至 10nm 的范围内,在存在所述涂层域的情况下所述玻璃是具有抗微生物活性的。

17. 如权利要求 11 所述的抗微生物化学强化玻璃,其特征在于,所述低表面能涂层是连续涂层,在玻璃表面上的厚度范围为 0.5nm 至 10nm,并且在存在所述涂层的情况下,玻璃保留功能性的同时具有抗微生物活性。

18. 如权利要求 11 所述的抗微生物化学强化玻璃,其特征在于,所述低表面能涂层的厚度范围为 1nm 至 5nm。

19. 如权利要求 11 所述的抗微生物化学强化玻璃,其特征在于,所述低表面能涂层的厚度范围为 1nm 至 3nm。

20. 如权利要求 1 所述的抗微生物化学强化玻璃,其特征在于,该玻璃选自:钠钙玻璃、碱金属铝硅酸盐玻璃和碱金属铝硼硅酸盐玻璃。

21. 如权利要求 20 所述的抗微生物化学强化玻璃,其特征在于,该玻璃具有选自下组的组成:

(a) 60-70 摩尔% SiO_2 、6-14 摩尔% Al_2O_3 、0-15 摩尔% B_2O_3 、0-15 摩尔% Li_2O 、0-20 摩尔% Na_2O 、0-10 摩尔% K_2O 、0-8 摩尔% MgO 、0-10 摩尔% CaO 、0-5 摩尔% ZrO_2 、0-1 摩尔% SnO_2 、0-1 摩尔% CeO_2 、小于 50ppm As_2O_3 和小于 50ppm Sb_2O_3 , 其中 $12 \text{ 摩尔}\% \leq \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} \leq 20 \text{ 摩尔}\%$, $0 \text{ 摩尔}\% \leq \text{MgO} + \text{CaO} \leq 10 \text{ 摩尔}\%$;

(b) $64 \text{ 摩尔}\% \leq \text{SiO}_2 \leq 68 \text{ 摩尔}\%$ 、 $12 \text{ 摩尔}\% \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 16 \text{ 摩尔}\%$ 、 $8 \text{ 摩尔}\% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 12 \text{ 摩尔}\%$ 、 $0 \text{ 摩尔}\% \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 3 \text{ 摩尔}\%$ 、 $2 \text{ 摩尔}\% \leq \text{K}_2\text{O} \leq 5 \text{ 摩尔}\%$ 、 $4 \text{ 摩尔}\% \leq \text{MgO} \leq 6 \text{ 摩尔}\%$ 、以及 $0 \text{ 摩尔}\% \leq \text{CaO} \leq 5 \text{ 摩尔}\%$, 其中 $66 \text{ 摩尔}\% \leq \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \leq 69 \text{ 摩尔}\%$ 、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} > 10 \text{ 摩尔}\%$ 、 $5 \text{ 摩尔}\% \leq \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} \leq 8 \text{ 摩尔}\%$ 、 $(\text{Na}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3) - \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 2 \text{ 摩尔}\%$ 、 $2 \text{ 摩尔}\% \leq \text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 6 \text{ 摩尔}\%$ 、以及 $4 \text{ 摩尔}\% \leq (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) - \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 10 \text{ 摩尔}\%$;

(c) $61 \text{ 摩尔}\% \leq \text{SiO}_2 \leq 75 \text{ 摩尔}\%$ 、 $9 \text{ 摩尔}\% \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 21 \text{ 摩尔}\%$ 、 $7 \text{ 摩尔}\% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 15 \text{ 摩尔}\%$ 、 $0 \text{ 摩尔}\% \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 12 \text{ 摩尔}\%$ 、 $0 \text{ 摩尔}\% \leq \text{K}_2\text{O} \leq 4 \text{ 摩尔}\%$ 、 $0 \text{ 摩尔}\% \leq \text{MgO} \leq 7 \text{ 摩尔}\%$ 、以及 $0 \text{ 摩尔}\% \leq \text{CaO} \leq \text{摩尔}\%$;

(d) $50 \text{ 摩尔}\% \leq \text{SiO}_2 \leq 70 \text{ 摩尔}\%$ 、 $8 \text{ 摩尔}\% \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 16 \text{ 摩尔}\%$ 、 $9 \text{ 摩尔}\% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 17 \text{ 摩尔}\%$ 、 $2 \text{ 摩尔}\% \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 12 \text{ 摩尔}\%$ 、 $0 \text{ 摩尔}\% \leq \text{K}_2\text{O} \leq 4 \text{ 摩尔}\%$ 、 $0 \text{ 摩尔}\% \leq \text{MgO} \leq 4 \text{ 摩尔}\%$ 、以及 $0 \text{ 摩尔}\% \leq \text{CaO} \leq 0.2 \text{ 摩尔}\%$, 其中碱金属氧化物和碱土金属氧化物是改性剂, 并且

$[(\text{摩尔}\% \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3) \div \Sigma \text{ 摩尔}\% \text{ 改性剂}]$ 的比值 > 1 ; 以及

(e) $\text{SiO}_2 > 50 \text{ 摩尔}\%$ 、 $11 \text{ 摩尔}\% \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 25 \text{ 摩尔}\%$ 、 $7 \text{ 摩尔}\% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 26 \text{ 摩尔}\%$ 、 $0 \text{ 摩尔}\% \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 9 \text{ 摩尔}\%$ 、 $0 \text{ 摩尔}\% \leq \text{K}_2\text{O} \leq 2.5 \text{ 摩尔}\%$ 、 $0 \text{ 摩尔}\% \leq \text{MgO} \leq 8.5 \text{ 摩尔}\%$ 、以及 $0 \text{ 摩尔}\% \leq \text{CaO} \leq 1.52 \text{ 摩尔}\%$ 。

22. 如权利要求 1 所述的抗微生物化学强化玻璃, 其特征在于, 所述抗微生物化学强化玻璃选自: 碱金属铝硅酸盐玻璃和碱金属铝硼硅酸盐玻璃, 玻璃的银离子表面浓度在 $0.01 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 至 $0.035 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 的范围内, 并且玻璃表面无细胞毒性。

23. 如权利要求 1 所述的抗微生物化学强化玻璃, 其特征在于, 所述玻璃在 400nm 至 750nm 波长范围内的透射率至少为 88%, 未校正反射损失。

24. 如权利要求 1 所述的抗微生物化学强化玻璃, 其特征在于, 428nm/650nm 的透射率比至少为 99%。

25. 一种制备抗微生物化学强化玻璃制品的方法, 所述方法包括:

提供具有第一表面和第二表面的玻璃制品, 在所述表面之间具有选定的厚度, 且玻璃中具有碱金属离子;

提供由至少一种碱金属离子构成的第一离子交换浴, 所述至少一种碱金属离子大于所提供的玻璃中的碱金属离子, 以向玻璃内施加大于 250MPa 的压缩应力;

提供第二离子交换浴, 所述第二离子交换浴由 0.005 重量%至 5.0 重量%的硝酸银和余量的所述第一离子交换浴中的至少一种碱金属离子构成;

用第二离子交换浴进行离子交换, 从而使银离子和所述碱金属离子结合到至少一个所述表面中以形成压缩应力大于 250MPa, 并且具有至少一个抗微生物化学强化表面的玻璃制品; 以及

所述玻璃表面中的银离子浓度在大于 0 至小于 $0.047 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 的范围内。

26. 如权利要求 25 所述的方法, 其特征在于, 所述压缩应力大于 500MPa。

27. 如权利要求 25 所述的方法, 其特征在于, 所述第二离子交换浴的离子交换时间小于或等于 30 分钟。

28. 如权利要求 25 所述的方法, 其特征在于, 所述第二离子交换浴的离子交换时间小于或等于 20 分钟。

29. 如权利要求 25 所述的方法, 其特征在于, 所述第二离子交换浴的离子交换时间小于或等于 10 分钟。

30. 如权利要求 25 所述的方法, 其特征在于, 所述提供的玻璃制品选自钠钙玻璃、碱金属铝硅酸盐玻璃和碱金属铝硼硅酸盐玻璃制品。

31. 如权利要求 30 所述的方法, 其特征在于, 所述提供的玻璃选自下组的组成:

(a) 60-70 摩尔% SiO_2 、6-14 摩尔% Al_2O_3 、0-15 摩尔% B_2O_3 、0-20 摩尔% Na_2O 、0-10 摩尔% K_2O 、0-8 摩尔% MgO 、0-10 摩尔% CaO 、0-5 摩尔% ZrO_2 、0-1 摩尔% SnO_2 、0-1 摩尔% CeO_2 、小于 50ppm 的 As_2O_3 和小于 50ppm 的 Sb_2O_3 , 其中 $12 \text{ 摩尔}\% \leq \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} \leq 20 \text{ 摩尔}\%$ 并且 $0 \text{ 摩尔}\% \leq \text{MgO} + \text{CaO} \leq 10 \text{ 摩尔}\%$; 以及

(b) $64 \text{ 摩尔}\% \leq \text{SiO}_2 \leq 68 \text{ 摩尔}\%$ 、 $12 \text{ 摩尔}\% \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 16 \text{ 摩尔}\%$ 、 $8 \text{ 摩尔}\% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 12 \text{ 摩尔}\%$ 、 $0 \text{ 摩尔}\% \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 3 \text{ 摩尔}\%$ 、 $2 \text{ 摩尔}\% \leq \text{K}_2\text{O} \leq 5 \text{ 摩尔}\%$ 、 $4 \text{ 摩尔}\% \leq \text{MgO} \leq 6 \text{ 摩尔}\%$ 、以及 $0 \text{ 摩尔}\% \leq \text{CaO} \leq 5 \text{ 摩尔}\%$, 其中 $66 \text{ 摩尔}\% \leq \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \leq 69 \text{ 摩尔}\%$ 、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} > 10 \text{ 摩尔}\%$ 、 $5 \text{ 摩尔}\% \leq \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} \leq 8 \text{ 摩尔}\%$ 、 $(\text{Na}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3) - \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 2 \text{ 摩尔}\%$ 、 $2 \text{ 摩尔}\% \leq \text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 6 \text{ 摩尔}\%$ 、以及 $4 \text{ 摩尔}\% \leq (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) - \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 10 \text{ 摩尔}\%$;

(c) $61 \text{ 摩尔}\% \leq \text{SiO}_2 \leq 75 \text{ 摩尔}\%$ 、 $9 \text{ 摩尔}\% \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 21 \text{ 摩尔}\%$ 、 $7 \text{ 摩尔}\% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 15$

摩尔%、0 摩尔% $\leq B_2O_3 \leq 12$ 摩尔%、0 摩尔% $\leq K_2O \leq 4$ 摩尔%、0 摩尔% $\leq MgO \leq 7$ 摩尔%、以及 0 摩尔% $\leq CaO \leq$ 摩尔%；

(d) 50 摩尔% $\leq SiO_2 \leq 70$ 摩尔%、8 摩尔% $\leq Na_2O \leq 16$ 摩尔%、9 摩尔% $\leq Al_2O_3 \leq 17$ 摩尔%、2 摩尔% $\leq B_2O_3 \leq 12$ 摩尔%、0 摩尔% $\leq K_2O \leq 4$ 摩尔%、0 摩尔% $\leq MgO \leq 4$ 摩尔%、以及 0 摩尔% $\leq CaO \leq 0.2$ 摩尔%，其中碱金属氧化物和碱土金属氧化物是改性剂，并且

$[(\text{摩尔}\% Al_2O_3 + B_2O_3) \div \Sigma \text{摩尔}\% \text{改性剂}]$ 的比值 >1 ；以及

(e) $SiO_2 > 50$ 摩尔%、11 摩尔% $\leq Na_2O \leq 25$ 摩尔%、7 摩尔% $\leq Al_2O_3 \leq 26$ 摩尔%、0 摩尔% $\leq B_2O_3 \leq 9$ 摩尔%、0 摩尔% $\leq K_2O \leq 2.5$ 摩尔%、0 摩尔% $\leq MgO \leq 8.5$ 摩尔%、以及 0 摩尔% $\leq CaO \leq 1.52$ 摩尔%；

前述组成中不含锂。

32. 如权利要求 25 所述的方法，其特征在于，该方法还包括以下步骤：向所述至少一个抗微生物化学强化玻璃表面施涂低表面能涂层的步骤，所述涂层选自：氟烷基硅烷、全氟聚醚烷氧基硅烷、全氟烷基烷氧基硅烷、氟烷基硅烷-(非氟烷基硅烷)共聚物以及氟烷基硅烷和亲水性硅烷的混合物；以及

