



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104797137 A

(43) 申请公布日 2015. 07. 22

(21) 申请号 201380045637. 6

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 08. 08

A01N 59/20(2006. 01)

(30) 优先权数据

61/681, 158 2012. 08. 09 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 03. 02

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/054040 2013. 08. 08

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/025949 EN 2014. 02. 13

(71) 申请人 卡普龙股份有限公司

地址 美国弗吉尼亚

申请人 EOS 表面有限责任公司

(72) 发明人 肯尼思·高蒂尔·特林德二世

维克拉姆·卡穆库拉

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 张钦

权利要求书4页 说明书23页 附图7页

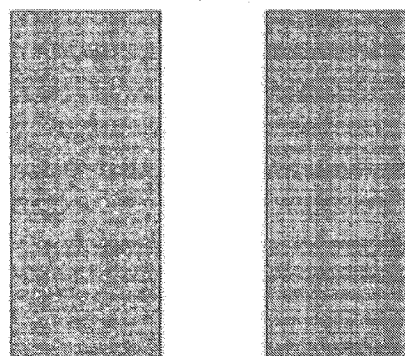
(54) 发明名称

抗微生物固体表面及其处理和制备方法

(57) 摘要

提供在热固性和 / 或热塑性树脂基体内的抗微生物的非 - 全同立构聚合物基硬或半挠性表面, 其中活性抗微生物成分是氧化铜。还描述了其制备方法及其施加方法。本发明涉及赋予抗微生物、抗真菌、抗病毒和杀孢子性能的聚合物固体面板和厚板加工以及聚合物树脂处理剂。

氧化亚铜浸渍的聚合物树脂
(聚酯)



1. 一种复合结构固体材料,它包括聚合物树脂、在所述聚合物树脂内基本上均匀地分散的氧化铜颗粒、和任选地填料材料,其中所述氧化铜以 10-50w/w% 的浓度存在,和其中一部分所述氧化铜颗粒是表面暴露的。

2. 权利要求 1 的复合结构固体材料,其中所述聚合物树脂包括环氧树脂、丙烯酸类树脂或聚酯树脂。

3. 权利要求 1 的复合结构固体材料,其中所述聚合物树脂包括热塑性树脂、热固性树脂、或其组合。

4. 权利要求 1 的复合结构固体材料,其中所述复合结构固体材料进一步包括碳酸钙、大理石、花岗岩、石英、长石、石英岩、及其混合物。

5. 权利要求 1 的复合结构固体材料,其中所述填料材料包括热解法二氧化硅、砂子、粘土、高岭土、粉煤灰、水泥、碎陶瓷、云母、硅酸盐薄片、碎玻璃、玻璃珠、玻璃球、镜子碎片、钢砂、铝砂、碳化物、塑料球、粒化橡胶、粉碎的聚合物复合材料、木屑、锯屑、纸层压板、颜料、着色剂、及其混合物。

6. 权利要求 1 的复合结构固体材料,其中所述填料材料最多占全部组合物重量的 10 — 75wt%。

7. 权利要求 1 的复合结构固体材料,其中所述氧化铜颗粒的尺寸范围为 5- 约 20 微米的优选尺寸,但可以是几乎任何尺寸。

8. 一种成品,它包括权利要求 1 的复合结构固体材料,其中所述成品包括工作台、桌面、工作台面、防溅板、建筑饰面和模塑件、人行道、家庭装饰、露台家具、医院家具、医院病床配件、把手、装饰石材、室内和室外瓷砖、地板、斗篷、墙饰面(包括外墙镶面板和装饰面二者)、卫生洁具、仿石结构浇铸和模塑结构、和在其内合适地掺入了所述复合结构固体材料的其他相关材料。

9. 权利要求 1 的复合结构固体材料,其中所述复合结构固体材料被浇铸成片材。

10. 权利要求 1 的复合结构固体材料,其中使用压塑工艺,浇铸所述复合结构固体材料。

11. 权利要求 1 的复合结构固体材料,其中使用挤出工艺,浇铸所述复合结构固体材料。

12. 权利要求 1 的复合结构固体材料,其中使用注塑工艺,浇铸所述复合结构固体材料。

13. 权利要求 1 的复合结构液体材料,其中所述复合结构液体材料被喷涂或刷漆在表面上。

14. 权利要求 1 的复合结构液体材料,其中所述复合结构液体材料用作复合结构和诸如玻璃增强的塑料、玻璃纤维复合材料、碳纤维复合材料、Kevlar 复合材料和类似物的部件的胶水或粘合剂。

15. 一种制备复合结构固体材料的混合间歇方法,所述复合结构固体材料包括聚合物树脂和基本上均匀地分散于其中的氧化铜颗粒,该方法包括下述步骤:

- ◆混合聚合物树脂、填料和任选的颜料;
- ◆混合催化剂与所述聚合物树脂、填料和任选地所述颜料的混合物;
- ◆同时混合氧化铜或含氧化铜的组合物与所述催化剂到所述聚合物树脂、填料和任

选地所述颜料的所述混合物中,或者分步混合氧化铜或含氧化铜的组合物与所述聚合物树脂、填料和任选地所述颜料的所述混合物和所述催化剂,形成可聚合的复合结构材料;

- ◆在模具内分配所述可聚合的复合结构材料;和
 - ◆提供聚合所述可聚合的复合结构材料的条件,
- 从而制备复合结构固体材料。

16. 权利要求 15 的方法,其中所述方法进一步包括通过改变加入到所述混合物中的填料的量、通过改变加入到所述混合物中的催化剂浓度、或其组合来调节所述混合物的粘度水平。

17. 权利要求 15 的方法,其中所述催化剂是甲乙酮。

18. 权利要求 15 的方法,其中所述聚合物树脂包括环氧树脂、丙烯酸类树脂或聚酯树脂。

19. 权利要求 15 的方法,其中所述聚合物树脂包括热塑性树脂、热固性树脂、或其组合。

20. 权利要求 15 的方法,其中所使用的催化剂是甲乙酮过氧化物、过氧化苯甲酰、丙酮过氧化物、和类似的过氧化物。

21. 权利要求 15 的方法,其中所述填料包括碳酸钙、大理石、花岗岩、石英、长石、石英岩、及其混合物。

22. 权利要求 15 的方法,其中所述填料材料包括热解法二氧化硅、砂子、粘土、粉煤灰、水泥、碎陶瓷、云母、硅酸盐薄片、碎玻璃、玻璃珠、玻璃球、镜子碎片、钢砂、铝砂、碳化物、塑料球、粒化橡胶、粉碎的聚合物复合材料、木屑、锯屑、纸层压板、颜料、着色剂、及其混合物。

23. 权利要求 15 的方法,其中所述填料材料占全部组合物重量的最多 10 — 30wt%。

24. 权利要求 15 的方法,其中所述氧化铜颗粒的尺寸范围为约 5— 约 20 微米。

25. 权利要求 15 的方法,其中所述氧化铜颗粒的尺寸范围为约 5— 约 10 微米。

26. 权利要求 15 的方法,进一步包括制备掺入了所述复合结构固体材料的成品的步骤。

27. 权利要求 26 的方法、其中所述成品包括桌面、工作台面、建筑饰面、人行道、家庭装饰、露台家具、装饰石材、室内和室外瓷砖、地板、斗篷、墙饰面、卫生洁具、和仿石结构桌面、工作台面、建筑饰面和模塑件、人行道、家庭装饰、露台家具、医院家具、医院病床配件、把手、装饰石材、室内和室外瓷砖、地板、斗篷、墙饰面(包括外墙镶面板和装饰面(油漆)二者)、卫生洁具、仿石结构浇铸和模塑结构、和在其内合适地掺入了所述复合结构固体材料的其他相关材料。

28. 权利要求 15 的方法,进一步包括将所述含氧化铜粉末和催化剂的聚合物树脂混合物浇铸成片材的步骤。

29. 权利要求 15 的方法,进一步包括使用压塑法浇铸所述含氧化铜粉末和催化剂的聚合物树脂混合物的步骤。

30. 权利要求 15 的方法,进一步包括使用挤出方法浇铸所述含氧化铜粉末和催化剂的聚合物树脂混合物的步骤。

31. 权利要求 15 的方法,进一步包括使用注塑法浇铸所述含氧化铜粉末和催化剂的聚合物树脂混合物的步骤。

32. 一种制备复合结构固体材料的连续浇铸方法,所述复合结构固体材料包括聚合物树脂和基本上均匀地分散于其中的氧化铜颗粒,该方法包括下述步骤:

◆混合聚合物树脂或填料与氧化铜,直到很好地共混,形成树脂-氧化铜糊剂或填料-氧化铜共混物;

◆分步,随后分别混合所述树脂-氧化铜糊剂或填料-氧化铜共混物与填料或树脂,和任选的颜料,形成含氧化铜的共混组合物;

◆分步,随后混合催化剂与所述含氧化铜的共混组合物,形成可聚合的复合结构材料;

◆在模具内分配所述可聚合的复合结构材料;和

◆提供聚合所述可聚合的复合结构材料的条件,

从而制备复合结构固体材料。

33. 权利要求 32 的方法,其中所述方法进一步包括通过改变加入到所述混合物中的填料的量、通过改变加入到所述混合物中的催化剂浓度、或其组合来调节所述混合物的粘度水平。

34. 权利要求 32 的方法,其中分别混合所述树脂-氧化铜糊剂或填料-氧化铜共混物与填料或树脂,和含第二氧化铜的组合物和任选的颜料。

35. 权利要求 32 的方法,其中所述催化剂是甲乙酮。

36. 权利要求 32 的方法,其中所述聚合物树脂包括环氧树脂、丙烯酸类树脂或聚酯树脂。

37. 权利要求 32 的方法,其中所述聚合物树脂包括热塑性树脂、热固性树脂、或其组合。

38. 权利要求 32 的方法,其中所使用的催化剂是甲乙酮过氧化物、过氧化苯甲酰、丙酮过氧化物、和类似的过氧化物。

39. 权利要求 32 的方法,其中所述填料包括碳酸钙、大理石、花岗岩、石英、长石、石英岩、及其混合物。

40. 权利要求 32 的方法,其中所述填料材料包括热解法二氧化硅、砂子、粘土、粉煤灰、水泥、碎陶瓷、云母、硅酸盐薄片、碎玻璃、玻璃珠、玻璃球、镜子碎片、钢砂、铝砂、碳化物、塑料球、粒化橡胶、粉碎的聚合物复合材料、木屑、锯屑、纸层压板、颜料、着色剂、及其混合物。

41. 权利要求 32 的方法,其中所述填料材料占全部组合物重量的最多 10—30wt%。

42. 权利要求 32 的方法,其中所述氧化铜颗粒的尺寸范围为约 5—约 20 微米。

43. 权利要求 32 的方法,其中所述氧化铜颗粒的尺寸范围为约 5—约 10 微米。

44. 权利要求 32 的方法,进一步包括制备掺入了所述复合结构固体材料的成品的步骤。

45. 权利要求 44 的方法,其中所述成品包括桌面,工作台面,建筑饰面,人行道,家庭装饰,露台家具,装饰石材,室内和室外瓷砖,地板,斗篷,墙饰面,卫生洁具,和仿石结构桌面,工作台面,建筑饰面和模塑件,人行道,家庭装饰,露台家具,医院家具,医院病床配件,把手,装饰石材,室内和室外瓷砖,地板,斗篷,墙饰面(包括外墙镶面板和装饰面(油漆)二者),卫生洁具,仿石结构浇铸和模塑结构,和在其内合适地掺入了所述复合结构固体材料的其他相关材料。

46. 权利要求 32 的方法,进一步包括将所述含氧化铜粉末和催化剂的聚合物树脂混合物浇铸成片材的步骤。

47. 权利要求 32 的方法,进一步包括使用压塑法浇铸所述含氧化铜粉末和催化剂的聚合物树脂混合物的步骤。

48. 权利要求 32 的方法,进一步包括使用挤出方法浇铸所述含氧化铜粉末和催化剂的聚合物树脂混合物的步骤。

49. 权利要求 32 的方法,进一步包括使用注塑法浇铸所述含氧化铜粉末和催化剂的聚合物树脂混合物的步骤。

50. 通过权利要求 32 的方法制备的复合结构固体材料,进一步包括所述含氧化铜粉末和催化剂的聚合物树脂混合物,使用喷涂或油漆施加方法。

51. 一种给复合结构固体材料赋予抗微生物活性的方法,所述方法包括制备含分散在其内的氧化铜的复合结构固体材料,其中所述氧化铜以 10-50w/w% 的浓度存在,和其中一部分所述氧化铜颗粒是表面暴露的。

52. 权利要求 51 的方法,其中所述复合结构固体材料的暴露表面具有抗微生物下降活性,所述抗微生物下降活性代表在 24 小时的样品培养内微生物单位下降 90%。

53. 权利要求 52 的方法,其中所述复合结构固体材料的暴露表面的特征在于它能反复暴露于有机物挑战下,同时在所述 24 小时的样品培养时间段期间维持所述抗微生物下降活性。

54. 权利要求 51 的方法,其中所述抗微生物活性代表杀细菌、杀孢子或细菌抑制活性。

55. 权利要求 51 的方法,其中所述抗微生物活性代表杀真菌、杀病毒、真菌抑制或病毒抑制活性。

抗微生物固体表面及其处理和制备方法

发明领域

[0001] 本发明涉及聚合物固体面板和厚板加工以及赋予抗细菌、抗真菌、抗病毒和杀孢子性能的聚合物树脂处理剂。

[0002] 发明背景

[0003] 微生物（细菌、真菌、病毒和孢子）是我们日常生活的一部分且位于几乎所有硬表面上。由于细菌、真菌、病毒和孢子可在大多数硬表面上存留，特别地，若存在甚至少量湿气，对于不同的时间段，则这些表面变为感染的容器，并可传输到与所述表面接触的寄主上。除非表面用抗微生物剂特别处理，尤其是若该表面潮湿的话，否则细菌、真菌和病毒具有在硬表面上建立存在的可能性。这种表面使得可负面影响发病率和死亡率的致病微生物进入到寄主内。

[0004] 消除或减少接触暴露于固体表面上存在的微生物下的一种方式是在固体表面内部或者其上引入抗微生物化合物。已知铜离子释放化合物（例如氧化铜）是高度有效的杀微生物剂，它被证明对细菌、真菌和病毒高度有效 [Gabbay 等人 (2002) The FASEB Journal express article 10.1096/jf.04-2029fje. 于 2004 年 9 月 2 日在线出版]。

[0005] 在大多数情况下，可掺入到聚合物内的金属氧化物量受到限制 (US 2004/0247653)，这是由于在生成固体表面聚合物面板和厚板材料所需的交联和化学结合机理的中断中金属氧化物的干扰性质导致的。由于抗微生物活性成比例地与氧化铜的负载相关，因此这一限制影响了含氧化铜的抗微生物硬表面材料的实际开发。

[0006] 由铜及其合金制备的台面有效地控制台面的硬表面上的微生物负担，这在 "Sustained Reduction of Microbial Burden on Common Hospital Surfaces through Introduction of Copper" [Michael G Schmidt, Hubert H Attaway, Peter A Sharpe, Joseph John Jr, Kent A Sepkowitz, Andrew Morgan, Sarah E Fairey, Susan Singh, Lisa L Steed, J Robert Cantey, Katherine D Freeman, Harold T Michels 和 Cassandra D Salgado. J Clin-Microbiol, 2012 年 7 月, 第 50 卷第 7 期, 2217-2223。于 2012 年 5 月 2 日提前出版, doi:10.1128/JCM.01032-12] 中得到证实。

[0007] 然而，铜及其合金昂贵且它们掺入的实用性在技术上具有挑战性又昂贵。另外，在许多情况下，金属硬表面常常可能是不吸引人的，因为存在氧化着色以及难以在美学上维持。

[0008] 离子杀灭机理的效果在文献中已被很好地论述。已证明氧化铜是有效的抗微生物剂 [Current Medicinal Chemistry, 2005, 12, 2163-2175 21630929-8673/052005 Bentham Science Publishers Ltd. "Copper as a Biocidal Tool" Gadi Borkow* 和 Jeffrey Gabbay]。

[0009] 尽管事先已知在复合结构固体材料内掺入铜会赋予其抗微生物活性，和尤其是尽管已知氧化铜是有效的抗微生物剂，但迄今为止复合结构固体材料受到限制，因为在这些材料内部不可能实现大于 10% w/w 含铜颗粒的负载。

[0010] 发明概述

[0011] 本发明提供高氧化铜负载的复合结构固体材料,它是杀生物的。

[0012] 在一些实施方案中,本发明提供高的铜化合物负载以及它们的掺入体系,以在通过合成方法生成的硬表面上提供高度有效的抗微生物性能,同时维持产品美学外观和维持受益于杀生物性能的制备产品的产品强度及可操作性。由于在抗微生物功效和负载水平之间存在直接关系,但由于高的负载水平可负面影响产品质量,因此克服了这些冲突的发现是令人惊奇的,并提出了在拥有结构完整性和合适地满意的外观下掺入高负载水平的铜颗粒的产品与方法。

[0013] 在一些实施方案中,本发明提供一种复合结构固体材料,它包括聚合物树脂和基本上均匀地分散于其中的氧化铜颗粒,和任选地进一步包括填料材料,其中所述氧化铜以10-50w/w%的浓度存在,和其中一部分所述氧化铜颗粒是表面暴露的。

[0014] 在一些实施方案中,本发明提供一种成品,其包括本文中描述的复合结构固体材料。

[0015] 在一些实施方案中,本发明提供一种成品,其包括本文中描述的复合结构液体粘合材料,所述复合结构液体粘合材料可掺入到结构层压体内、喷洒或刷涂到表面上,并硬化以提供抗微生物表面。

[0016] 在一些实施方案中,本发明提供一种制备复合结构固体材料的间歇混合方法,所述复合结构固体材料包括聚合物树脂和基本上均匀地分散于其中的氧化铜颗粒,该方法包括下述步骤:

[0017] o 混合聚合物树脂、填料和任选的颜料;

[0018] o 混合催化剂与所述聚合物树脂、填料和任选的颜料的混合物;

[0019] o 同时混合氧化铜或含氧化铜的组合物与所述催化剂到所述聚合物树脂、填料和任选的颜料的混合物中,或者分步混合氧化铜或含氧化铜的组合物与所述聚合物树脂、填料和任选的颜料的混合物和所述催化剂,形成可聚合的复合结构材料;

[0020] o 在模具内分配所述可聚合的复合结构材料;和

[0021] o 提供聚合所述可聚合的复合结构材料的条件,

[0022] 从而制备复合结构固体材料。

[0023] 在一些实施方案中,本发明提供制备复合结构固体材料的连续浇铸方法 (pour process),所述复合结构固体材料包括聚合物树脂和基本上均匀地分散于其中的氧化铜颗粒,该方法包括下述步骤:

[0024] ◆ 混合聚合物树脂或填料与氧化铜,直到充分共混,形成树脂-氧化铜糊剂或填料-氧化铜共混物;

[0025] ◆ 随后分别分步混合所述树脂-氧化铜糊剂或填料-氧化铜共混物与填料或树脂和任选的颜料,形成含氧化铜的共混组合物;

[0026] ◆ 随后分步混合催化剂与所述含氧化铜的共混组合物,形成可聚合的复合结构材料;

[0027] ◆ 在模具内分配所述可聚合的复合结构材料;和

[0028] ◆ 提供聚合所述可聚合的复合结构材料的条件,

[0029] 从而制备复合结构固体材料。

[0030] 在一些实施方案中,本发明提供通过本文中描述的方法制备的复合结构固体材

料。

[0031] 在一些实施方案中,本发明提供赋予复合结构固体材料抗微生物活性的方法,所述方法包括制备含分散于其中的氧化铜的复合结构固体材料,其中所述氧化铜以 10-50w/w% 的浓度存在,和其中一部分所述氧化铜颗粒是表面暴露的。