使施涂的涂层固化，从而通过涂层与玻璃之间的 Si-O 键使得涂层与玻璃粘结；

其中低表面能涂层的厚度范围是 0.5nm 至 20nm。

33. 如权利要求 32 所述的方法，其特征在于，所述低表面能涂层是化学式 $(R_{F1})_x - Si(OR)_{4-x}$ 的全氟烷基烷氧基硅烷，其中 $x = 1$ 或 2 ， R_{F1} 部分是碳链长度在 1nm 至 10nm 的碳原子范围内的全氟烷基基团，OR 是乙酰氧基、 $-OCH_3$ 或者 OCH_2H_3 。

34. 如权利要求 32 所述的方法，其特征在于，所述的低表面能涂层是化学式 $[CF_3 - (CF_2CF_2O)_a]_x - Si(OR)_{4-x}$ 的全氟聚醚烷氧基硅烷，其中 a 的范围是 5-10， $x = 1$ 或 1 ，OR 是乙酰氧基、 $-OCH_3$ 或 OCH_2H_3 ，其中全氟醚从硅原子到其最大长度端的总链长范围是 1nm 至 10nm。

35. 如权利要求 32 所述的方法，其特征在于，所述的低表面能涂层是化学式 $[R_{F2} - (CH_2)_b]_x - Si(OR)_{4-x}$ 的全氟烷基烷基烷氧基硅烷，其中 R_{F2} 是碳链长度范围为 10-16 个碳原子的全氟烷基基团， b 的范围为 14-20， $x = 2$ 或 3 ，OR 是乙酰氧基、 $-OCH_3$ 或者 OCH_2H_3 。

36. 如权利要求 32 所述的方法，其特征在于，所述施涂低表面能涂层表示施涂所述涂层，以在玻璃表面上形成涂层域和无涂层的域。

37. 如权利要求 32 所述的方法，其特征在于，所述施涂低表面能涂层表示在玻璃表面上均匀施涂所述涂层，施涂的涂层厚度范围是 0.5nm 至 10nm。

38. 如权利要求 32 所述的抗微生物化学强化玻璃，其特征在于，所述涂层的厚度范围为 1nm 至 3nm。

涂覆的、抗微生物、化学强化玻璃及其制备方法

[0001] 优先权

[0002] 本申请根据 35U. S. C. § 119 要求 2011 年 8 月 6 日提交的题为“功能涂覆的、抗菌、化学强化玻璃及其制备方法”的美国临时申请系列第 61/371, 364 号, 以及 2011 年 7 月 21 日提交的题为“功能涂覆的、抗微生物、化学强化玻璃及其制备方法”的美国临时申请第 61/510, 245 号的优先权, 其全文参考结合入本文中并且作为本文的依据。

技术领域

[0003] 本发明涉及具有抗微生物特性的化学强化玻璃及其制备方法。具体地, 本发明涉及具有抗微生物特性和不会影响玻璃抗微生物特性的功能涂层的无色透明化学强化玻璃。

[0004] 背景

[0005] 几个世纪以来, 就已知金属银的“健康特性”(即, 防腐、抗菌、抗病毒、抗微生物作用), 甚至在细菌、病毒和微生物的概念通常存在之前。在古代(科斯岛的希波克拉底和盖伦的帕加马, 这两人都是医生)直至中世纪, 银容器用于照顾那些生病或者受伤的人。例如, E. Bradford 在“大围城 [马耳他, 1565] (The Great Siege [Malta, 1565])” (纽约, 哈考特布雷斯世界有限公司, 1961, 第 190-191 页 (New York, Harcourt, Brace&World Inc., 1961, pp. 190-191)) 中描述圣约翰(医师)骑士团在马耳他的做法:

[0006] “虽然他们的手术简单, 他们在很多方面也无知, 但是他们至少也了解基本的卫生要求。在正常条件的医院中, 无论骑士还是指挥官, 贫穷还是富有, 都用银盘服侍以增加“医院的礼节和疾病的清洁”, 甚至是在围攻时也尝试恰当地照顾病患。[援引自 Francisco Balbi de Correggio “La verdadera relación de todo lo que el año de MDLXV ha sucedido en la Isla de Malta” (巴塞罗那, 1568)。

[0007] 之后发现杀菌剂实际上不是金属银, 而是金属银块表面上的银离子。因此使用银容器的杀菌作用应归结于银离子从银块转移到消耗的食物和水中的作用。得知银离子才是真正的“杀菌剂”之后, 数十年来某些易溶于水的银盐溶液(例如, 硝酸银)被用作杀菌剂和抗菌剂。直到 20 世纪 80 年代, 一直为新生儿的眼睛滴入稀硝酸银滴眼液以防止新生儿结膜炎, 该疾病会导致新生儿出生之后的失明。(已经普遍停止了这种做法, 而是使用红霉素软膏。)

[0008] 近年来, 专利和技术文献中描述使用金属银颗粒和银盐作为向各种材料, 例如纱线、织品、玻璃以及其他材料提供抗菌特性的方式。Yahoo Lv 等(用于先进技术的聚合物 (Polymers for Advanced Technologies) 第 19 期 (1008), 第 1455-1460 页)显示由于细菌细胞与银纳米颗粒的紧密附着导致涂覆在载玻片上的银(Ag^0)纳米颗粒具有抗菌/抗病毒特性。银(0)颗粒的活性原理是由于在含细菌的水性基质中产生了银离子。Di Nunzio 等在 W02006/058906 中描述了假肢装置或植入物, 其至少具有由含可与银离子进行离子交换的玻璃、玻璃陶瓷或者陶瓷材料制造表面层或部件(即假肢装置或植入物的元件), 并使得该装置进行“含银离子水溶液的离子交换过程”(摘自摘要)。Di Nunzio 等在欧洲陶瓷学会期刊 (J. European Ceramic Society) 第 24 期 (2004), 第 2935-2942 页中讨论表面含银的

生物活性玻璃,所述生物活性玻璃通过稀硝酸盐溶体的离子交换产生。Verne 等在材料科学期刊(J. Material Science);材料药学(Materials Medicine)第20期(2009),第733-740页中显示了W02006/058906中所述的生物相容性玻璃的表面掺杂的测试结果。美国专利第7,232,777号描述了具有抗微生物银颗粒精整的纱线和织品。

[0009] 银离子不具有单一的行动模式。在微生物中它们与宽范围的分子过程相互作用,导致从抑制生长和失去传染性到细胞死亡(细胞毒性)的宽范围作用。机制取决于存在的银离子浓度以及微生物物质对银离子的敏感度。接触时间、温度、pH 以及是否存在自由水都会对抗微生物活性的速率和程度产生影响。但是光谱活性非常宽,抗性的发展较慢,特别是在临床情况下。已知银离子对于约 650 种细菌具有有效作用。

[0010] 当代社会“触摸屏”的流行产生了许多会藏纳微生物、细菌和病毒的表面,而这些微生物可以在人群之间传播。本发明涉及玻璃表面,涉及对玻璃,例如用在许多现代装置如ATM机、触摸屏电脑、手机、电子书阅读器和类似装置上的覆盖玻璃应用银离子的抗微生物特性。

发明内容

[0011] 本发明涉及使化学强化玻璃具有抗微生物特性及其制备方法。在一个实施方式中,本发明涉及具有抗微生物特性和功能涂层的无色透明化学强化玻璃,所述玻璃上的功能涂层不会影响玻璃性质。所述功能涂层用于使表面具有易可清洁性,通常是疏水性涂层。产生具有抗微生物特性和其上具有功能涂层的化学强化玻璃的任务并不容易实现,原因在于覆盖玻璃在结合抗微生物特性的同时还有许多其他必须要维持的所需特性。还应理解银离子与细菌之间的相互作用受到玻璃表面的限制,所以浓度的相关特性需要用每单位面积来表达。在离开表面例如 >5nm 的一些内点的体积浓度几乎没有重要影响,因为 Ag^+ 在室温下的迁移率可以忽略不计。

[0012] 本发明的另一个实施方式涉及玻璃表面上具有银离子(Ag^+)的化学强化玻璃的制备方法。已经提出采用一步法进行制备,该方法中的离子交换浴含有银化合物和离子交换碱金属化合物(其离子大于要交换的制品中的碱金属离子),并使用所述交换浴在一个步骤中使得 Ag^+ 离子和较大离子进入玻璃中,形成具有压缩应力的化学强化含银玻璃。例如,除了银离子之外,交换进入到玻璃中的碱金属离子是钾离子(K^+)。现有技术和我们的实验显示离子交换温度通常在 300-500° C,离子交换时间 >3 小时的含硝酸钾,且硝酸银的含量在 0.01% 至 5 重量 % 范围内的一步法离子交换浴具有以下明显缺点。最明显的缺点是为了增强“杀灭”细菌和其他微生物的速率,表面上的 Ag^+ 离子浓度必须足够高,而这不能通过使用一步法加工实现;此外,当使用一步法时作为结果产生了明显的颜色。该颜色使得玻璃通过改变显示而不适用于电子设备中,例如使其不太清楚或者改变颜色。

[0013] 本发明揭示了二步法,避免了一步法的缺点。二步法使用含有离子交换碱金属化合物的第一离子交换浴,其离子大于要交换的制品中的碱金属离子(化学强化的标准强化方法),之后通过使用含银的第二离子交换浴进行离子交换,所述第二含银离子交换浴所用的时间远短于第一浴的时间。第二离子交换浴含有高浓度的银离子和离子交换碱金属化合物(其离子大于要交换的制品中的碱金属离子),第二浴中银离子的浓度高于一步法中所用的含银浴中的银离子浓度。在第一步骤中,以时间大于 3 小时、温度范围 300-500° C 的一

般方式使较大碱金属离子交换进入玻璃形成具有压缩应力的玻璃制品；例如在 420° C 离子交换 5-6 小时。在第二步骤中，较高浓度的银离子交换进入玻璃表面并取代玻璃中的碱金属离子，进入的深度足够浅，压缩应力不会有明显损失。在二步法的一个实施方式中，在第一和第二离子交换浴中可以使用相同的碱金属化合物。在二步法的某些实施方式中，离子交换浴中所用的银化合物和碱金属化合物都由硝酸盐组成。此外，通常用钾离子对玻璃中的钠和锂碱金属离子进行离子交换。

[0014] 通常，二步法包括：提供含可离子交换碱金属离子的玻璃制品，提供含离子交换碱金属化合物的第一离子交换浴，所述离子交换碱金属化合物的离子大于制品中的碱金属离子，并且作为第一步骤，使玻璃中的碱金属离子与离子交换浴中的碱金属离子进行离子交换。作为第二步骤，所述方法还包括提供第二离子交换浴，其含有的硝酸银的量在 1-10 重量 % 的范围内，浴的余下部分是碱金属离子的硝酸盐，该碱金属离子的硝酸盐的离子大于，或至少等于第一离子交换浴的碱金属离子的尺寸。在一个实施方式中，接触第二浴的持续时间，即使用第二浴进行离子交换的时间小于 30 分钟，从而形成小于 20 μm 的浅交换深度。在另一个实施方式中，离子交换时间大于 0 小于或等于 20 分钟。在另一个实施方式中，离子交换时间大于 0 小于或等于 10 分钟。在所有的实施方式中，使用上述选定的离子交换时间在 370° C 至 450° C 的温度范围内进行离子交换。在一个实施方式中，使用上述选定的离子交换时间在 400° C 至 440° C 的温度范围内进行离子交换。二步法的明显优点在于，因为仅仅 Ag^+ 的表面浓度对于抗微生物作用有重要的，由于在电子装置使用温度下（该温度通常在低于 0° C 至大于或等于 45° C 的范围内）银离子无法在玻璃中移动或者迁移，所以通过一步法实现的使得银渗透进入较深的深度对于抗微生物或者抗菌作用没有意义。从而二步法实现了在玻璃表面得到明显较高的 Ag^+ 离子浓度，获得相称的“杀灭”时间的下降（时间下降了 3 个数量级），同时不会产生任何不合乎希望的黄色，从而实现如图 1 所示的所需的透射率特性。

[0015] 图 1 比较了使用二步法进行 20 分钟离子交换的抗微生物玻璃与通过一步法使用相同离子交换浴进行 5 小时离子交换制备的抗微生物玻璃在 400-750nm 范围内的透射率。二步法玻璃的透射率在整个范围内大于 88%（未对反射损失进行校正），而通过一步法制备的玻璃在 400nm 至约 560nm 范围内的透射率小于 88%，仅在约 560nm 至 750nm 范围内大于或等于 88%。

[0016] 如上所述，二步法通过将第二步骤限制到非常短的时间（<30 分钟），可以在表面产生高浓度的 Ag^+ ，而不赋予任何颜色。实际上，因为相比于一步法的较长 IOX 时间（通常为 4-6 小时），二步法的 IOX 时间较短，所以表面的银离子浓度较高。可以使用 XPS（X-射线光致发光光谱）测定玻璃的最初 5nm 的 Ag 离子的体积浓度。表 1 和表 2 显示玻璃最初 5nm 的 Ag 离子浓度的 XPS 结果。

[0017] 表 1：一步法离子交换

[0018]

样品编号	Ag 浓度, 原子%
1	1.85
2	1.55
3	1.86
4	1.94
平均	1.80
95%不确定性	0.28
所有样品使用一步法, 5 重量% AgNO ₃ /95 重量% KNO ₃ 浴在 420°C 进行 5.5 小时的离子交换	

[0019] 表 2 : 二步法离子交换

[0020]

样品编号	Ag 浓度, 原子%
1	2.68
2	1.97
3	2.22
4	3.22
平均值	2.52
95%不确定性	0.90
所有样品使用二步法, 5 重量% AgNO ₃ /95 重量% KNO ₃ 浴在 420°C 进行 20 分钟的离子交换	

[0021] 对比表 1 和表 2 表明:通过二步法,第二浴的 10X 时间为 20 分钟制备的玻璃在最初 5nm 中的 Ag 离子浓度相对于通过一步法,单次浴处理制备的玻璃在最初 5nm 中的 Ag 离子浓度增加了 40%,两者都使用 5%AgNO₃/95%KNO₃浴。

[0022] 本发明的另一个方面是能够制备具有抗微生物表面的玻璃,所述抗微生物表面是易清洁的,且不会造成抗微生物活性的损失。向含银化学强化抗微生物玻璃施涂“低表面能”涂层,使玻璃表面具有易清洁特性。所述低表面能涂层是疏水性涂层,有助于表面的易清洁性。在一个实施方式中,低表面能涂层的厚度在 0.5-20nm 的范围内。在另一个实施方式中,低表面能涂层是连续涂层,厚度在 0.5nm 至 10nm 的范围内。在另一个实施方式中,膜是连续的,厚度范围是 0.5nm 至 5nm。在另一个实施方式中,厚度在 1nm 至 5nm 的范围内。在另一个实施方式中,膜是连续的,厚度范围是 1nm 至 5nm。在另一个实施方式中,低表面能涂层可以在表面上形成图案或域,包括但不限于“海岛型”,其中玻璃的含银、化学强化表面是海,低表面能涂层形成岛。换言之,低表面能涂层是不连续的,没有覆盖玻璃表面的每个部分,但是覆盖了表面的足够部分,从而涂层对于抗微生物用途和促进易清洁性用途的

目的是有效的。此类不连续涂层的厚度还可以在 0.5nm 至 20nm 的范围内变化。在一个实施方式中,不连续涂层的厚度在 0.5-10nm 范围内。在另一个实施方式中,不连续涂层的厚度在 1nm 至 5nm 范围内。在另一个实施方式中,涂层可以是连续“峰谷”(“PV”)涂层,其中涂层“峰”比涂层“谷”厚。例如,在 0.5nm 至 20nm 的范围内,“峰”中的涂层可以在 15nm 至 20nm 的范围内,而“谷”区域中的涂层可以在例如 1nm 至 5nm 的范围内。根据 IOX 浴中的银浓度、浴温度以及银离子进入到玻璃中的离子交换的进行时间,Ag⁺离子的选定的沉积深度会发生变化。

[0023] 在一个实施方式中,本文所述的具有抗微生物活性并且表面 Ag 离子浓度大于 0 到 0.05 $\mu\text{gAg}/\text{cm}^2$ 的玻璃表面不是细胞毒性的。在另一个实施方式中,非细胞毒性玻璃的表面 Ag 离子浓度在 0.005 $\mu\text{gAg}/\text{cm}^2$ 至 0.047 $\mu\text{gAg}/\text{cm}^2$ 的范围内。在另一个实施方式中,非细胞毒性玻璃的表面 Ag 离子浓度在 0.005 $\mu\text{gAg}/\text{cm}^2$ 至 0.035 $\mu\text{gAg}/\text{cm}^2$ 的范围内。在另一个实施方式中,非细胞毒性玻璃的表面浓度在 0.01 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 至 0.030 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 的范围内。在另一个实施方式中,非细胞毒性玻璃的表面浓度在 0.015 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 至 0.03 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 的范围内。

[0024] 附图简要说明

[0025] 图 1 是将二步法中(100 重量 %KNO₃, 420° C, 5.5 小时,之后 KNO₃中 5 重量 %AgNO₃, 95 重量 %KNO₃, 20 分钟, 420° C)使得 Ag 离子结合入玻璃中的结果与一步法中(KNO₃中 5 重量 %的 AgNO₃, 5.5 小时, 420° C)使得 Ag 离子结合入玻璃中的结果进行比较的光透射率图(未校正反射损失)。

[0026] 图 2 是涂覆有低表面能涂层的化学强化含银离子抗微生物玻璃的表面 SEM 显微图,该显微图显示玻璃表面上作为不同尺寸点的涂层材料域。

[0027] 图 3 是用于评价表面具有疏水性涂层的含银玻璃的抗微生物特性的改进 JISZ2801:2000 方法的示意图。

[0028] 图 4 是 EMP 结果图,显示了以 Ag₂O 计算的实际银离子浓度与通过二步法在第二浴中使用不同浓度的 AgNO₃制备的玻璃样品的深度的关系。

[0029] 图 5 是 EPM 结果图,显示从玻璃中心到玻璃表面发生的 Ag 离子浓度的下降。

[0030] 图 6A 是 Ag 离子表面浓度(单位为离子数 / $\text{cm}^2 \times 10^{14}$)与重量 %Ag₂O 的关系图。

[0031] 图 6B 是 Ag 表面浓度(单位为 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$)与重量 %Ag₂O 的关系图。

[0032] 图 7 比较了通过使用含 0.15 重量 %Ag 的第二 IOX 浴的二步法制备的含银离子玻璃的抗微生物活性随时间的对数减少。

[0033] 图 8 是“杀灭”细菌时间与表面 Ag 离子浓度的关系图。

具体实施方式

[0034] 本文所用术语“抗微生物”指的是试剂或材料或者含试剂或材料的表面,它们能够杀灭或者抑制来自至少两族细菌、病毒和真菌的微生物的生长。本文所用的术语并不表示它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。所有玻璃组合物中适合离子交换的组分都以氧化物的重量百分数(重量 %)来表示,除非另有说明。抗微生物银的表面浓度单位是 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$,指的是玻璃表面处的浓度。同样地,本文所用术语“二步法”不仅包括本文所述的玻璃组合物,还包括任意来源的适合通过离子交换进行化学强化使玻璃具有压缩应力的任意玻璃组合物,或者出于

其他目的经过化学强化任意玻璃,该方法用于根据二步法的第二步骤制备抗微生物玻璃。

[0035] 本文所用术语“对数减少”或者“LR”表示 $\text{Log}(C_a/C_0)$, 其中 C_a 是含银离子抗微生物表面的菌落形成单位(CFU)数量, C_0 是不含银离子对照玻璃表面的菌落形成单位(CFU)数量。即,

[0036] $\text{LR} = -\text{Log}(C_a/C_0)$,

[0037] 例如,对数减少等于 4 表示杀灭了 99.9% 的细菌或病毒,对数减少等于 6 表示杀灭了 99.999% 的细菌或病毒。

[0038] 本文所用术语“低表面能涂层”是疏水性涂层,包括但不限于:

[0039] (a) $(\text{RO})_{4z} - \text{Si} - [(\text{CH}_2)_3 - \text{OCF}_2 - \text{CF}_2 - [\text{OCF}_2 - \text{CF}_2 - \text{CF}_2]_n - \text{F}]_z$, 其中 $z=1$ 或 2 , n 是足以使得 $[(\text{CH}_2)_3 - \text{OCF}_2 - \text{CF}_2 - [\text{OCF}_2 - \text{CF}_2 - \text{CF}_2]_n - \text{F}]$ 的长度在 nm 至 20nm 范围内的整数, $\text{RO} = \text{CH}_3\text{O} -$ 、 $\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{O} -$ 或者 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O} -$, 以及

[0040] (b) $(\text{RO})_{4z} - \text{Si} - [(\text{CH}_2)_x - (\text{CF}_2)_y - \text{CF}_3]_z$, 其中 $x+y$ 是其总和足以使得 $[(\text{CH}_2)_x - (\text{CF}_2)_y - \text{CF}_3]$ 的长度在 1nm 至 20nm 范围内的整数(前提是 $y \geq x$), z 是 1 或 2 , $\text{RO} = \text{CH}_3\text{O} -$ 、 $\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{O} -$ 或者 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O} -$ 。

[0041] 可以使用碳和氧的共价半径(分别为 0.077nm 和 0.073nm)来确定上面两个化学式中 n 、 x 和 y 的值。涂层在 Si 原子和 CF_3 之类的终端碳氟基团之间具有足够长的间隔子,例如多个 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $(\text{CH}_2$ 和 / 或 $\text{CF}_2)_n$ 部分或其组合,从而水可以与玻璃的玻璃表面接触并将银离子从玻璃传输到微生物。在一个实施方式中,间隔子或者从硅原子到链的终端部分如 CF_3 的骨架链的总长在 $1-20\text{nm}$ 范围内。在另一个实施方式中,总长在 $2-10\text{nm}$ 范围内。在另一个实施方式中,总长在 $1-10\text{nm}$ 范围内。硅烷涂层材料通过 2 个或 3 个 $\text{Si}-\text{O}$ 键附着到含银玻璃表面。

[0042] 本文所述方法可用于制造任意厚度的抗微生物玻璃样品。例如,在一个实施方式中,用作电子装置的触摸屏或者触摸屏覆盖玻璃,包括但不限于,手机、电脑(包括笔记本电脑和平版)以及 ATM 的玻璃的厚度通常在 0.2mm 至 3mm 的范围内。在一个实施方式中,玻璃的厚度在 0.2mm 至 2.0mm 的范围内。在另一个实施方式中,玻璃的厚度在 0.3mm 至 0.7mm 的范围内。本文所述并用于测试的示例性玻璃样品的厚度为 0.5mm ,除非另有说明。其他用途包括用作桌面或顶盖、冰箱货架或仓储货架或者例如实验室、医院以及其他需要抗微生物特性机构的货架盖。应注意根据使用目的玻璃可以更厚。例如,对于医院工作台或者工作台盖,可能希望玻璃的厚度大于 3mm 。

[0043] 根据本发明可以使用能够进行离子交换的任意玻璃组合物。此类玻璃组合物通常含有能够被 K 、 Rb 和 Cs 离子之类的较大碱金属离子和银离子交换的较小碱金属离子,通常为 Na 和 Li 离子。此外,任意来源的适合通过离子交换进行化学强化使玻璃具有压缩应力的任意玻璃组合物,或者出于其他目的经过化学强化的任意玻璃组合物,可用于根据本文所述二步法的第二步骤制备抗微生物玻璃。

[0044] 可用于实施本发明的玻璃组合物包括但不限于,钠钙玻璃、碱金属铝硅酸盐玻璃和碱金属铝硼硅酸盐玻璃。共同受让的美国专利申请公开第 2010/0035038 号、第 2010/0028607 号、第 2010/0009154 号、第 2009/0220761 号以及第 2009/0142568 号揭示了可以使用的玻璃的例子,其通过引用结合如本文。适合用含银离子的离子交换浴进行离子交换的示例性碱金属铝硅酸盐玻璃组合物,特别是基底玻璃组合物包括:

[0045] (a) 60-70 摩尔 % SiO_2 、6-14 摩尔 % Al_2O_3 、0-15 摩尔 % B_2O_3 、0-20 摩尔 % Na_2O 、0-10 摩尔 % K_2O 、0-8 摩尔 % MgO 、0-10 摩尔 % CaO 、0-5 摩尔 % ZrO_2 、0-1 摩尔 % SnO_2 、0-1 摩尔 % CeO_2 、小于 50ppm 的 As_2O_3 和小于 50ppm 的 Sb_2O_3 ，其中 12 摩尔 % $\leq \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} \leq 20$ 摩尔 % 并且 0 摩尔 % $\leq \text{MgO} + \text{CaO} \leq 10$ 摩尔 %；

[0046] (b) 64 摩尔 % $\leq \text{SiO}_2 \leq 68$ 摩尔 %、12 摩尔 % $\leq \text{Na}_2\text{O} \leq 16$ 摩尔 %、8 摩尔 % $\leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 12$ 摩尔 %、0 摩尔 % $\leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 3$ 摩尔 %、2 摩尔 % $\leq \text{K}_2\text{O} \leq 5$ 摩尔 %、4 摩尔 % $\leq \text{MgO} \leq 6$ 摩尔 %、以及 0 摩尔 % $\leq \text{CaO} \leq 5$ 摩尔 %，其中 66 摩尔 % $\leq \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \leq 69$ 摩尔 %、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} > 10$ 摩尔 %、5 摩尔 % $\leq \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} \leq 8$ 摩尔 %、 $(\text{Na}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3) - \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 2$ 摩尔 %、2 摩尔 % $\leq \text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 6$ 摩尔 %、以及 4 摩尔 % $\leq (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) - \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 10$ 摩尔 %；