[0032] 附图简述

[0033] 图 1 描绘了两个具体的复合结构固体材料的照片,它们含有氧化铜和聚酯和丙烯酸类树脂共混物以及两种不同的颜料。

[0034] 图 2 描绘了本发明的一种具体的复合结构固体材料的杀生物活性。图 2A 证明了本发明的一种具体的复合结构固体材料对革兰氏阳性菌、革兰氏阴性菌的抗微生物活性和抗真菌活性。图 2B 证明了本发明的一种具体的复合结构固体材料对梭状芽胞杆菌 (*C. difficile*) 孢子的杀孢子活性。图 2C 证明了本发明的另一种具体的复合结构固体材料的抗细菌活性。

[0035] 图 3 描绘了本发明生产一种具体的复合结构固体材料的具体方法的方框图。根据这一附图中描述的方面,制备含聚合物树脂、氧化亚铜、氧化铜或其组合和颜料的母料。共混各材料并在高温下挤出,以生产其氧化铜浓度被验证的母料粒料。然后将含氧化铜的聚合物树脂的粒料分级和分类,之后加入到具有催化剂和更多有机和无机颜料的聚合物树脂中。在这一阶段中,氧化铜可以粉末或母料粒料或这二者的组合形式包括到聚合物树脂和催化剂当中。可在真空压力下任选地混合这些材料,然后挤出所述混合物并模塑和浇铸成硬表面,之后在 20 - 90℃ 下固化。然后测试硬表面的组成和颜色,之后完工并在 40-220 粒度 (grit) 下使用湿砂磨工艺抛光和生产了聚合物固体面板。

[0036] 图 4A, 4B, 4C 和 4D 代表一系列扫描电子显微照片,它们描绘了在本发明的具体的复合固体材料当中铜颗粒的基本上均匀分布。图 4A 和 4B 示出了本发明的具体的复合固体材料的顶面的图像,图 4C 和 4D 示出了本发明的具体的复合固体材料的底面的图像。图 4E 提供了 EDS 结果,它证明了在显微照片中观察到的颗粒是铜颗粒。

[0037] 图 5 是本发明的具体的连续浇铸方法的方框图。

[0038] 发明详述

[0039] 令人惊奇地,如本文中证明的,提供了生产复合结构固体材料的方法,所述方法包括:

- [0040] 1. 混合聚合物树脂和颜料;
- [0041] 2. 加入催化剂;
- [0042] 3. 加入填料和含氧化铜的 PET 母料;
- [0043] 4. 或者加入氧化铜粉末;
- [0044] 5. 或者加入含氧化铜的 PET 母料和氧化铜粉末这二者;和
- [0045] 6. 将所得混合物浇铸到模具内。

[0046] 生产复合结构固体材料的本发明方法的特征在于,所述材料显示出 10% wt/wt 以上和甚至更高的加强的氧化铜负载,且没有牺牲其结构完整性,例如硬度或织构均匀度。

[0047] 正如本文中证明的,根据本发明的一些具体方法和复合材料,这些材料或者由此生产的材料显示出快速且有效的抗微生物活性,可应用于抗多种微生物,其中包括细菌和真菌、孢子和病毒。事实上,正如本文中证明的,当根据本文中以下描述的实施例制备的固

体材料与图 2 所示的革兰氏阳性菌、革兰氏阴性菌和真菌物种接触时,在 2 小时内微生物数量下降 99.9%,和在 24 小时内孢子数量下降 90%。

[0048] 因此,本发明提供在固体材料内高的铜负载的方法与产品。因此,本发明的目的是提供具有高的氧化铜和铜化合物负载的复合结构固体材料,如本文描述的。

[0049] 在一些实施方案中,本发明提供一种复合结构固体材料,它包括聚合物树脂和基本上均匀地分散于其中的氧化铜颗粒,任选地进一步包括填料材料,其中所述氧化铜以 10-50w/w% 的浓度存在,和其中一部分所述氧化铜颗粒是表面暴露的。

[0050] 在一些实施方案中,本发明提供了一种复合结构固体材料,它包括聚合物树脂和基本上均匀地分散于其中的铜颗粒,任选地进一步包括填料材料,其中所述铜颗粒以 10-50w/w% 的浓度存在,和其中一部分所述氧化铜颗粒是表面暴露的。

[0051] 在一些实施方案中,这种含铜颗粒的化合物可包括碘化铜,硫氰酸铜,和在一些实施方案中,这些方法和由此生产的材料可利用本文中描述的含铜母料。在一些实施方案中,该母料由 PCT 国际申请公布号 WO 2006/100665 中描述的材料制备 / 组成,本文中通过参考在此全部引入该文献。在一些实施方案中,含铜化合物包括铜盐,例如氯化铜、氟化铜、硫酸铜,和其他,这些是本领域技术人员了解的。

[0052] 在一些实施方案中,本发明提供含本文描述的复合结构固体材料的成品。

[0053] 在一些实施方案中,本发明提供含本文描述的复合结构液体粘合材料的成品,所述复合结构液体粘合材料可掺入到结构层压体内、喷洒或刷涂到表面上,并硬化以提供抗微生物表面。

[0054] 在一些实施方案中,所述复合结构固体材料是人造或合成大理石。在一些实施方案中,术语“人造或合成大理石”是指在建筑产品中使用的材料,它可替代通常由采石、切割和抛光的大理石制成的表面。该术语尤其应当理解为包括在其中期望硬表面的设置中应用的任何固体表面。

[0055] 在一些实施方案中,本发明的复合结构固体材料(其中包括本文描述的人造大理石在内)包括大理石,缟玛瑙(onyx)和石英铺面的其他固体表面材料和再造石,其以一部分树脂基体形式存在,在一些实施方案中,所述树脂基体可进一步包括填料。

[0056] 在一些实施方案中,本文中预期的人造石的用途包括在填充的不饱和聚酯基底上未填充的不饱和聚酯的凝胶涂层的用途。在一些实施方案中,该填料可包括碳酸钙或类似材料,这是本领域技术人员了解的。

[0057] 在一些实施方案中,本文预期的缟玛瑙的用途包括在填充的不饱和聚酯基底上未填充的不饱和聚酯的凝胶涂层的用途。在一些实施方案中,该填料可包括三水合氧化铝。

[0058] 在一些实施方案中,本发明的复合结构固体材料可包括填充的树脂材料,和在一些实施方案中,与人造石或缟玛瑙不同,不可能包括凝胶涂层。

[0059] 在一些实施方案中,本发明的复合结构固体材料可利用固体表面 **Corian®** 材料(E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Del.),它包括用三水合氧化铝填充的丙烯酸类基体,所述基体如本文描述的被进一步改性,以 >10-50w/w% 的浓度掺入基本上均匀地分散于其中的氧化铜颗粒,和其中一部分所述氧化铜颗粒是表面暴露的。

[0060] 在一些实施方案中,本发明的复合结构固体材料可利用石英表面材料,例如 Silestone, Ceasarstone, 或 **Zodiaq®** 材料(E. I. du Pont de Nemours and

Company, Wilmington, Del.), 它包括用石英或其他类似填料填充的不饱和聚酯基体, 所述基体如本文描述的被进一步改性, 以 10-50w/w% 的浓度掺入基本上均匀地分散于其中的氧化铜颗粒, 和其中一部分所述氧化铜颗粒是表面暴露的。

[0061] 在一些实施方案中, 本发明的复合结构固体材料包括聚合物树脂。

[0062] 在一些实施方案中, 所述树脂由含在选自下述中的材料内溶解的丙烯酸基聚合物的浆液制成: 丙烯酸基单体溶液, 和含乙烯基单体以供与作为主要组分的丙烯酸基单体共聚的混合单体溶液; 所述填料是三水合氧化铝; 和抗微生物剂包括氧化铜。

[0063] 在一些实施方案中, 所述复合结构固体材料在本文中可被同义地称为“树脂基体”或“基体”。本文中所使用的术语“基体”要理解为包括填料和其他添加剂可分散于其中的聚合物树脂组分。

[0064] 在一些实施方案中, 所预期的构成树脂基体的本发明的聚合物树脂包括热塑性树脂、热固性树脂、及其组合。

[0065] 在一些实施方案中, 热塑性树脂可包括本领域已知且适合于所预期的应用的任何热塑性树脂, 例如, 但没有限制地, 这种热塑性树脂可包括烯烃聚合物 (例如, 低和高密度聚乙烯和聚丙烯), 二烯烃聚合物 (例如聚丁二烯和新戊二烯弹性体), 乙烯基聚合物 (例如, 聚苯乙烯, 丙烯酸类和聚氯乙烯), 氟聚合物 (例如, 聚四氟乙烯) 和杂链聚合物 (例如, 聚酰胺, 聚酯, 聚氨酯, 聚醚, 聚缩醛和聚碳酸酯)。热固性树脂包括酚类树脂, 氨基树脂, 不饱和聚酯树脂, 环氧树脂, 聚氨酯, 硅氧烷聚合物, ABS, SAN, ASA。

[0066] 在一些实施方案中, 环氧树脂可包括本领域已知且适合于预期应用的任何环氧树脂, 例如, 但没有限制地, 这种环氧树脂可包括双酚 A 型, 双酚 F 型, 酚醛清漆树脂, 脂环族环氧树脂, 卤化环氧树脂和环状脂族环氧树脂。

[0067] 在一些实施方案中, 所述聚合物树脂可包括不饱和聚酯树脂, 所述不饱和聚酯树脂本身可包括特征在于它们的反应性以在碳原子内存在双键或三键为基础的不饱和聚酯树脂。在本发明的共混物中以约 5wt% 的速率加成到聚酯树脂上的丙烯酸类组分还包括聚苯乙烯, 甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 或聚 (苯乙烯)/MMA 的组合。

[0068] 在一些实施方案中, 所述聚合物树脂可包括添加剂供应到其中的本文描述的任何树脂, 例如有助于树脂中单体单元固化 / 交联的添加剂, 且可掺入催化剂以影响所述固化 / 交联。