[0047] (c) 61 摩尔 % $\leq \text{SiO}_2 \leq 75$ 摩尔 %、9 摩尔 % $\leq \text{Na}_2\text{O} \leq 21$ 摩尔 %、7 摩尔 % $\leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 15$ 摩尔 %、0 摩尔 % $\leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 12$ 摩尔 %、0 摩尔 % $\leq \text{K}_2\text{O} \leq 4$ 摩尔 %、0 摩尔 % $\leq \text{MgO} \leq 7$ 摩尔 %、以及 0 摩尔 % $\leq \text{CaO} \leq$ 摩尔 %；

[0048] (d) 50 摩尔 % $\leq \text{SiO}_2 \leq 70$ 摩尔 %、8 摩尔 % $\leq \text{Na}_2\text{O} \leq 16$ 摩尔 %、9 摩尔 % $\leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 17$ 摩尔 %、2 摩尔 % $\leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 12$ 摩尔 %、0 摩尔 % $\leq \text{K}_2\text{O} \leq 4$ 摩尔 %、0 摩尔 % $\leq \text{MgO} \leq 4$ 摩尔 %、以及 0 摩尔 % $\leq \text{CaO} \leq 0.2$ 摩尔 %，其中碱金属氧化物和碱土金属氧化物是改性剂， $[(\text{摩尔 \%Al}_2\text{O}_3 + \text{摩尔 \%B}_2\text{O}_3) \div \Sigma \text{摩尔 \%改性剂}]$ 的比值大于 1，即：

[0049] $[(\text{摩尔 \%Al}_2\text{O}_3 + \text{摩尔 \%B}_2\text{O}_3) \div \Sigma \text{摩尔 \%改性剂}] > 1$ ；以及

[0050] (e) $\text{SiO}_2 > 50$ 摩尔 %、11 摩尔 % $\leq \text{Na}_2\text{O} \leq 25$ 摩尔 %、7 摩尔 % $\leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 26$ 摩尔 %、0 摩尔 % $\leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 9$ 摩尔 %、0 摩尔 % $\leq \text{K}_2\text{O} \leq 2.5$ 摩尔 %、0 摩尔 % $\leq \text{MgO} \leq 8.5$ 摩尔 %、以及 0 摩尔 % $\leq \text{CaO} \leq 1.52$ 摩尔 %。

[0051] 所述碱金属铝硅酸盐玻璃和碱金属铝硼硅酸盐玻璃基本不含锂，表示任何存在的锂都是污染物，而在其他实施方式中，碱金属铝硅酸盐玻璃基本不含砷、锑和钡中的至少一种。在其它实施方式中，可通过本领域已知的技术例如但不限于熔融拉制法、狭缝拉制法和重拉制法，向下拉制所述碱金属铝硅酸盐玻璃，其液相线粘度至少为 130 千泊。在另一个实施方式中，可以通过浮法制造玻璃。

[0052] 可用于本发明的碱金属铝硅酸盐玻璃的另一个例子如共同受让的美国专利申请公开第 2010/0009154 号中所述，其具有以下组分：66 摩尔 % SiO_2 、14 摩尔 % Na_2O 、10 摩尔 % Al_2O_3 、0.6 摩尔 % B_2O_3 、2.5 摩尔 % K_2O 、5.7 摩尔 % MgO 和 0.6 摩尔 % CaO 、0.2 摩尔 % SnO_2 、以及 0.02 摩尔 % ZrO_2 ，但不限于此。除了银离子之外，还可以将此种玻璃和其他示例性玻璃中的钠与钾、铷或铯交换，在表面附近产生高压压缩应力区域，在玻璃部件的内部或中心区域产生中心张力区域。除非另外说明，本文所用术语“锂”、“钠”、“钾”、“铯”和“铷”表示这些碱金属各自的一价阳离子。如果在离子交换浴中使用铷和铯，则也可以使用铷和铯交换玻璃中的钾离子以及钠离子和 / 或锂离子。在一个实施方式中，制备的玻璃组合物中部分或者所有的钠和 / 或钾可以被玻璃中的锂代替。然后可以用银、钠、钾、铷或铯离子交换锂，以得到高的表面压缩应力和内部拉伸体积。为了产生表面压缩应力(而不是产生张力)，玻璃中的一种或多种离子必须被盐溶液中具有更高原子数的离子取代，例如用银和钠取代玻璃中的锂，用银和钾取代玻璃中的钠和 / 或锂。

[0053] 在本发明的实施例中，在揭示的二步骤离子交换工艺的第一步骤中完成用作示例

性覆盖玻璃制品的玻璃的化学强化,其中较大离子,例如(来自 KNO_3) 的 K^+ 交换玻璃中的较小离子,例如 Na^+ 或 Li^+ 。用于制备本文评价的抗微生物玻璃样品制品的基底玻璃在任意离子交换之前包含: 66 ± 2 重量 % SiO_2 、 13 ± 1.5 重量 % Al_2O_3 、 1.5 ± 0.5 重量 % K_2O 、 4 ± 1 重量 % MgO 、 0.5 ± 0.2 重量 % CaO 。还可以使用已经通过离子交换进行化学强化的玻璃独立地完成所述第一步骤,即使所述强化是出于不同目而进行的,例如只是提供化学强化而非抗微生物玻璃。因此可以通过任意方式完成本文所述的二步法中的第一步骤。在本文所述的二步法的第二步骤中,使用含例如以硝酸盐存在的银离子和钾离子的浴使银离子交换进入到玻璃中,其中 AgNO_3 的浓度可以在 0.1-10 重量 % 的范围内,进行离子交换的时间在 1 分钟至小于 30 分钟的范围内,温度在 370°C 至 450°C 的范围内。

[0054] 在本文所述实施例中, KNO_3 用作离子交换盐浴中的碱金属, AgNO_3 用作银离子源。对于所有的实施例,除非另有说明,否则是在 420°C 进行离子交换,进行的时间如本文所述样品中指明的那样。

[0055] 表面 Ag^+ 浓度的定量方法

[0056] 由银离子产生的抗菌作用是“表面作用”。也就是说,关键在于微生物与玻璃的含银表面接触的性质和程度。因此对于表面 Ag^+ 浓度的定量了解(单位为 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 或者离子数/ cm^2)对于确定抗微生物作用的效果是至关重要的。在通过离子交换法添加 Ag 的现有情况下,这尤其重要。EMP (电子微探针)、XPS (X 射线光致发光光谱) 和 SIMS (二次离子质谱) 的分析技术可用于获得 Ag^+ 分布,但是它们产生体积浓度值,虽然是接近表面的,但是表面离子浓度才是重要的。EMP 和 XPS 可以定量确定 10-20nm 内的 Ag^+ 浓度。TOF-SIMS (飞行时间二次离子质谱) 可以更接近表面进行观察,但是这并非定量的。如图 4 的 EMP 测定所示,实际上当靠近表面时 Ag^+ 浓度下降,这使得更难以评估表面浓度。图 4 是以 Ag_2O 计算的银离子浓度与玻璃样品深度的关系图,所述玻璃样品通过二步法在第二浴中使用不同浓度的 AgNO_3 制备,其中第一 IOX 浴是 100 重量 % 的 KNO_3 ,第二 IOX 浴分别含有 1 重量 % (◆)、2 重量 % (■) 或者 5 重量 % (▲) 的 AgNO_3 ,第二浴离子交换时间和温度分别是 20 分钟和 420°C 。

[0057] 下表 3 给出数种不同离子交换的 Ag 离子浴浓度、离子交换时间以及所得到的作为重量 % Ag_2O 的 EMP 测定结果。除了 300 分钟离子交换的样品,表 3 中的样品都使用二步法制备。离子交换时间为 300 分钟的样品通过一步法使用具有与二步法的第二步骤相同组成的相同离子交换浴制备。表 3 的所有玻璃制品的压缩应力都至少为 250MPa。在一个实施方式中,压缩应力至少为 500MPa。在另一个实施方式中,压缩应力至少为 600MPa。术语“EMP (15nm)”指的是方法所允许的加速电势尽可能靠近的深度。表 3 所有的一步法样品和二步法样品的离子交换都是在 420°C 进行。在二步法工艺中,仅使用 KNO_3 完成第一离子交换,时间为 5.5 小时,使用 $\text{AgNO}_3/\text{KNO}_3$ 浴完成第二离子交换。 Ag/K 浴组成如表 3 所示。

[0058] 表 3

[0059]

浴中的 Ag 重量%	IOX 时间, 分钟	EMP ($\cong$ 15nm), 重量%
---------------------	------------	--------------------------

[0060]

0.15*	20	0.82
0.15‡	330 (5.5 小时)	1.0
0.25*	20	1.0
0.5*	20	2.2
1.0*	20	5-7
2.0*	20	7.1-8.1
5.0*	20	12.3-15.3
10.0*	10	23-25
以氧化物 Ag ₂ O 计算重量%		
* = 使用二步法制备		
‡ = 使用一步法制备		

[0061] EMP 方法用于改变加速电势以在玻璃样品中到达不同深度。图 5 的玻璃是重量 %Ag₂O 的测定值与深度的关系,所述深度是上述二步法工艺的第二步骤中的 AgNO₃ 浴浓度的函数。

[0062] XPS (X 射线光致发光光谱)也用于评估 Ag 浓度。虽然 XPS 通常被称作表面测量,但是其实际上测量了 5-10nm 的深度,约 95% 的信号来自表面下方 ≤ 5nm 处。因此也应该以理解 EMP 的类似方式对 XPS 数据进行解读,虽然数据显示 XPS 数据较接近玻璃的表面区域。XPS 结果记作玻璃基材表面上的原子的原子百分数,如表 4 所示。表 4 还包括进行 XPS 分析的相同样品的 EMP 结果。在表 4 中,样品显示使用一步法进行了时间为 5.5 小时的离子交换。使用二步法在第二步骤中进行 AG IOX 制备具有 20 分钟离子交换时间的样品。

[0063] 表 4, XPS 和 EMP 评估的 Ag 浓度对比

[0064]

浴中的 Ag 重量%	420°C 的 IOX 时间	Ag ⁺¹ 原子% XPS	Ag ₂ O 重量% XPS (理论值)	Ag ₂ O 重量% EMP	N/cm ³
0.1‡	5.5 小时	0.98	2	2	2 x 10 ²⁰
5%*	20 分钟	9.2	19	19	2.28 x 10 ²¹
5%‡	5.5 小时	12.6	26	24	3.00 x 10 ²¹
* = 二步法					
‡ = 一步法					

[0065] Ag₂O 量的一致性极佳,从而表明两种方法测量相同的体积浓度。

[0066] 虽然上述数据提供了体积浓度的评估,但是下文描述如果测定实际表面浓度,因为这是与抗菌行为相匹配的相关数值。表面下方的玻璃体中的银对于抗微生物作用没有作用,因为它不能到达表面上的微生物。

[0067] 还可使用统计学方法确定表面浓度。关系简单地来源于以下想法：将沿着线上的颗粒 N 的排列定义为 N/cm 。将该排列延伸到平面则表面浓度为 N^2/cm^2 ，类似地将其延伸到立方体则体积浓度为 N^3/cm^3 。实际上，只要能够定义平均值，那么无序的排列就不再受到限制。也就是说，颗粒的各向同性均匀排列允许对每单位尺寸上的平均数进行定义。该方法实现对表面浓度和体积浓度之间的关系进行定义，如下面的等式 1 所示：

[0068] $N/\text{cm}^2 = [N/\text{cm}^3]^{2/3}$ 等式 1

[0069] 使用 EMP 体积浓度评估不同 IOX 方案，可以制得图 6A 和 6B。图 6A 是 Ag 离子表面浓度(单位为离子 $/\text{cm}^2 \times 10^{14}$)与 Ag_2O 浓度(单位为重量%)的关系。还可以计算单位为 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 的表面浓度值。将上面给出的表面浓度的评估的单位转换为 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ，实现了与一些文献进行比较。

[0070] 对于等式 1 的评估，必须使用 N/cm^2 转换为等式 2 所示的 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。

[0071] $\frac{\mu\text{g}}{\text{cm}^2} = \frac{N}{\text{cm}^2} \frac{1}{A} MW_{\text{Ag}} (N/\text{cm}^2) (1.8 \times 10^{-22})$ 等式 2

[0072] 图 6B 是表面浓度(单位为 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$)与玻璃中重量 % Ag_2O 的关系。

[0073] 二步法实现了更高的 Ag^+ 表面浓度，而没有任意其他不合乎希望的效果。较高表面浓度的非常重要且独特的优势是降低了细菌“杀灭”时间。该时间是产生下文所述明显的对数减少 ≥ 2 所需的时间。图 8 使用通过二步法制备以具有不同的表面浓度的样品来显示“杀灭”时间随表面浓度的变化关系，如本文所述测定所述不同的表面浓度。“杀灭”时间值对于所有应用包括手持式装置应用的预期应用都是重要的特征。只有通过使用二步法才能对任意实际应用，特别是会影响使用者视觉感受的电子装置的有色覆盖或者触摸屏产生“杀灭”时间，这会在下文中说明。

[0074] 还应注意，随着从表面更深入地进入到玻璃中，银离子浓度增加。虽然该现象的原因还不确定，但是通过比较图 7 所示的银离子交换玻璃的细菌对数减少值可以证实该现象。图 7 比较了通过二步法使用含 0.15 重量 %Ag 的第二 IOX 浴制备的含银离子玻璃的抗微生物活性随时间的对数减少。样品 A (菱形◆) 表示使用 0.15 重量 %Ag 浴制备的抗微生物玻璃，样品 A-R (方形■) 表示去除了 $1\mu\text{m}$ 的玻璃表面之后的相同玻璃。图 7 的数据表明虽然在最初的约 100 分钟的过程中样品 A 和 A-R 实现了基本相同的对数减少值，但是在约 250 分钟之后，样品 A-R (去除了顶层 $1\mu\text{m}$ 的玻璃) 显示出较高的对数减少值。这表明随着与表面距离的增加，实际上 Ag 含量发生增加，还表明表面浓度尽可能高对于使抗微生物活性最大化的重要性。

[0075] 抗微生物测试

[0076] 使用培养的革兰氏染色阴性大肠杆菌；DH5 α - 英杰公司 (Invitrogen) 目录编号 I8258012，批号 7672225，通过 PucI9 (英杰公司) 质粒转换具有卡那霉素抗性。使用 LB Kan 肉汤 (天惠华公司 (Teknova) #L8145) 或者 Typtic 大豆肉汤 (天惠华公司 (Teknova) #T1550) 开始细菌培养。将约 $2\mu\text{l}$ 液体细菌悬浮液或者充满细菌的移液器头在琼脂平板上划线，并分入含 2-3ml 肉汤的盖试管中，在 37°C 的振荡培育箱中培育过夜。第二天将细菌培养从培育箱中去除，用 PBS 清洗两次。测定光密度 (OD) 将细胞培养稀释到约 $1 \times 10^6 \text{CFU/ml}$ 的最终细菌浓度。在 37°C 的温度将细胞置于选定的 (抗微生物或者不抗微生物 (对照)) 玻璃表面上 6 小时。收集各孔中的缓冲液，板用冰冻 PBS 清洗两次。混合各孔的缓冲液和清洗

液,使用表面扩散板法进行菌落计数。

[0077] 使用一步法和二步法制备的玻璃样品展现出抗微生物特性。在所有情况下,对照样品都是不含银的离子交换玻璃。将每个玻璃样品切割成 1x1 平方英寸 (2.54cm x2.54cm) 的载玻片,放在培养皿中。三片载玻片用作阴性对照。使革兰氏阴性大肠杆菌以 1×10^6 个细胞 /ml 的浓度悬浮在 1/500LB 的介质中。将 156 μ l 的大肠杆菌悬浮液置于各样品表面,通过使用无菌实验室帕拉膜 (PARAFILM®) 保持紧密接触,在 37° C 的饱和湿度 (>95% 相对湿度) 下培育 6 小时。各样品重复制备三份。培育 6 小时之后,向各个培养皿中加入 2ml 的 PBS 缓冲液。振荡之后,清洗载玻片和 PARAFILM®,收集各培养皿的所有溶液,置于 LB 琼脂平板上。在 37° C 进一步培育 16-24 小时,检查琼脂平板上形成的细菌菌落。结果显示为细菌生长响应:对数减少 = $-\text{Log}(C_a/C_0)$, 其中 C_a 是与抗微生物表面接触之后的细菌(或病毒或真菌)的浓度, C_0 是细菌没有与抗微生物表面接触的对照样的细菌的浓度。例如,对数减少等于 3 表示杀灭了 99.9% 的细菌或病毒,对数减少等于 5 表示杀灭了 99.999% 的细菌或病毒。下表 5 显示对数减少与表面 Ag 浓度的关系。

[0078] 出于测试目的并为了确保在开始测试之前的玻璃上最初不存在细菌污染,通过用 70 体积 % 的乙醇清洗 1 分钟并用蒸馏水冲洗,对所有的离子交换玻璃样品(无论是否含有银)进行消毒。表 5 显示使用具有表面银离子浓度的抗微生物玻璃 6 小时之后的玻璃样品的细菌测试结果,所述表面银离子浓度以 Ag_2O 计算,如表 5 所述。表 5 中的所有玻璃都通过二步法制备。使用 100 重量 % 的 KNO_3 浴进行第一步 IOX,时间在 5-6 小时范围内,温度约为 420° C。进行第二步 IOX,表面 Ag^+ 浓度单位为 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$,测定方法如本文所述。

[0079] 表 5:二步法抗微生物玻璃的细菌测试,显示 6 小时之后的 LR>5

[0080]	样品, Ag^+ , $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	第二步 IOX 的条件	对数减少
	0.0155	420°C, 5 分钟	>5
	0.0155	420°C, 10 分钟	>5
	0.016	420°C, 20 分钟	>5
	0.03	420°C, 5 分钟	>5
	0.0325	420°C, 10 分钟	>5
	0.036	420°C, 20 分钟	>5

[0081] 表 6 显示相比于一步法制备的样品,使用二步法制备的样品的细菌减少速率更快。

[0082] 表 6:细菌测试结果

[0083]

时间, 分钟	一步法	二步法
0	0	0

45	0.23	0.34
90	2.95	3.7
180	>5	>5
270	>5	>5
360	>5	>5

[0084] 抗病毒测试

[0085] 使用表面离子浓度为 $0.03 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 的 Ag 离子交换玻璃进行抗病毒测试, HIV 作为测试病毒。1 小时之后的对数减少为 2.22。

[0086] 细胞毒性测试

[0087] 使用 NIH3T3 鼠成纤维细胞培养进行细胞毒性研究。将 1x1 平方英寸 (2.54cm x 2.54cm) 的载玻片附到 96 孔多孔平板底部。出于测试目的并为了确保在开始细胞毒性测试之前的玻璃上最初不存在细菌污染, 通过紫外光辐射 10-30 分钟, 浸泡在 70 体积 % 的乙醇中 15 分钟然后用蒸馏水冲洗, 对所有的离子交换玻璃样品 (无论是否含有银) 进行消毒。每个载玻片培养四个孔。每个孔的细胞接种密度约为 2×10^4 /孔。将经过接种的孔在 37°C 培育三天之后, 使用活/死细胞染色肉眼观察, 用荧光显微镜计数死亡的细胞或菌落。对于样品 C1、C2、C3 和 C4 没有观察到死亡的细胞 (表 7)。

[0088] 表 7

样品	Ag $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	细胞毒性
C0	0	0=未观察到细胞毒性
C1	0.015	0
C2	0.005	0
C3	0.065	0
C4	0.08	0
C0=对照样, 经过 IOX 的铝硅酸盐玻璃, 无 Ag C1-C4=通过二步法制备; 单位为 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$		

[0090] 为了用于医院和实验室, 其中可能存在哺乳动物细胞的细菌、病毒或者真菌感染并且不进行玻璃染色, 则可以使用本文所述的方法获得较高浓度的银离子。

[0091] 涂层

[0092] 本发明的另一个重要的方面是当在抗微生物化学强化玻璃的表面上施涂了选定的功能涂层 (包括膜) 时维持抗微生物特性的方法。例如, 在玻璃用作覆盖玻璃的许多触摸屏应用 (手机、电脑、ATM 等) 中, 在玻璃表面施加了一层涂层或者膜, 从而可以较方便地去

除指纹。有助于进行清洁的涂层是低表面能涂层,例如通式为 A_x-Si-B_{4-x} 的“氟代烷基硅烷”类涂层,其中 A 选自下组:全氟烷基 R_F- 、全氟烷基封端的全氟聚醚、全氟烷基-烷基、氟烯烃硅烷和烯烃硅烷的共聚物、以及氟烷基硅烷和亲水性硅烷的混合物, B 是 Cl、乙酰氧基 $[CH_3-C(O)-O-]$ 或者烷氧基(例如 CH_3O- 或 C_2H_5O-), $x=1$ 或 2。前述类型的低表面能涂层可以从不同的制造商市售可得,例如道康宁公司(Dow Corning)的 DC2634—全氟聚醚硅烷,其中官能全氟部分是聚[氧基(1,1,2,2,3,3-六氟-1,3-丙二基)]、 α -(七氟丙基)- ω -[1,1,2,2-四氟-3-(2-丙烯氧基)丙氧基]、格莱斯特公司(Gelest) [SIT8174.0, 十三氟四氢辛基三氯硅烷、SIT8371.0, 三氟丙基三氯硅烷、SIH5841.0, 十七氟四氢癸基三氯硅烷、以及 SIH5841.0, (十七氟-1,1,2,2-四氢癸基)三氯硅烷、SIH5841.5, (十七氟-1,1,2,2-四氢癸基)三甲氧基硅烷、以及 SIH5841.2, (十七氟-1,1,2,2-四氢癸基)三乙氧基硅烷、西托尼克斯公司(Cytonix)的 FSM1200 全氟聚醚单硅烷、FSD2500 中等分子量全氟聚醚二硅烷、FSD4500 高分子量氟聚醚聚硅烷。所述低表面能涂层应该具有范围在 1nm-20nm 的间隔子或者骨架链,所述骨架链是碳原子或者在全氟聚醚的情况下是碳原子和氧原子的混合物。在一个实施方式中,链长范围为 2nm 至 20nm。在另一个实施方式中,链长在 1-10nm 范围内。其他例子有

[0093] (a) 氟烯烃硅烷和烯烃硅烷的共聚物;以及

[0094] (b) 氟烷基硅烷和亲水性硅烷的混合物。

[0095] 除了前述的那些,也可以使用硅烷,前提是它们不会阻碍水蒸气到达玻璃表面,从而银离子可以从玻璃表面传输到微生物,进而杀灭微生物或抑制其生长。

[0096] 通常上述含氟涂层具有 1 个或 2 个与硅烷相连的含碳氟部分,每个部分的链长独立地在 1nm 至 20nm 的范围内,链可以包含沿着链的氧原子或硫原子。在一个实施方式中,链长范围为 2nm 至 20nm。在另一个实施方式中,链长在 1-10nm 范围内。涂层的关键在于至少部分碳氟部分与距离表面足够远,从而水分子可以与表面接触,获得表面上的银离子并将银离子运输到微生物,所述银离子被微生物吸收进而杀灭微生物或降低其繁殖速率。因此,优选 1 个或 2 个碳氟部分与硅原子相连,该硅原子通过 2 个或 3 个 Si-O 键与玻璃结合。例如,如果上述(在含银玻璃表面与碳氟部分之间起间隔子或者骨架链作用的)烷基基团(a)太短,则疏水性碳氟部分会阻断水分子到达玻璃表面,从而银离子不能从表面传输到微生物并进入其中。不希望受到理论的限制,在另一种情况下,相信与抗微生物玻璃表面结合的全氟聚醚烷氧基硅烷中的氧原子可以通过沿着链的氧原子促进水分子到达表面,水分子可以与银离子配位,促进离子传输到微生物。一种示例性全氟聚醚烷氧基硅烷是道康宁公司(Dow Corning®) 2634,用作氟化溶剂中 0.02-1 重量%的溶液。在将涂层材料施涂到例如本文所述的抗微生物玻璃制品之后,涂层固化使得涂层与玻璃制品的表面粘附,最后在氟化溶剂(例如,3M 公司的 Novec™ HFE7200)浴中超声 3 分钟,去除任意未反应的涂层材料。通过将涂覆制品在烘箱中,例如 50°C, 50%RH 中加热制造商所建议的时间,或者通过对涂覆制品进行红外加热完成热固化。然后将涂覆的制品在烘箱中加热 30 分钟至 2 小时的时间,使得涂层材料与玻璃表面固化。

[0097] 用于沉积所述涂层的方法和工艺能够控制玻璃表面上的涂层的厚度和形貌。可以引入使得涂层以不连续或者近似不连续的方式沉积的加工方法和步骤。所述加工方法包括但不限于,气相沉积或通过预定覆盖罩的喷涂、喷墨印刷、使用母模的微接触印刷,该方法