[0069] 在一些实施方案中, 本发明涵盖使用零 - 长度 (zero-length) 催化剂, 或者, 在一些实施方案中, 催化剂是非零 - 长度的, 且被视为本发明的聚合物基体的一部分。

[0070] 在一些实施方案中, 所述聚合物树脂可包括丙烯酸类树脂, 所述丙烯酸类树脂本身可包括任何已知的丙烯酸类树脂, 其非限制性实例包括各种常规丙烯酸基单体, 丙烯酸基部分聚合物, 除了丙烯酸基单体以外的共聚用乙烯基单体, 或部分聚合物。在一些实施方案中, 这种丙烯酸类聚合物可以是 (甲基) 丙烯酸酯。本文中所使用的“(甲基) 丙烯酸”要理解为是指“丙烯酸和 / 或甲基丙烯酸”。(甲基) 丙烯酸酯的实例包括 (甲基) 丙烯酸甲酯, (甲基) 丙烯酸乙酯, (甲基) 丙烯酸苄酯, (甲基) 丙烯酸缩水甘油酯。

[0071] 在一些实施方案中, 丙烯酸类树脂可包括固体表面, 例如 **Corian®**, 所述固体表面包括本文以上描述的具有 ATH 填料的聚 (甲基丙烯酸甲酯) (PMMA), 和在一些实施方案中, 本发明的聚合物树脂可包括石英表面, 例如 **Zodiaq®** 材料, 所述石英表面包括具有石

英或其他氧化硅填料的不饱和聚酯 (UPE) 树脂。在一些实施方案中, 含根据这一方面的聚合物树脂的复合结构固体材料可进一步含有颜料, 粒状形式的再磨自材料 (reground self material) 和在美国专利 Nos. 3, 847, 865 和 4, 085, 246 中公开的其他添加剂, 这两篇专利通过参考引入本文。

[0072] 在一些实施方案中, 本发明的复合结构固体材料可进一步包括填料, 所述填料本身可包括任何已知的合适的填料材料, 这是本领域技术人员了解的。这种填料材料的非限制性实例可包括石英, 石英粉, 二氧化硅粉末, 石头粉末, 碎玻璃片, 碳酸钙, 滑石, 三水合铝和触变剂添加剂 (如热解法二氧化硅), 和有机基粘土, 和其他, 这是本领域技术人员了解的。在一些实施方案中, 掺入到本发明的复合结构固体材料内的填料相对于聚合物树脂的用量将是适合于待生产的材料的特定应用的比例, 这是本领域技术人员了解的。

[0073] 在一些实施方案中, 所述聚合物树脂包括环氧树脂、丙烯酸类树脂或聚酯树脂, 和在一些实施方案中, 所述聚合物树脂包括热塑性树脂、热固性树脂、或其组合。在一些实施方案中, 复合结构固体材料进一步包括碳酸钙、大理石、花岗岩、石英、长石、大理石和石英岩、及其混合物。

[0074] 在一些实施方案中, 所述复合结构固体材料进一步包括本文描述的填料材料, 所述填料材料包括热解法二氧化硅、砂子、粘土、粉煤灰、水泥、碎陶瓷、云母、硅酸盐薄片、碎玻璃、玻璃珠、玻璃球、镜子碎片、钢砂、铝砂、碳化物、塑料球、粒化橡胶、粉碎的聚合物复合材料、木屑、锯屑、纸层压板、颜料、着色剂、及其混合物。

[0075] 在一些实施方案中, ATH 填料占全部组合物重量的 10-30%。

[0076] 在一些实施方案中, 用于压缩方法的 ATH 和 / 或石英 (二氧化硅) 粉尘 (非常硬的材料) 占 20-70%。

[0077] 在一些实施方案中, 对于可喷洒 / 可刷涂的应用, 增稠剂 (热解法二氧化硅) 为约 5-30%。

[0078] 本发明的复合结构固体材料包括以 10-50w/w% 的浓度基本上均匀分散于其中的氧化铜颗粒。

[0079] 根据这一方面, 和在一些实施方案中, 一部分所述氧化铜颗粒是表面暴露的。

[0080] 在一些实施方案中, 作为制备本发明的复合结构固体材料的方法的函数, 掺入氧化铜颗粒, 其掺入方式使得氧化铜颗粒不经历与在制备本发明的复合结构固体材料中所使用的浆液制剂 (因预处理硅酸盐的粉末, PMMA, 聚酯蜡或其他封装材料而导致的) 中的化合物的任何化学相互作用。

[0081] 根据这一方面, 和在一些实施方案中, 氧化铜颗粒均匀地分散在本文描述的树脂基体内。

[0082] 在一些实施方案中, 抗微生物的氧化铜颗粒的均匀分散赋予在贯穿本发明的固体表面聚合物面板材料本体中和不仅在固体表面聚合物面板材料的表面上均匀的杀生物或生物抑制活性。

[0083] 在一些实施方案中, 根据这一方面, 在固体材料当中分散的这种均匀地分布的抗微生物特征是尤其有用的, 例如当通过刮擦最外层的一个或多个表面解决随着使用时间流逝在本发明的一些选择的固体表面聚合物面板材料中引入的表面缺陷时, 而其中迄今为止, 其他表面处理过的材料将导致特征不再在于具有抗微生物活性的表面。根据本发明的

这一方面,氧化铜颗粒均匀地分布以在贯穿固体材料中分散的事实允许除去一层或多层表面层,同时提供特征仍然在于有效的抗微生物活性的新的清洁的暴露表面。

[0084] 在一些实施方案中,存在氧化铜颗粒的量将赋予复合结构固体材料抗微生物活性,使得在材料的暴露表面与微生物物种接触时容易确定这种活性。

[0085] 在一些实施方案中,这种抗微生物效果可提供杀微生物或微生物抑制活性,例如它可在 2 小时暴露下提供微生物数量下降 3-log,或者例如在暴露于本发明的复合结构固体材料下之后可提供孢子数量下降超过 90%,这通过采用本文描述的“Antimicrobial Hard Surface Test”和“Antimicrobial Hard Surface Wipe Test”获得的结果来证明。

[0086] 在不束缚于理论的情况下,根据这一方面,通过在本文描述的材料内掺入的氧化铜颗粒赋予的抗微生物功效可能是铜离子释放到暴露环境中导致的。尽管优选的功效模式是借由水或蒸汽桥,但令人惊奇地发现,甚至在似乎干燥表面中也具有功效,这可能是在微生物本身中的水导致的。

[0087] 在一些实施方案中,氧化铜颗粒的尺寸为约 0.1-约 20 微米,和在一些实施方案中,氧化铜颗粒的尺寸为约 1-约 20 微米,和在一些实施方案中,氧化铜颗粒的尺寸为约 5-约 20 微米,和在一些实施方案中,氧化铜颗粒的尺寸为约 5-约 10 微米,且在形成硬化材料之后保持相同的尺寸。

[0088] 在一些实施方案中,本发明的“复合结构固体材料”包括分散在有机聚合物基体内的微细矿物填料的非-多孔复合材料。在一些实施方案中,术语“有机聚合物基体”与树脂“基体”同义。

[0089] 在一些实施方案中,本发明提供包括本文描述的复合结构固体材料的成品。

[0090] 在一些实施方案中,这种成品可包括桌面,柜台,建筑饰面和模塑件,人行道,家庭装饰,露台家具,医院家具,医院病床配件,把手,装饰石材,室内和室外瓷砖,地板,斗篷,墙饰面(喷镀板和装饰面(漆层)二者),卫生洁具,仿石结构浇铸和模塑结构,和在其内合适地掺入了复合结构固体材料的其他相关材料。

[0091] 在一些实施方案中,一些预期的成品可包括浴室盥洗台面,水槽,淋浴隔间,车身底板,墙板,和装饰件,和厨房台面和地板瓷砖,以及其他功能和/或装饰性表面。在一些实施方案中,一些预期的成品可包括家具,衬里材料和固定的小制品。在一些实施方案中,一些预期的成品可包括在其中暴露于致病微生物的几率可能较大的健康装置中遇到的任何表面。根据这一方面,和在一些实施方案中,一些预期的成品可包括在医院,收容所,疗养院,内科医师或其他健康临床医学家的办公室中以及在商业和家庭食品制备设施中遇到的任何表面。

[0092] 在一些实施方案中,一些预期的成品可包括作为确保个人卫生的方案的一部分可能接触的任何表面,例如浴室设施。

[0093] 在一些实施方案中,本发明的成品包括可用于装饰性固体表面的材料,例如用作建筑产品的那些,例如浴室盥洗室台面,水槽,地板瓷砖,淋浴隔间和厨房台面的那些。家具,卫生用途,衬里材料,和各种制品,例如办公室供应品和商店展示架也可以是预期的成品材料,以及包含复合结构固体材料的非常薄的涂层的层压体或其他材料。

[0094] 在一些实施方案中,这种成品也可包括在家庭浴室,公共厕所,游泳池区域,宿舍,体育馆和运动设施中的表面:水槽,台面,淋浴墙和底部,地板瓷砖,和在使用过程中变湿的

其他墙。在一些实施方案中,这种成品也可包括在医疗护理设施中的表面,例如医院,诊所,医疗车,和疗养院中的表面,本发明提供在例如病房,洗衣房,污染的亚麻布区域,员工和访问者区域,重病特别护理和冠心病护理单元和走廊中的台面,水槽,淋浴墙和底部,地板瓷砖,和防溅板用表面形式的抗微生物保护。

[0095] 本发明的成品和 / 或复合结构固体材料也可应用于在与之存在直接和间接食品接触的地方提供抗微生物保护。一些实例是台面,水槽,防溅板,地板,和厨房桌面;饭店与快餐公司的桌面,沙拉吧台面和护罩,食品隔离区域,脏盘区域,和器皿洗涤及干燥区域;其中营养物质损失没有过多的屠宰场内的某些区域;在罐装,冷冻,红肉包装,和面包及面粉糕饼生产设施中的桌子,台面,地板和防溅板区域;和杂货店及新鲜食品台面,显示器和杂货店内的其他固定设备。