使得氟硅烷涂覆在具体的区域中、实现氟硅烷相分离的湿气固化。当涂层足够薄时,它可以是连续的。可以通过如下方法沉积薄连续涂层,例如通过浸涂、喷涂和气相沉积,之后通过固化与硅烷粘附,之后超声清洁以去除未反应但是物理吸附的硅烷。前述过程实现了开放未涂覆区域或者涂层非常薄的区域或者未涂覆表面上的持续抗微生物作用,同时维持了涂层的目标功能特性。图 2 是 AFM 图(原子力显微镜图),显示如本文所述沉积在含银离子化学强化玻璃表面上的氟硅烷的局部域(海岛型)的所需形貌。在图 2 中,玻璃(或海)是黑色背景,涂层域或者岛 100 显示为分布在背景上的各种尺寸的白点至灰点或者椭圆形。在涂层是连续的情况下,涂层较薄,在一个实施方式中的厚度范围为 0.5nm 至 20nm,从而使得玻璃表面的抗微生物活性保持有效。在另一个实施方式中,涂层的厚度在 0.5nm 至 5nm 范围内。在另一个实施方式中,涂层的厚度在 1nm 至 3nm 范围内。在薄涂层的情况下,可以使用两个硅烷在表面上制备固定自组装单层,其中一个硅烷是氟烷基硅烷另一个硅烷是亲水性硅烷(例如,含硅烷的聚乙二醇),其中亲水性或者“喜水性”硅烷域通过捕获水分子并将它们输送到表面来促进抗微生物作用,在表面上水可以获得银离子将其输送到微生物。在一个实施方式中,也可以使用氟-低聚乙二醇硅烷,其中硅烷的低聚乙二醇部分可以促进在界面处捕获自由水。

[0098] 对其上具有疏水性涂层的含银玻璃的测定抗菌特性的测试方法是 JISZ-2801:2000 方法的改进版本,这是建立用于测定疏水性材料,特别是结合了银离子的聚合物的抗菌活性的日本工业标准。通过测定存活的细菌细胞定量测定抗菌活性,所述细菌细胞与认为是抗菌的表面紧密接触并在 35° C 培育 24 小时。之后对细胞计数并与未处理表面进行比较。测试的改进在于培育时间变为 37° C 下培育 6 小时。6 小时之后,将样品从培育箱取出,整个测试表面用 PBS 彻底清洗以确保去除了所有的细菌。然后将细胞和 PBS 清洗液转移到肉汤琼脂平板,培养过夜。在 16-24 小时之后计数琼脂平板上的细菌菌落。图 3 显示所用的改进方法。在图 3 中,附图标记 10 表示向样品板 12 加入 400 μ l 浓度为 1×10^6 细胞/ml 的细菌悬浮液,所述样品板 12 可以是含银玻璃板或者对照(不含银)板,如 14 所示用 Parafilm® 覆盖其上具有细菌悬浮液的平板,形成覆盖有 Parafilm® 的平板 16,之后如 18 所示将细菌在 37° C 培育 6 小时,最后如 20 所示计数菌落。使用(革兰氏阴性)大肠杆菌对样品进行测试。

[0099] 表 8 显示使用具有不同表面浓度之后沉积了涂层的二步法 Ag 离子交换玻璃得到的抗大肠杆菌结果。对照样使用 100%KNO₃ 浴(AgNO₃) 进行离子交换。涂层材料是氟硅烷,施涂的厚度范围为 0.5nm 至 5nm,均匀分布在玻璃表面上。涂覆之后使样品固化,将硅烷与玻璃制品的表面粘附,最后在氟化溶剂浴中超声以去除未反应的硅烷。

[0100] 表 8

[0101]

样品	IOX 浴	减少%	时间, 小时
S10-NC	对照样, 100% KNO ₃	0	NA
S10-C	对照样, 100% KNO ₃	0	NA
S12-NC	0.015 ug/cm ²	99.9	≥3
S13-C	0.015 ug/cm ²	99.9	≥3
S14-NC	0.033 ug/cm ²	99.9	≤2
S14-C	0.033 ug/cm ²	99.9	≤2
S10 是对照样。 NC=无涂层 C=涂覆的 细菌悬浮液是上述制备的大肠杆菌。			

[0102]

涂层是厚度小于 20nm 的疏水性涂层材料。
 从头开始重复两次测试, 结果相同。

[0103] 使用二步法对于压缩应力具有最小程度的影响, 因为在第二步中离子交换进入到玻璃中的 Ag 的深度太浅, 玻璃的压缩应力在第一步中通过较大离子(通常是钾或者较大碱金属离子)离子交换当制备时的玻璃中的较小离子(通常是钠和锂离子)进行化学强化, 对于玻璃压缩应力的影响无法测定。此外, 应注意银和钾离子的离子半径基本相同, 银和钾的鲍林离子半径分别为 1.26 埃和 1.33 埃。因此, 用锂离子对在第一步离子交换之后已经存在于玻璃中的钾离子进行离子交换会对玻璃的压缩应力产生最小程度的影响。表 9 比较了经过第一离子交换步骤(仅 KNO₃ 交换)与使用含 AgNO₃ 和 KNO₃ 的浴进行第二离子交换之后的玻璃样品的压缩应力。使用环叠环测试并经过磨损之后测试样品。表中的值是 3-4 次样品测试的平均值, 并给出了标准偏差。使用本文所述的二步离子交换法制备样品。第一步离子交换使用 100%KNO₃ 在 420° C 进行 5.5 小时。完成第一离子交换步骤之后将多个样品放在一边待用。然后在 420° C 对余下的样品使用 5 重量 %AgNO₃/95 重量 %KNO₃ 进行 20 分钟的第二离子交换步骤。

[0104] 表 9

[0105]

样品	步骤 1	步骤 2	磨损之前	SD	磨损之后	SD
	KNO ₃	AgNO ₃ /KNO ₃	MPa	MPa	MPa	MPa
1	有	无	970	±90		
2	有	有	800	±260	-----	-----
1A	有	无	-----	-----	380	±40
2A	有	有	-----	-----	400	±40
样品 1 和 2 的结果是初制样品，未经磨损。 样品 1A 和 2A 的结果是磨损之后的样品。 SD=标准偏差。						

[0106] 表 9 中的结果表明 AgNO₃/KNO₃ 的第二离子交换步骤对于压缩应力具有最小程度的影响。

[0107] 在另一个实施方式中，本发明是一种制备抗微生物化学强化玻璃制品的方法，所述方法包括：提供具有第一表面、第二表面的玻璃制品，所述表面之间具有选定的厚度，玻璃中具有碱金属离子；提供由至少一种碱金属离子组成的第一离子交换浴，所述至少一种碱金属离子大于所提供的玻璃中的碱金属离子，以使得玻璃具有大于 500MPa 的压缩应力；提供第二离子交换浴，所述第二离子交换浴基本上由 0.005 重量 % 至 5.0 重量 % 的硝酸银和余量的所述第一浴中的至少一种碱金属离子组成；用第二浴进行离子交换，从而使所述银和所述碱金属离子结合到至少一个所述表面中以形成压缩应力大于 250MPa，并且具有至少一个抗微生物化学强化表面的玻璃制品；并且玻璃表面中的银离子浓度在大于 0 小于 0.047 μg/cm² 的范围内。

[0108] 因此，在一个实施方式中，本发明是一种抗微生物化学强化玻璃，其包括这样的一种玻璃制品，该玻璃制品具有：从玻璃表面延伸到玻璃内选定深度的压缩应力层；抗微生物 Ag⁺ 区域，其是玻璃制品的压缩应力层的一部分；其中玻璃中的压缩应力大于 250MPa，Ag⁺ 区域的表面浓度在大于 0 小于或等于 0.047 μg/cm² 的范围内。玻璃还在其表面上包含低表面能涂层，所述低表面能涂层具有允许水分子到达玻璃中的 Ag⁺ 离子的特性。玻璃能够抑制至少 2 种微生物物种，使得 1 小时内的对数减少大于 1。在一个实施方式中，玻璃具有 6 小时之后大于 4 的抗菌对数减少。在另一个实施方式中，玻璃具有 6 小时之后大于 5 的抗菌对数减少。在另一个实施方式中，玻璃具有 0.005 μg/cm² 至 0.035 μg/cm² 范围的 Ag⁺ 离子表面浓度，并且没有细胞毒性。在另一个实施方式中，玻璃具有 0.01 μg/cm² 至 0.035 μg/cm² 范围的 Ag⁺ 离子表面浓度，并且没有细胞毒性。在一个实施方式中，玻璃具有 0.015 μg/cm² 至 0.030 μg/cm² 范围的 Ag⁺ 离子表面浓度，并且没有细胞毒性。在另一个实施方式中，压缩应力至少为 500MPa。在另一个实施方式中，压缩应力至少为 600MPa。低表面能涂层具有封端全氟化部分，选自下组：通式为 A_x-Si-B_{4-x} 的硅烷，其中 A 是全氟烷基 RF-、全氟烷基封端的全氟聚醚、全氟烷基-烷基、氟烯烃硅烷和烯烃硅烷的共聚物、以及氟烷基硅烷和亲水性硅烷的混合物，B 是 Cl、乙酰氧基 [CH₃-C(O)-O-] 或者烷氧基，x=1 或 2；涂层的厚度范围为 0.5nm 至 20nm，并且通过涂层硅原子和玻璃氧原子之间的至少一个 SiO 键与玻璃表面

结合。涂层从硅原子到其末端(如最终 CF_3 部分)的骨架链长度为范围为 2nm 至 20nm, 所述骨架链由至少一个选自 (a) 碳原子和 (b) 在聚醚情况下碳原子和氧原子的混合组成。在一个实施方式中, 涂层是化学式 $(\text{R}_{\text{F1}})_x - \text{Si}(\text{OR})_{4-x}$ 的全氟烷基烷氧基硅烷, 其中 $x=1$ 或 2, R_{F1} 部分是碳链长度在 2nm 至 20nm 范围内的全氟烷基基团, OR 是乙酰氧基、 $-\text{OCH}_3$ 或者 OCH_2H_3 。在另一个实施方式中, 涂层是 $(\text{RO})_{4-z} - \text{Si} - [(\text{CH}_2)_3 - \text{OCF}_2 - \text{CF}_2 - [\text{OCF}_2 - \text{CF}_2 - \text{CF}_2]_n - \text{F}]_z$, 其中 $z=1$ 或 2, n 是足以使得 $[(\text{CH}_2)_3 - \text{OCF}_2 - \text{CF}_2 - [\text{OCF}_2 - \text{CF}_2 - \text{CF}_2]_n - \text{F}]$ 的链长在 2nm 至 20nm 范围内的整数, $\text{RO}=\text{CH}_3\text{O}-$ 、 $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{O}-$ 或者 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 。在另一个实施方式中, 涂层是化学式 $(\text{RO})_{4-z} - \text{Si} - [(\text{CH}_2)_x - (\text{CF}_2)_y - \text{CF}_3]_z$ 的全氟烷基烷氧基硅烷, 其中 $x+y$ 是其总和足以使得 $[(\text{CH}_2)_x - (\text{CF}_2)_y - \text{CF}_3]$ 的长度在 2nm 至 20nm 范围内的整数(前提是 $y \geq x$), z 是 1 或 2, $\text{RO}=\text{CH}_3\text{O}-$ 、 $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{O}-$ 或者 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 。

[0109] 在一个实施方式中, 抗微生物化学强化玻璃选自: 抗微生物化学强化碱金属铝硅酸盐玻璃和碱金属铝硼硅酸盐玻璃, 玻璃的银离子表面浓度在 $0.01 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 至 $0.035 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 的范围内, 并且玻璃表面无细胞毒性。在一个实施方式中, 玻璃在 400nm 至 750nm 波长范围内的透射率至少为 88% (未校正反射损失)。在另一个实施方式中, 428nm/650nm 的透射比至少为 99%。

[0110] 此外, 本发明还涉及一种制备抗微生物化学强化玻璃制品的方法, 所述方法包括: 提供具有第一表面、第二表面的玻璃制品, 所述表面之间具有选定的厚度, 玻璃中具有碱金属离子; 提供由至少一种碱金属离子组成的第一离子交换浴, 所述至少一种碱金属离子大于所提供的玻璃中的碱金属离子, 以使得玻璃具有大于 500MPa 的压缩应力; 提供第二离子交换浴, 所述第二离子交换浴基本上由 0.005 重量% 至 5.0 重量% 的硝酸银和余量的所述第一浴中的至少一种碱金属离子组成; 用第二浴进行离子交换, 从而使所述银和所述碱金属离子结合到至少一个所述表面中以形成压缩应力大于 250MPa, 并且具有至少一个抗微生物化学强化表面的玻璃制品; 并且玻璃表面中的银离子浓度在大于 0 小于 $0.047 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 的范围内, 第二浴的离子交换时间小于 30 分钟。在一个实施方式中, 压缩应力大于 500MPa。第二离子交换浴由 0.15 重量% 至 10 重量% 的硝酸银和余量的硝酸钾构成。在一个实施方式中, 第二浴的离子交换时间小于或等于 20 分钟。在另一个实施方式中, 第二浴的离子交换时间小于或等于 10 分钟。所提供的玻璃制品选自钠钙玻璃、碱金属铝硅酸盐玻璃和碱金属铝硼硅酸盐玻璃制品。在一个实施方式中, 所提供的玻璃选自具有以下组成的玻璃:

[0111] (a) 60-70 摩尔% SiO_2 、6-14 摩尔% Al_2O_3 、0-15 摩尔% B_2O_3 、0-15 摩尔% Li_2O 、0-20 摩尔% Na_2O 、0-10 摩尔% K_2O 、0-8 摩尔% MgO 、0-10 摩尔% CaO 、0-5 摩尔% ZrO_2 、0-1 摩尔% SnO_2 、0-1 摩尔% CeO_2 、小于 50ppm As_2O_3 和小于 50ppm Sb_2O_3 , 其中 $12 \text{ 摩尔}\% \leq \text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} \leq 20 \text{ 摩尔}\%$, $0 \text{ 摩尔}\% \leq \text{MgO} + \text{CaO} \leq 10 \text{ 摩尔}\%$;

[0112] (b) $64 \text{ 摩尔}\% \leq \text{SiO}_2 \leq 68 \text{ 摩尔}\%$ 、 $12 \text{ 摩尔}\% \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 16 \text{ 摩尔}\%$ 、 $8 \text{ 摩尔}\% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 12 \text{ 摩尔}\%$ 、 $0 \text{ 摩尔}\% \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 3 \text{ 摩尔}\%$ 、 $2 \text{ 摩尔}\% \leq \text{K}_2\text{O} \leq 5 \text{ 摩尔}\%$ 、 $4 \text{ 摩尔}\% \leq \text{MgO} \leq 6 \text{ 摩尔}\%$ 、以及 $0 \text{ 摩尔}\% \leq \text{CaO} \leq 5 \text{ 摩尔}\%$, 其中 $66 \text{ 摩尔}\% \leq \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \leq 69 \text{ 摩尔}\%$ 、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} > 10 \text{ 摩尔}\%$ 、 $5 \text{ 摩尔}\% \leq \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} \leq 8 \text{ 摩尔}\%$ 、 $(\text{Na}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3) - \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 2 \text{ 摩尔}\%$ 、 $2 \text{ 摩尔}\% \leq \text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 6 \text{ 摩尔}\%$ 、以及 $4 \text{ 摩尔}\% \leq (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) - \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 10 \text{ 摩尔}\%$;

[0113] (c) $61 \text{ 摩尔}\% \leq \text{SiO}_2 \leq 75 \text{ 摩尔}\%$ 、 $9 \text{ 摩尔}\% \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 21 \text{ 摩尔}\%$ 、 $7 \text{ 摩尔}\% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 15$

摩尔 %、0 摩尔 % $\leq B_2O_3 \leq 12$ 摩尔 %、0 摩尔 % $\leq K_2O \leq 4$ 摩尔 %、0 摩尔 % $\leq MgO \leq 7$ 摩尔 %、以及 0 摩尔 % $\leq CaO \leq$ 摩尔 %；

[0114] (d) 50mol% ≤ 50 摩尔 % $\leq SiO_2 \leq 70$ 摩尔 %、8 摩尔 % $\leq Na_2O \leq 16$ 摩尔 %、9 摩尔 % $\leq Al_2O_3 \leq 17$ 摩尔 %、2 摩尔 % $\leq B_2O_3 \leq 12$ 摩尔 %、0 摩尔 % $\leq K_2O \leq 4$ 摩尔 %、0 摩尔 % $\leq MgO \leq 4$ 摩尔 %、以及 0 摩尔 % $\leq CaO \leq 0.2$ 摩尔 %，其中碱金属氧化物和碱土金属氧化物是改性剂， $[(\text{摩尔 \%} Al_2O_3 + \text{摩尔 \%} B_2O_3) \div \Sigma \text{摩尔 \% 改性剂}]$ 的比值大于 1，即：

[0115] $[(\text{摩尔 \%} Al_2O_3 + B_2O_3) \div \Sigma \text{摩尔 \% 改性剂}] > 1$ ；以及

[0116] (e) $SiO_2 > 50$ 摩尔 %、11 摩尔 % $\leq Na_2O \leq 25$ 摩尔 %、7 摩尔 % $\leq Al_2O_3 \leq 26$ 摩尔 %、0 摩尔 % $\leq B_2O_3 \leq 9$ 摩尔 %、0 摩尔 % $\leq K_2O \leq 2.5$ 摩尔 %、0 摩尔 % $\leq MgO \leq 8.5$ 摩尔 %、and 0 摩尔 % $\leq CaO \leq 1.52$ 摩尔 %；其中前述各种组成中基本不含锂。

[0117] 所述方法还包括以下步骤：向所述至少一个抗微生物化学强化玻璃表面施涂低表面能涂层的步骤，所述涂层选自：氟烷基硅烷、全氟聚醚烷氧基硅烷、全氟烷基烷氧基硅烷、氟烷基硅烷-（非氟烷基硅烷）共聚物以及氟烷基硅烷和亲水性硅烷的混合物；使施涂的涂层固化，从而通过涂层与玻璃之间的 Si-O 键使得涂层与玻璃粘结；其中功能涂层的厚度范围是 0.5nm 至 20nm。在一个实施方式中，低表面能功能涂层是化学式 $(R_{F1})_x - Si(OR)_4$ 的全氟烷基烷氧基硅烷，其中 x=1 或 2， R_{F1} 部分是碳链长度在 16-130 个碳原子范围内的全氟烷基基团，OR 是乙酰氧基、 $-OCH_3$ 或者 OCH_2H_3 。在另一个实施方式中，与抗微生物化学强化玻璃粘结的低表面能功能涂层是化学式 $[CF_3 - (CF_2CF_2O)_a]_x - Si(OR)_4$ 的全氟聚醚烷氧基硅烷，其中 a 的范围是 5-10，x=1 或 2，OR 是乙酰氧基、 $-OCH_3$ 或 OCH_2H_3 ，其中全氟醚从硅原子到其最大长度端的总链长范围是 1nm 至 10nm，16 至 130 个原子。在另一个实施方式中，与抗微生物化学强化玻璃粘结的低表面能功能涂层是化学式 $[R_{F2} - (CH_2)_b]_x - Si(OR)_4$ 的全氟烷基烷氧基硅烷，其中 R_{F2} 是碳链长度范围是 10-16 个碳原子的全氟烷基基团，b 的范围为 14-20，x=2 或 3，OR 是乙酰氧基、 $-OCH_3$ 或者 OCH_2H_3 。在一个实施方式中，施涂低表面能功能涂层在玻璃表面上形成具有涂层的区域和没有涂层的区域。在另一个实施方式中，在玻璃表面上均匀 / 连续施涂低表面能涂层，厚度在 0.5nm 至 10nm 的范围内。在一个实施方式中，厚度范围为 1nm 至 3nm。所述方法制备了具有如下透射率的玻璃，该玻璃在 400nm 至 750nm 波长的透射率至少为 88%，428nm/650nm 的透射比为 99%（未校正反射损失）。

[0118] 当用作抗微生物货架、桌面和医院、实验室以及其他处理微生物的机构的其他应用时，在上述情况下玻璃不能具有颜色，银离子表面浓度大于 $0.035 \mu g/cm^2$ 的玻璃是合适的。可以使用本文所述方法制备银离子表面浓度大于或等于 0.5 的玻璃。

[0119] 虽然为了说明提出了典型的实施方式，但是前面的描述不应被认为是对本说明书或所附权利要求书范围的限制。因此，本领域技术人员在不偏离本说明书或者所附权利要求书的精神和范围的情况下可进行各种变更、修改和替换。