[0096] 在一些实施方案中,本发明的复合结构固体材料可用于抑制并破坏在家庭,健康护理和食品制备环境中遇到的许多常见的有害微生物。在这些环境中(例如当这种环境保持湿润,潮湿或变潮湿时)通常发现的微生物包括细菌,酵母,真菌和病毒。实例包括但不限于各种革兰氏阳性菌和革兰氏阴性菌,真菌和病毒,其中包括但不限于大肠杆菌(*Escherichia coli*),念珠真菌(*Candida albicans*),金黄色葡萄球菌(*Staphylococcus aureus*),霍乱沙门菌(*Salmonella choleraesuis*),李斯特氏菌(*Listeria weshimeri*)和克雷伯氏肺炎杆菌(*Klebsiella pneumonia*)。

[0097] 在一些实施方案中,将复合结构固体材料铸塑成片材。在一些实施方案中,使用压塑工艺,铸塑所述复合结构固体材料。在一些实施方案中,使用挤出方法,铸塑所述复合结构固体材料。在一些实施方案中,使用注塑方法,铸塑所述复合结构固体材料。

[0098] 在一些实施方案中,首先制备其中氧化铜粉末最终在悬浮体内的粘稠混合物形式的复合结构固体材料,当喷洒或施加时,在溶剂蒸发之后将在施加了喷雾 / 制剂的表面的顶部上提供硬化的固体薄膜。在一些实施方案中,这种施加导致多层薄膜,其特征不在于这种薄膜包括聚合物树脂和基本上均匀地分散于其中的氧化铜颗粒,其中所述氧化铜以 10-50w/w% 的浓度存在和其中一部分所述氧化铜颗粒是表面暴露的。

[0099] 要理解,本发明的复合结构固体材料包括基本上均匀地分散于其中的氧化铜颗粒,其中氧化铜以 10-50w/w% 的浓度存在,或在一些实施方案中,8-60w/w% 的浓度存在,或在一些实施方案中,以 15-40w/w% 的浓度存在,或在一些实施方案中,以 15-30w/w% 的浓度存在。

[0100] 在一些实施方案中,本发明提供制备复合结构固体材料的连续浇铸方法,所述复合结构固体材料包括聚合物树脂和基本上均匀地分散于其中的氧化铜颗粒,该方法包括下述步骤:

[0101] ◆混合聚合物树脂或填料与氧化铜,直到很好地共混,形成树脂-氧化铜糊剂或填料-氧化铜共混物;

[0102] ◆随后分别分步混合所述树脂-氧化铜糊剂或填料-氧化铜共混物与填料或树脂和任选的颜料,形成含氧化铜的共混组合物;

[0103] ◆随后分步混合催化剂与所述含氧化铜的共混组合物,形成可聚合的复合结构材料;

[0104] ◆在模具内分配所述可聚合的复合结构材料;和

- [0105] ◆提供聚合所述可聚合的复合结构材料的条件，
- [0106] 从而制备复合结构固体材料。
- [0107] 在一些方面中，提供催化剂与所述含氧化铜的共混组合物的随后混合以形成可聚合的复合结构材料的步骤是指形成材料，其可有原因地或者无原因地制备以固化 / 硬化。
- [0108] 在一些实施方案中，本发明提供制备复合结构固体材料的混合间歇方法，所述复合结构固体材料包括聚合物树脂和基本上均匀地分散于其中的氧化铜颗粒，该方法包括下述步骤：
- [0109] ◆混合聚合物树脂、填料和任选的颜料；
- [0110] ◆混合催化剂与所述聚合物树脂、填料和任选的颜料的混合物；
- [0111] ◆同时混合氧化铜或含氧化铜的组合物与所述催化剂到所述聚合物树脂、填料和任选的颜料的混合物中，或者分步混合氧化铜或含氧化铜的组合物与所述聚合物树脂、填料和任选的颜料的混合物和所述催化剂，形成可聚合的复合结构材料；
- [0112] ◆在模具内分配所述可聚合的复合结构材料；和
- [0113] ◆提供聚合所述可聚合的复合结构材料的条件，
- [0114] 从而制备复合结构固体材料。
- [0115] 在一些实施方案中，本发明提供制备复合结构固体材料的方法，所述复合结构固体材料包括聚合物树脂和基本上均匀地分散于其中的氧化铜颗粒，该方法包括下述步骤：
- [0116] ◆充分混合聚合物树脂和颜料；
- [0117] ◆分步加入催化剂到所述聚合物树脂和颜料的混合物中，形成含催化剂的聚合物树脂混合物；
- [0118] ◆任选地分步加入填料到所述含催化剂的聚合物树脂混合物中，形成含填料 - 催化剂的聚合物树脂混合物；
- [0119] ◆分步或同时加入氧化铜或含氧化铜的组合物到所述含催化剂的聚合物树脂混合物或所述含填料 - 催化剂的聚合物树脂混合物中，形成含氧化铜的聚合物树脂、颜料和催化剂混合物，
- [0120] ◆在模具内分配所述含氧化铜的聚合物树脂，颜料和催化剂的混合物，任选地同时施加真空；和
- [0121] ◆任选地施加压力，固化所述含氧化铜的聚合物树脂、颜料和催化剂混合物，
- [0122] 从而制备复合结构固体材料。
- [0123] 在一些实施方案中，氧化铜粉末包括 Cu_2O ，和在一些实施方案中，氧化铜粉末包括 CuO ，和在一些实施方案中，氧化铜粉末包括它们的混合物。在优选的实施方案中，尺寸可以变化且该方法可利用最多 20 微米的粒度，且预期具体的尺寸为 5 — 10 微米。在一些实施方案中，预期 0.1-20 微米的粒度。
- [0124] 进一步示出了氧化铜进入到材料内的体系，该体系允许通过延迟硬化来模塑和铸塑材料，所述硬化通过所述复合物中的催化剂和氧化铜这二者引起。在正常情况下，催化剂和氧化铜这二者单独将引起所述混合物几乎立即凝结，但令人惊奇地发现，当作为最后的步骤一起混合催化剂和氧化铜时，或者当作为最后的成分加入氧化铜时，或者当形成氧化铜和填料的共混物时，或者当形成氧化铜和树脂的糊剂时，凝结被延迟。
- [0125] 令人惊奇地发现，在所述复合材料的制备方法中操作特定步骤可显著影响实现均

匀分布和优化生产本文描述的复合固体材料的能力。

[0126] 进一步令人惊奇地发现,可在混合工艺刚开始时加入催化剂,和可作为最后的混合阶段加入氧化铜,且这一顺序还延迟凝结。

[0127] 在一个实施方案中,发现,氧化铜当作为所述工艺的最后步骤加入时引起浆液凝结延迟,和只要在最后阶段中加入氧化铜,则在凝结中存在延迟,所述延迟允许应用到最终用途,例如喷洒用途上。

[0128] 本发明还提供赋予复合结构固体材料抗微生物活性的方法,所述方法包括制备含分散于其中的氧化铜的复合结构固体材料,其中所述氧化铜以 10-50w/w% 的浓度存在和其中一部分所述氧化铜颗粒是表面暴露的。

[0129] 在一些实施方案中,所述复合结构固体材料的暴露表面具有抗微生物降低活性,这代表在 24 小时的样品培养中微生物单位下降 90%。

[0130] 在一些实施方案中,所述复合结构固体材料的暴露表面的特征在于能反复暴露于有机物挑战下,同时在所述 24 小时的样品培养时间段内维持所述抗微生物降低活性。

[0131] 在一些实施方案中,抗微生物活性代表杀细菌、杀孢子或细菌抑制活性,和在一些实施方案中,抗微生物活性代表杀真菌、杀病毒、真菌抑制或病毒抑制活性。

实施例

[0132] 实施例 1

[0133] 含氧化铜的复合结构固体材料的生产方法:

[0134] 间歇混合方法

[0135] 为了制备聚合物固体材料,可使用下述成分:三水合氧化铝 (ATH), 颜料, 树脂和甲乙酮过氧化物 (MEKP) 催化剂。该方法可以如下所述:

[0136] 1. 在干燥容器内混合 ATH 和填料。

[0137] 2. 然后加入树脂和颜料,并彻底混合。

[0138] 3. 然后将 MEKP 催化剂混合到以上 1 和 2 的内容物中并彻底混合。

[0139] 4. 将该混合浆液加入到模具中。

[0140] 5. 在真空腔室内,放置模具,优选采用振动模式,以除去在数分钟内开始硬化的浆液内夹带的气泡。正常的起始硬化时间为 15-30 分钟。

[0141] 6. 在 80°C 下,将固体表面厚板或产品置于固化烘箱中 30-45 分钟。

[0142] 7. 现取出固体表面厚板或产品,并备用于测量和砂磨加工。

[0143] 本领域的技术人员会理解,可进行该方案的许多变化作为常规工艺执行的一部分。当本领域技术人员希望例如在聚合物起始材料内包括氧化铜时,对于本领域技术人员显而易见的是,典型的方法将包括利用下述成分:ATH、PET 母料、氧化铜粉末、颜料、树脂和 MEKP 催化剂,其中该方法需要彻底混合除了 MEKP 以外的所有成分,即 ATH、PET 母料、氧化铜粉末、颜料和树脂。本领域技术人员然后常规地加入 MEKP 催化剂,并就在浇铸该混合物到模具内之前立即彻底混合结合的各成分。

[0144] 然而,当进行上述方法时,令人惊奇地,在已经混合了干燥成分、颜料和树脂之后,接着加入氧化铜,此时加入 MEKP 并混合到该混合物内。当在正常的配制期间加入粉末到该混合物中以供制备固体表面时,此刻所述混合物是干燥材料的混合物,然后混合树脂与

干燥材料,和作为最后的步骤加入 MEKP,一旦加入 MEKP 到最后的淤浆化混合物中,则几乎立即发生硬化,即所得混合物过早硬化,结果实现不均匀的半-硬制剂,它不可能容易地浇铸。当以少至 2% w/w 的浓度提供氧化铜粉末时,这种过早硬化最突出。甚至 2% 的水平会导致硬化工艺加速,且浓度越高,则越快发生硬化工艺。

[0145] 如上所述,当以少至 3% w/w 比率的用量加入粉末时,它过早加速硬化。当铜粉的水平增加时,该比率变化,因为这意味着随着粉末用量升高,母料降低,以便维持充足的母料和结合的粉末,以保持功效。在 (1) 3.75% 粉末和 49% 母料, (2) 4.75% 粉末与 45% 母料, (3) 6% 粉末 40% 母料 (4) 7% 粉末与 36% 母料 (5) 8% 粉末与 32% 母料 (6) 9% 粉末与 28% 母料 (7) 10% 粉末与 24% 母料的水平下,进行这一配制。主要成分中的所有其他部分保持相同的比率。

[0146] 预料不到地,当采用下述顺序进行该方法时,其中制备树脂和颜料的混合物,将 MEKP 加入到该混合物中,然后接着将填料和母料 / 处理过的粉末混合到含 MEKP 的预混物中,然后将氧化铜混合到含 MEKP 的预混物中,令人惊奇地,这一混合物可容易地被浇铸到模具内,且可容易地进行该方法,甚至在其内掺入高浓度的氧化铜粉末情况下。

[0147] 正如本文证明的,作为其中 MEKP 和氧化铜加入到含树脂-颜料的混合物中的顺序的函数,混合物的硬化被显著延迟。

[0148] 实施例 2

[0149] 生产具体的含铜复合结构固体材料的方法

[0150] 生产本发明的含铜的复合结构材料的一种具体的方法利用了下述成分,和按照下述在括号内提供相对重量百分比:三水合氧化铝 (ATH) (7-20%),例如按照欧洲专利申请号 1860949 中描述制备的 PET 母料,它含有氧化铜(最多 40%),氧化铜粉末(最多 10%),颜料(最多 3%),树脂(28-40%)和 MEKP 催化剂(1%)。

[0151] 例举的方法可包括下述步骤:

[0152] 1) 在第一容器(容器 A)中,混合除了氧化铜粉末以外的所有干燥成分[比率为 17% w/w 的三水合氧化铝和比率为 40% w/w 的母料]。

[0153] 2) 在第二容器(容器 B)中,混合除了 MEKP [1% w/w 的比率] 以外的所有液体成分 [2% w/w 比率的树脂和颜料]。

[0154] 3) 在容器 B 中加入 MEKP 并彻底混合。

[0155] 4) 将来自容器 A 的干燥成分加入到容器 B 内的液体成分中,并彻底混合[加入来自容器 A 的三水合氧化铝和母料到容器 B 中的树脂和颜料中]。

[0156] 5) 加入氧化铜 [6% w/w 的比率] 到容器 B 中 [以上前一步骤中列举的] 结合的混合物中,并快速地共混。

[0157] 6) 将该混合物置于合适的模具内,均匀地铺开。

[0158] 7) 将该模具置于真空压力和振动腔室内。

[0159] 8) 启动振动顺序 2-10 分钟,启动真空压力 5-30 分钟。

[0160] 9) 从真空腔室中取出保留在模具内的最初硬化的片材,冷却并在环境温度下固化 4-24 小时。

[0161] 10) 加热 / 后固化段:这是另一令人惊奇的发现和与熟悉本领域的一些人预期进行的工艺的主要区别。已发现,加热妨碍生产高质量片材和因此省去。

[0162] 11) 省去了在烘箱内厚板的正常的后固化,因为发现这一阶段令人惊奇地阻止厚板获得正常厚板的硬度。

[0163] 12) 测量并砂磨和抛光厚板。

[0164] 13) 检测任何缺陷

[0165] 14) 包装以供运输和零售。

[0166] 令人惊奇地发现,采用 20%氧化铜 PET 母料,可省去后固化段。还令人惊奇地发现,通过在浇铸之前加入氧化铜粉末作为最后的步骤,允许硬化令人惊奇地延迟。

[0167] 还令人惊奇地发现,在加入填料和干成分之前,加入 MEKP 到树脂中还延迟硬化。

[0168] 此外,当在真空工艺期间在不存在施加的振动作用情况下进行该方法时,所得固体材料不含通常将存在的气穴/气泡。

[0169] 在本文描述的具体方法中化学硬化延迟始终为 20—30 分钟,这是足以形成所需产品的时间。

[0170] 在一个实施方案中,发现,可使用用硅酸盐或 PMMA(在粉末处理剂粉碎后)处理过的 10 微米的粉末替代母料,或者除了母料以外还使用用硅酸盐或 PMMA 处理过的 10 微米的粉末,以实现相同的效果。熟悉母料合成的本领域技术人员知道,可在高剪切混合器内,在约 4g 硅酸盐或 PMMA 或其他惰性化合物与 1kg 氧化铜粉末的涂布比率下,处理氧化铜粉末。

[0171] 实施例 3

[0172] 具体的含铜复合结构固体材料显示出抗微生物活性

[0173] 材料与方法

[0174] A. 接种体制备:

[0175] 对于细菌:-来自原种培养的细菌被转移到 TSB 内并在 35-37℃下培育 24±2 小时。对于至少连续三天(但不超过 10 天),进行每日转移。对于每次转移,每一试管采用 2 个菌环量(4-mm 内径)的接种体,接种含有 10mL TSB 的试管。对于在测试当天的接种体,采用 48±4 小时的培养。

[0176] 对于真菌:来自原种培养的真菌被转移到 Sarbournaud 葡萄糖培养基中并在 25-30℃下培育 24±2 小时。对于至少连续三天(但不超过 10 天),进行每日转移。对于每次转移,每一试管采用 2 个菌环量(4-mm 内径)的接种体,接种含有 10mL SDB 的试管。对于在测试当天的接种体,使用 48±4 小时的培养。

[0177] 对于这两个培养物:离原种培养超过 15 天的转移在该试验中不用于接种体。

[0178] 对于每一微生物,在涡旋混合器上彻底混合每一培养物,并允许静置≥15 分钟。吸出每一培养物的上部 2/3 并用作接种体。

[0179] B. 加入有机负载物:将每一制备的接种体 0.25mL 等分的 FBS 加上 0.05mL1% Triton X-100 溶液中加入到 4.70mL 细菌悬浮液中,得到 5% FBS 和 0.01% Triton X-100 污物负载物。

[0180] C. 试验和对照载体制备:

[0181] 通过在 70-85%异丙醇中浸渍,清洁试验(三批,每批每种微生物 5 次重复)和对照表面/载体(每种微生物 3 次重复)以及视需要用于保持对照的额外的试验及对照表面,用灭菌去离子水漂洗,并允许空干。在完全干燥之后,在 121℃下蒸汽灭菌载体 15 分钟。允许载体冷却,并保持在环境室温下,直到使用。在使用之前,使用无菌钳子,将每一载体无菌

转移到用两片滤纸铺垫的塑料培养皿（每一载体一个培养皿）内。

[0182] D. 载体接种：

[0183] 使用校正过的微型移液管，将 0.02mL 等分的接种体转移到每一无菌载体上。将接种体铺开到载体边缘的约 1/8" 以内。在环境条件下，允许载体干燥 20-40 分钟且盖子微开。在干燥之后立即开始暴露时间段（接触时间）。

[0184] E. 试验：

[0185] 对于每批的每一微生物，保持五个接种过且干燥的载体暴露（接触）时间。根据 D 部分载体接种，在干燥之后立即开始接触时间。在接触时间结束时，在合适的交错间隔下，将每一载体转移到含有 20mL 中和剂的罐内。将每一罐超声处理 5 分钟，然后手动旋转以进行混合。在超声处理后的 1 小时内，使用 PBS 制备系列稀释液（10⁻¹—10⁻⁴）。使用倾倒平板，平板培养（plate）来自每一罐 / 稀释液的完全相同的 1.0mL 等分试样（100-10⁻⁴）。

[0186] 对于细菌：在 35-37℃ 下培养平板 48±4 小时，计算菌落数并计算 CFU/ 载体。

[0187] 对于真菌，在 25-30℃ 下培养平板 48±4 小时，计算菌落数并计算 CFU/ 载体。

[0188] 孢子测试

[0189] 备注：除非另有说明，在严格的厌氧条件下，进行试验培养物的所有操作和培养。所有介质和试剂在使用之前被预还原（pre-reduce）。

[0190] A. 孢子悬浮液的制备：

[0191] 使用解冻的植物冷冻的原种培养，将 100 μL 加入到含有 10mLRCM 的锥形烧瓶中，并在 35-37℃ 下培养 24±4 小时。用过夜培养物（100 μL/ 平板）铺开 CABA 平板，并在 35-37℃ 下培养 7-10 天。在培养时间段期间，周期性检测来自平板的生长，以检查培养物，并使用相差显微术估计孢子与植物细胞的大致比率。采用灭菌接种环，在含有 10 μL 去离子水的玻璃载片上收集生长的培养物样品，并混合，以制备悬浮液，之后通过相差显微术观察。在相差显微术下，孢子看上去明亮且为卵状，而植物细胞看上去暗且为棒状。

[0192] 一旦孢子达到 ≥ 90% 的孢子与植物细胞比率，则通过加入 5+1mLST80 到每一平板中，并用细胞刮擦器轻轻地刮擦每一平板的表面以驱除生长，从而从每一平板中收集培养物。将收集的材料汇集在灭菌的 50mL 离心试管内。将含有该悬浮液的试管在 4500xg 下离心 15 分钟，并用冷（2-5℃）ST80 洗涤三次。在每一试管内的最终粒料被再悬浮在约 5mL ST80 内。

[0193] 使用标准内部工序，纯化每一孢子悬浮液，并包括热冲击，使用 ST80 和 50%（w/v）的 HistoDenz 溶液洗涤，并使用 ST80 再悬浮而离心。合并每一试管的内容物。采用无菌接种环，在含有 10 μL 去离子水的玻璃载片上收集培养物样品，并混合，以制备悬浮液，之后通过相差显微术观察，以证明存在 ≥ 90% 的孢子与植物细胞比率。