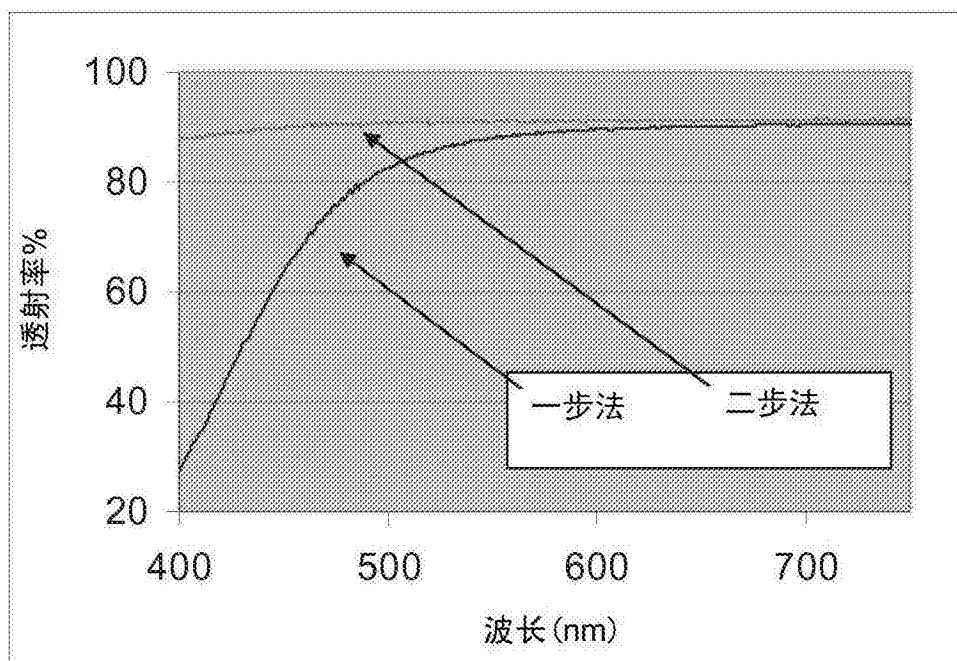


图 1

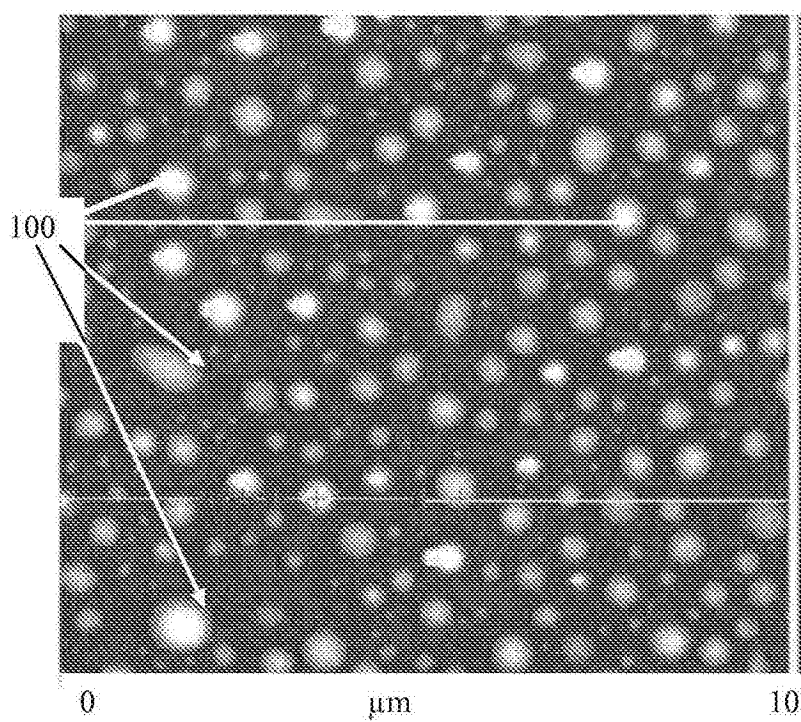


图 2

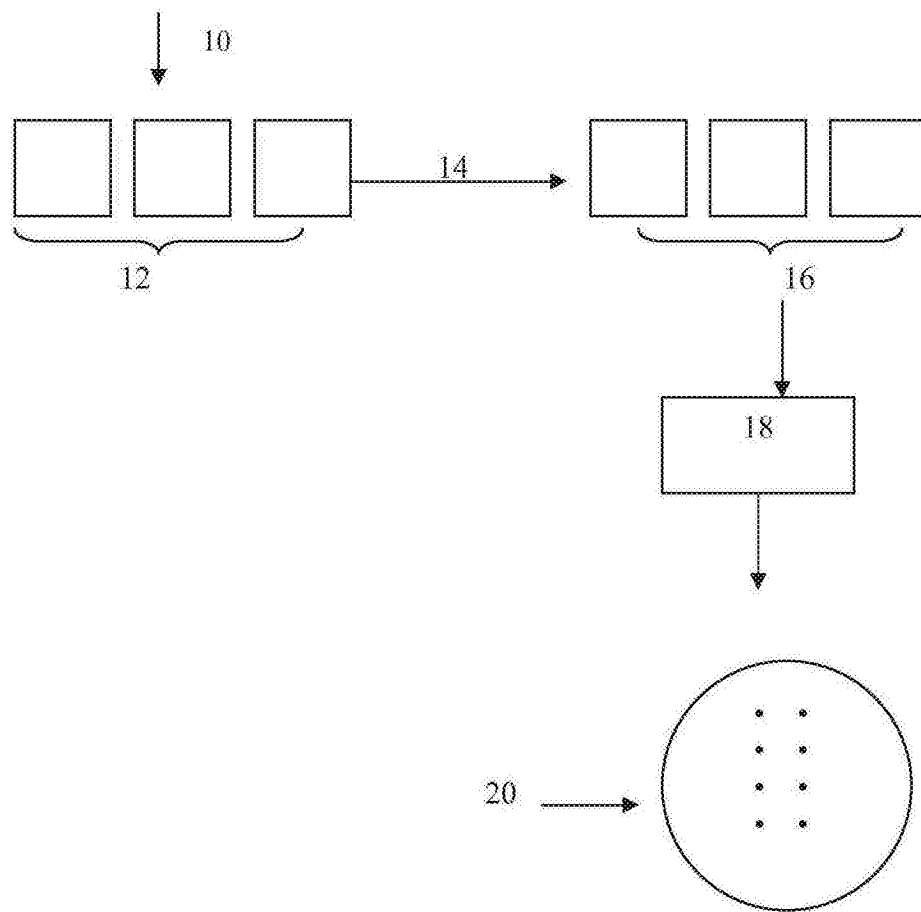


图 3

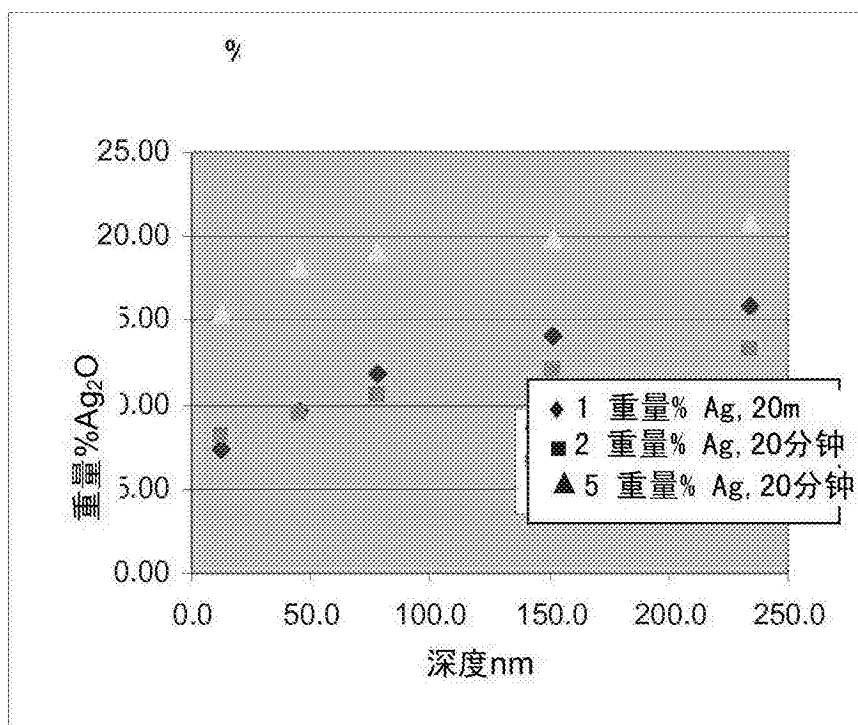


图 4

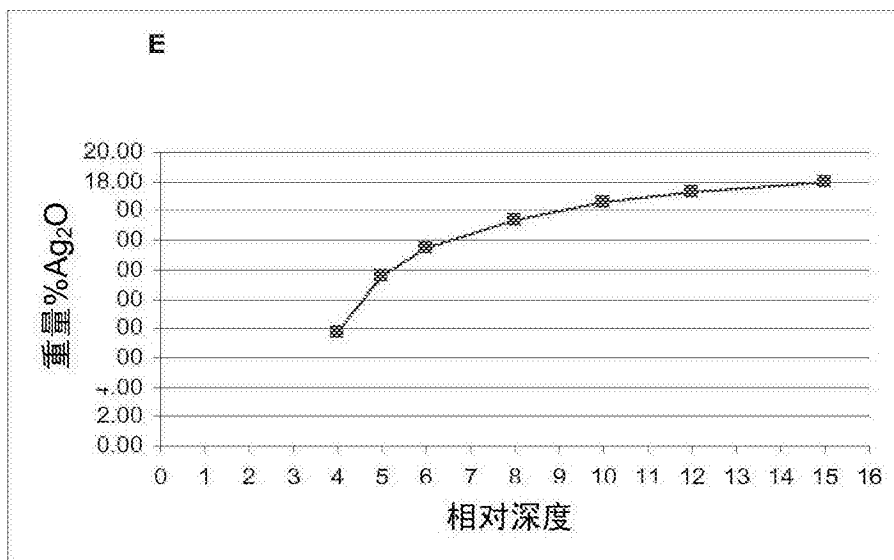


图 5

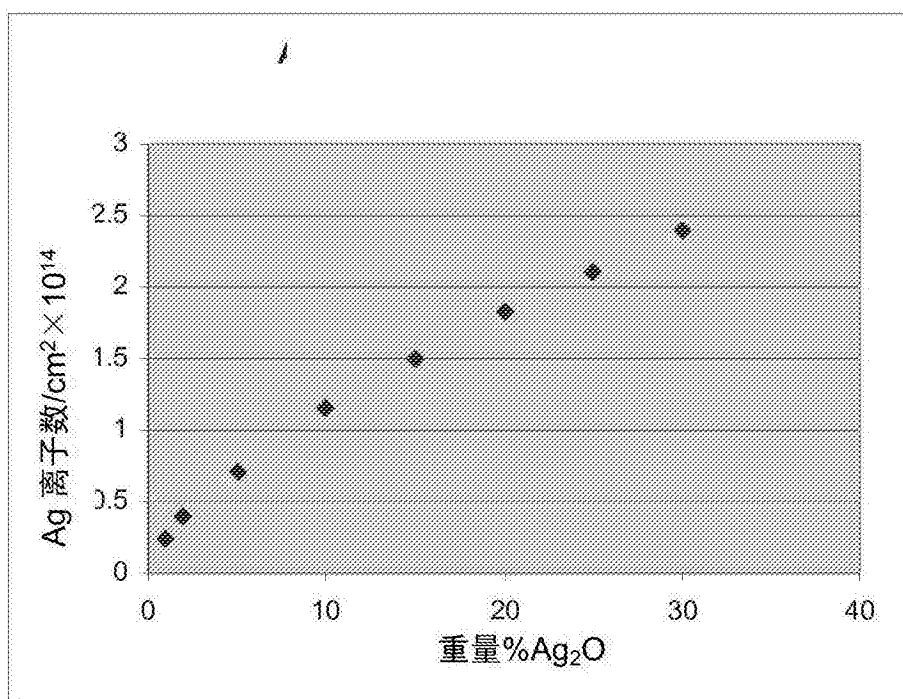


图 6A

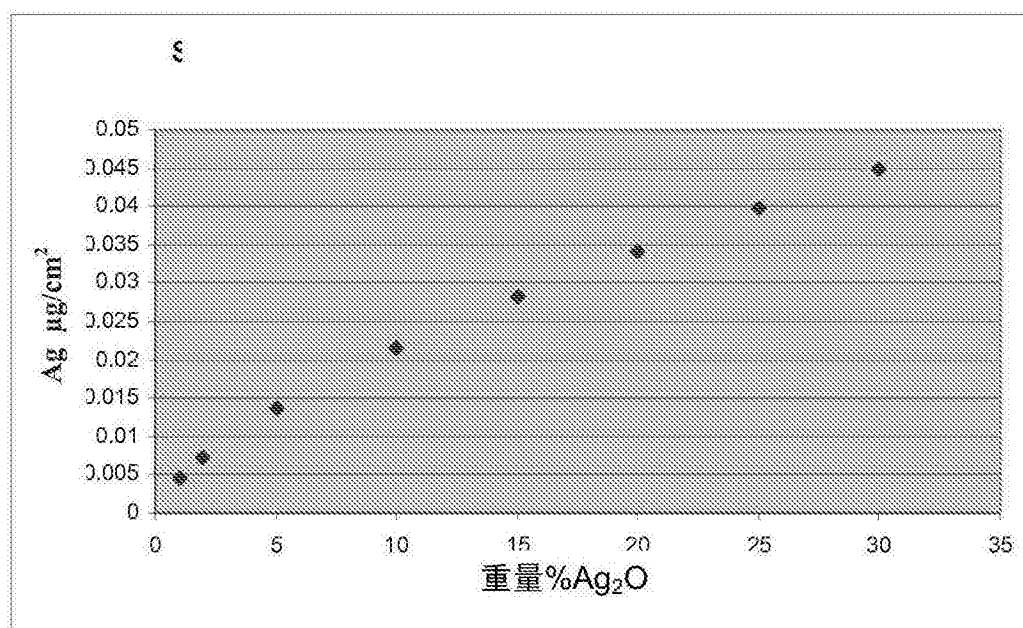


图 6B

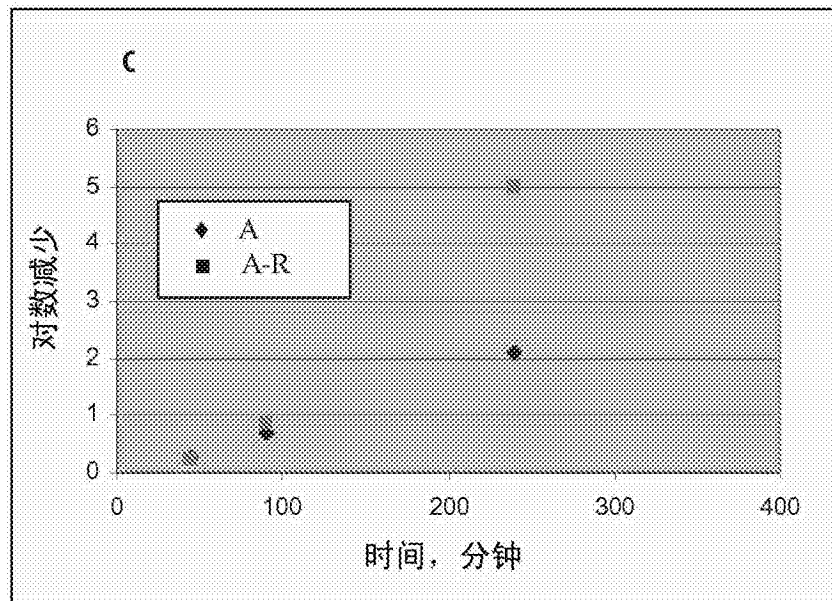


图 7

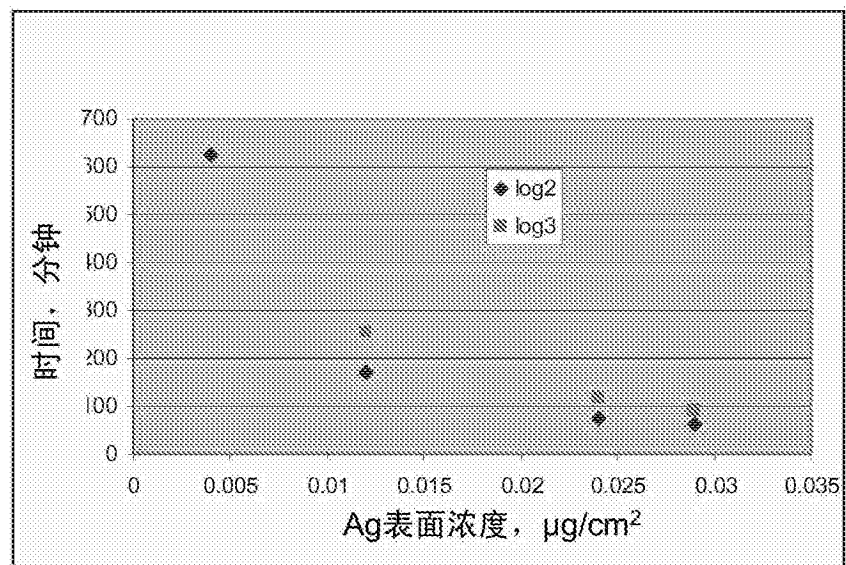


图 8