[0194] 使用 PBS，通过逐次稀释所制备的悬浮液，进行接种体数量评价，并使用 BHIY-HT，平板培养完全相同的等分试样。在 35-37℃ 下培养平板 2-4 天。记录 CFU/mL。在约 -70℃ 下冷冻孢子悬浮液，直到在试验当天使用。

[0195] 在试验当天，解冻悬浮液，并采用无菌培养环，在含有 10 μL 去离子水的玻璃载片上收集培养物样品，并混合，以制备悬浮液，之后通过相差显微术观察，以证实存在 ≥ 90% 的孢子与植物细胞比率。

[0196] 使用 PBS，稀释培养物，基于试验前的接种体计数，得到约 5x10⁶CFU/mL。在涡轮混

合器上彻底混合培养物,并允许静置 ≥ 15 分钟。吸出上方 2/3 的培养物并用作接种体。

[0197] B. 加入有机负载物:

[0198] 将 0.25mL 等分的 FBS 加上 0.05mL 1% Triton X-100 溶液加入到 4.70mL 细菌孢子悬浮液中,得到 5% FBS 和 0.01% Triton X-100 污物负载物。

[0199] C. 试验和对照载体制备:

[0200] 通在 70–85% 异丙醇中浸渍,清洁试验(使用两个接触时间,每一接触时间 3 次重复)和对照表面/载体(每一接触时间 2 次重复)以及视需要用于保持对照的额外的试验及对照表面,用灭菌去离子水漂洗,并允许空干。

[0201] 在完全干燥之后,在 121℃ 下蒸汽灭菌载体 15 分钟。允许载体冷却,并保持在环境室温下,直到使用。在使用之前,使用无菌钳子,将每一载体无菌转移到用两片滤纸铺垫的塑料培养皿(每一载体一个培养皿)内。

[0202] D. 载体接种:

[0203] 使用校正过的微型移液管,将 0.02mL 等分的接种体转移到每一无菌载体上。将接种体铺开到载体边缘的约 1/8" 以内。在环境条件下,允许载体干燥 20–40 分钟且盖子微开。在干燥之后立即开始暴露时间段(接触时间)。

[0204] E. 试验:

[0205] 对于每一接触时间,保持三个接种过且干燥的载体暴露(接触)时间。根据 D 部分载体接种,在干燥之后立即开始接触时间。在接触时间结束时,在合适的交错间隔下,将每一载体转移到含有 20mL 中和剂的罐内。将每一罐超声处理 5 分钟,然后手动旋转以进行混合。在超声处理后的 1 小时内,使用 PBS,制备系列稀释液。使用 BHIY-HT 平板,平板培养来自每一罐/稀释液的完全相同的等分试样。将所有平板在 35–37℃ 下培养 2–4 天,计算菌落数并计算 CFU/载体。

[0206] 测试方案和结果:对于每一挑战有机物,处理三个试验(对于每一浓度)和两个对照表面。使用 48+/- 小时含培养物的有机负载物,用 0.02mL 接种体污染试验和对照表面,并将接种体铺开到表面边缘的约 1/8 英寸以内。在环境条件(20℃)下干燥表面 40 分钟且盖子微开。在干燥时间段结束时开始接触时间。

[0207] 在接触时间(2 小时)结束时,将每一表面转移到含有 20mL 中和剂的罐内,并超声处理该罐 5 分钟。然后手动旋转该罐以进行混合。在 1 小时内,进行系列稀释,并平板培养选择的稀释液。Alistair:该试验方法比所述说明远远深入得多—每 2 小时存在反复磨损(abrasion)试验(最多 12 个湿和干循环)和反复污染共计 24 小时。

[0208] 通过菌落形态学和革兰氏染色剂,证实挑战微生物与金黄色葡萄球菌和产气肠杆菌一致。以相同方式评价所有纯度对照划线(streaks),且证明这两个挑战的微生物是纯的。

[0209] 使用下式,计算下降%:

[0210]
$$[\text{平均定量载体对照 (CFU/表面)} - \text{平均试验结果 (CFU/表面)}] / \text{定量载体对照 (CFU/表面)} \times 100$$

[0211] 实施例 4

[0212] 具体的含铜复合结构固体材料

[0213] 使用下述材料和说明,生产用于施加到硬表面上的合成大理石厚板。

- [0214] 成分：
- [0215] ATH — 7-20%
- [0216] 含氧化铜的 PET 母料—最多 40%
- [0217] 氧化铜粉末— 10%
- [0218] 颜料—最多 3%
- [0219] 树脂— 20-38%
- [0220] 催化剂— 1%
- [0221] 方法：
- [0222] 在容器内一起混合树脂和颜料
- [0223] 加入催化剂
- [0224] 加入 ATH
- [0225] 加入已经被粉碎成粗糙粉末的 PET 母料（如 PCT 国际申请公布号 WO 2006/100665 中所述，在此通过参考全文引入本文）或者已用硅酸盐或 PMMA 或一些其他惰性材料包封的氧化铜。
- [0226] 彻底混合。
- [0227] 浇铸到模具内
- [0228] 将模具置于真空腔室内并施加真空，压力和振动。允许片材完全固化，之后测量并砂磨加工。
- [0229] 使用下述材料和说明，描述在油漆刷涂或喷涂应用中施加到任何表面上的液体形式的合成大理石。
- [0230] 成分：
- [0231] 热解法二氧化硅— 7-20%
- [0232] 含氧化铜的 PET 母料—最多 40%
- [0233] 氧化铜粉末—最多 16%
- [0234] 颜料—最多 3%
- [0235] 树脂— 28-75%
- [0236] MEKP 催化剂— 1%
- [0237] MEK 稀释剂— 0-10%
- [0238] 方法：
- [0239] 在容器内一起混合树脂和颜料
- [0240] 加入热解法二氧化硅
- [0241] 加入已经粉碎成粗糙粉末的 PET 母料或者已用硅酸盐或 PMMA 或一些其他惰性材料包封的氧化铜。
- [0242] 彻底混合
- [0243] 加入 MEK 直到达到所需的粘度。
- [0244] 加入 MEKP
- [0245] 立即喷涂或刷涂到表面上
- [0246] 使用下述材料和说明，生成合成大理石的挠性厚板以供施加到容易清洁且静置的地板瓷砖，柱子和角落周围的可弯曲的模塑件，抗冲击保险杆，椅子木条，轮椅轮胎，自动扶

梯扶手的轨道带,食品加工传输带和更抗划的表面上,但不限于这些。

[0247] 成分:

[0248] ATH — 7-15%

[0249] 含氧化铜的 PET 母料—最多 40%

[0250] 氧化铜粉末— 10%

[0251] 颜料—最多 3%

[0252] 树脂— 25-33%

[0253] MEKP 催化剂— 0.25-1%

[0254] 方法:

[0255] 在容器内一起混合树脂和颜料

[0256] 加入 ATH

[0257] 加入 MEKP 并彻底混合

[0258] 加入 MEKP 催化剂和已经粉碎成粗糙粉末的 PET 母料或者已用硅酸盐或 PMMA 或一些其他惰性材料包封的氧化铜。

[0259] 彻底混合

[0260] 在这一情况下,减少树脂含量到约 25%,并增加 ATH 填料到 15%。然而,这些比例可以随母料、树脂和 MEKP 催化剂的变化和所需成品的质量而变化。

[0261] 实施例 5

[0262] 评估含铜的复合结构固体材料的抗微生物活性的具体分析

[0263] 接种体制备:

[0264] 对于金黄色葡萄球菌:来自原种培养的细菌被转移到 TSB 内并在 35-37℃ 下培养 24±2 小时。进行每日转移共计至少连续三天(但不超过 10 天)。对于每一次转移,对于每一试管采用 2 个菌环量(4-mm 内径)的接种体,接种含有 10mL TSB 的试管。对于在测试当天的接种体,采用 48±4 小时的培养。

[0265] 对于产气肠杆菌:来自原种培养的细菌被转移到 TSB 内并在 25-30℃ 下培养 24±2 小时。进行每日转移共计至少连续三天(但不超过 10 天)。对于每一次转移,对于每一试管采用 2 个菌环量(4-mm 内径)的接种体,接种含有 10mL TSB 的试管。对于在测试当天的接种体,采用 48±4 小时的培养。

[0266] 对于每一微生物,在涡旋混合器上彻底混合每一培养物,并允许静置。吸出每一培养物的上部 2/3 并用作接种体。对于该试验,远离原种培养超过 15 天的转移将不用于该接种体。

[0267] 加入有机负载物:

[0268] 将每一制备的接种体 0.25mL 等分的 FBS 加上 0.05mL 1% TritonX-100 溶液中加入到 4.70mL 细菌悬浮液中,得到 5% FBS 和 0.01% Triton X-100 污物负载物。

[0269] 试验和对照载体制备:

[0270] 通过在 70-85% 异丙醇中浸渍,清洁试验和对照表面,用灭菌去离子水漂洗,并允许空干。在完全干燥之后,在 121℃ 下蒸汽灭菌载体 15 分钟。允许载体冷却,并保持在环境温度下,直到使用。在使用之前,使用无菌钳子,将每一载体无菌转移到用两片滤纸铺垫的塑料培养皿(每一载体一个培养皿)内。

[0271] 对于每批的试验材料,每一微生物制备五组,且每组五个重复的载体,以及每一微生物,五组对照材料,且对于该试验的主要方面,每组三个重复的载体。

[0272] 视需要,制备额外的表面以用于保持对照。

[0273] 试验:

[0274] 在交错间隔下,使用校正的移液管,采用 5 μ l 挑战微生物,培养所有试验表面。将培养物铺开到载体边缘的约 1/8" 以内。这一最初的培育被视为“时间 -0”。在环境条件下干燥载体暴露的持续时间。暴露时间段始于起始的“时间 -0”接种。以相同的方式,在“时间 -0”接种后 3, 6, 9, 12, 15, 18 和 21 小时处,再接种没有除去用于定量回收的合用的组(参见下面)。

[0275] 在 2(单一接种), 6(两次接种), 12(四次接种), 18(六次接种) 和 24(8 次接种) 小时处,除去和用的组以供定量回收。对于每一组表面,在合用的接触时间结束时,在合适的交错间隔下,将每一载体转移到含有 20mL 中和剂的罐中。超声处理每一罐 5 分钟,然后手动旋转以进行混合。在超声处理之后的 1 小时以内,使用 PBS 制备系列稀释液(10⁻¹ — 10⁻⁴)。使用 TSA 倾倒平板,平板培养来自每一罐 / 稀释液的相同的两份 1.0mL 等分试样(100-10⁻⁴)。

[0276] 对于金黄色葡萄球菌:在 35-37°C 下培养平板 48 $\pm$ 4 小时,计算菌落数并计算 CFU/载体。

[0277] 对于产气肠杆菌:在 25-30°C 下培养平板 48 $\pm$ 4 小时,计算菌落数并计算 CFU/载体。

[0278] 对照:

[0279] 载体定量对照:

[0280] 对于每一挑战微生物,使用对照载体(表面),以与试验相同的方式(接种和定量回收),进行平行对照,所不同的是评价三个完全相同的样品而不是五个。以与对于每一挑战微生物合用的试验平板相同的方式培养所有平板。

[0281] 培养物纯度对照:

[0282] 使用 TSA,将每一制备的培养物划线以供分离。以与对于每一挑战微生物合用的试验平板相同的方式培养所有平板。观察分离的培养物的纯度。

[0283] 有机污物灭菌对照:

[0284] 在 TSA 倾倒平板内,平板培养相同的两份 1.0mL 等分的制备的有机污物。在 35-37°C 下培养平板 48 $\pm$ 4 小时,并观察生长或者没有生长。

[0285] 接种体证实计数对照:

[0286] 使用 PBS,系列稀释每一制备的接种体,并使用 TSA 倾倒平板,完全相同平板培养选择的稀释液。以与对于每一挑战微生物合用的试验平板相同的方式培养所有平板。

[0287] 中和剂灭菌对照:

[0288] 在 35-37°C 下培养含有中和剂的单一罐 48 $\pm$ 4 小时。观察中和剂。确定生长或者没有生长。

[0289] 载体灭菌对照:

[0290] 未接种的试验(每一批)和对照载体在含有中和剂的独立罐内次培养,并在 35-37°C 下培养 48 $\pm$ 4 小时。观察中和剂,确定生长或者没有生长。

[0291] 载体存活 (viability) 对照：

[0292] 对于每一挑战微生物，在含有中和剂的罐内次培养单一培养的对照载体，并以与对于每一挑战微生物合用的试验平板相同的方式培养。

[0293] 观察中和剂罐以确定生长或者没有生长。

[0294] 中和剂效果对照：

[0295] 对于每一挑战微生物，相对于每一批试验制品，以与试验相同的方式中和单一灭菌试验载体（转移到含有 20mL 中和剂的单独的罐内）。向每一罐中加入 1.0mL 等分的稀释接种体，在中和剂中得到 100CFU/mL。混合该罐，并取出 1.0mL 等分试样且一式两份地进行平板培养。

[0296] 以相同的方式进行数量对照，所不同的是使用灭菌的对照载体。

[0297] 以与对于每一挑战微生物合用的试验平板相同的方式培养所有平板。

[0298] 微生物证实工序：

[0299] 根据现存的 SOP，通过菌落形态和革兰氏染色剂，证实来自载体定量对照平板的随机选择的菌落和（若采用的话）来自试验平板的随机选择的菌落。使用培养物纯度对照平板，进行相同的工序，且同样记录关于纯度的结果。

[0300] 接种体制备：

[0301] 将来自原种培养的细菌转移到 TSB 内并在 35-37°C 下培养 24±2 小时。进行每日转移共计至少连续三天（但不超过 10 天）。对于每一次转移，每一试管采用 2 个菌环量（4-mm 内径）的接种体，接种含有 10mL TSB 的试管。

[0302] 在使用之前，吸出在绿脓杆菌 (*Pseudomonas aeruginosa*) 内形成的菌膜。

[0303] 对于所有培养物：对于该试验，远离原种培养超过 15 天的转移将不用于接种。

[0304] 对于起始和最终杀菌剂试验接种体：

[0305] 对于每一挑战微生物，在涡轮混合器上混合 48-54 小时培养物，并允许静置 15±1 分钟。加入有机负载物：将 0.25mL 等分的 FBS 加上 0.05mL 1% Triton X-100 溶液加入到 4.70mL 细菌悬浮液中，得到 5% FBS 和 0.01% Triton X-100 污物负载物。吸出上部 2/3 的每一培养物，并用作接种体。

[0306] 对于接种 / 再接种在模拟磨损试验中所使用的载体：对于每一挑战微生物，在涡轮混合器上混合 18-24 小时培养物，并允许静置 15±1 分钟。吸出上部 2/3 的每一培养物，并用作接种体。使用无菌去离子水制备两个 1:100 的培养物稀释液（两个 0.1mL-9.9mL 系列稀释），并将 5.0mL 稀释的悬浮液一次最终稀释到 5.0mL 的无菌去离子水中。加入有机负载物：0.25mL 等分的 FBS 加上 0.05mL 1% Triton X-100 溶液到 4.70mL 细菌悬浮液中，得到 5% FBS 和 0.01% Triton X-100 污物负载物。备注：没有培养物被允许与有机负载物一起静置长于 8 小时。

[0307] 试验和对照载体制备：

[0308] 通过在 70-85% 异丙醇中浸渍，清洁试验和对照表面（载体），用灭菌去离子水漂洗，并允许空干。在完全干燥之后，在 121°C 下蒸汽灭菌载体 15 分钟。允许载体冷却，并保持在环境室温下，直到使用。在使用之前，使用无菌钳子，将每一载体无菌转移到用两片滤纸铺垫的塑料培养皿（每一载体一个培养皿）内。对于每批的试验材料，每一微生物制备两组，且每组四个重复的载体，以及每一微生物，两组对照材料，且对于该试验的主要方面，

每组四个重复的载体。视需要制备额外的表面以用于保持对照。

[0309] 起始杀菌剂评价试验：

[0310] 对于每批试验表面，每一微生物，在交错间隔下，使用校正过的移液管，用 10 μ L (0.01mL) 所制备的起始杀菌剂培养物接种四个载体和四个对照表面载体（每一微生物）。将接种体铺开到载体边缘的约 1/8" 以内，并在 35-37°C 下在 38-42% 相对湿度 (RH) 下允许载体干燥 30-40 分钟。在立即干燥之后，120 分钟的接触时间（暴露时间段）为在环境温度下。在 120 分钟的接触时间结束时，在合适的交错间隔下，将每一载体转移到含有 30mL 中和剂的罐中。超声处理每一罐 20 ± 2 秒。在定轨振荡器上在 250rpm 下混合样品 3-4 分钟。在超声处理之后 1 小时以内，使用无菌去离子水制备系列稀释液 (10⁻¹ — 10⁻⁴)。使用 TSA 倾倒平板，平板培养来自每一罐 / 稀释液 (10⁻⁰ — 10⁻²) 的相同的两份 1.0mL 等分试样。使用 TSA 倾倒平板，平板培养来自对照载体的每一罐 / 稀释液 (10⁻¹ — 10⁻⁴) 的相同的两份 1.0mL 等分试样。

[0311] 备注：在转移到中和剂中的 1 小时以内，进行每一重复载体的所有稀释与平板培养。在 35-37°C 下培养所有试验平板 48 ± 4 小时，计算菌落数并计算 CFU/ 载体。

[0312] 模拟磨损和再接种：

[0313] 在接种之前，对于一个完整的循环，设定磨损测试仪到 2.25-2.50 的速度约 4-5 秒的总的表面接触时间。采用校正过的秒表，测量所述速度。通过调节计数器到 1, 5, 10 和 20 并校验循环时间，校正机器的循环。设定它，使得在磨损试验机上表面一次通过等于约 2 秒的接触时间。磨损循环等于在 Gardner 洗涤器上一次穿过到左边和返回穿过到右边，所述 Gardner 洗涤器具有配备有泡沫衬里和干燥棉布的磨损船。全组装的磨损船由两个重物、泡沫衬里和棉布组成。它以无菌方式组装。在使用之前，校验全组装的称重船的重量，以称重为 1084 ± 1 g。对于每批试验表面，每一微生物，在交错间隔下，使用校正过的移液管，采用 10 μ L (0.01mL) 所制备的模拟磨损接种体，接种四个载体。将接种体铺开到载体边缘的约 1/8" 以内，并允许载体在 35-37°C 下干燥 30-40 分钟。这些接种和干燥工序被称为“再接种和干燥”。为了开始磨损循环，使用 Gardco 可洗性和磨损测试仪和所述全组装的称重船，对每一载体进行干燥磨损循环。在起始磨损循环之后的至少 15 分钟处，如前所述再接种和干燥每一载体。使用 Gardco 可洗性和磨损测试仪和全组装的称重船，对每一载体进行湿磨损循环。使用 Preval 喷涂器（或等价物），从 75 ± 1 cm 的距离处，经不超过 1 秒，用无菌去离子水喷涂全组装的称重船 1 秒。在这一辅助磨损循环之后至少 15 分钟处，再接种并干燥每一载体，并进行交替的干和湿磨损，直到根据下一页上的表 1 中概述的工序和时间线，进行总计 11 次再接种和 12 个磨损循环。

[0314] 备注：在每一组表面磨损之间，用 70% IPA 净化 Gardner 装置上的表面保持器，以防止携带的污染。在进行之前，允许 IPA 完全蒸发。在每一组表面磨损之间，更换泡沫衬里和棉布。

[0315] 磨损和再接种工序

[0316] 1. 最初接种和干燥

[0317] 2. 用干布的磨损循环（磨损 #1）

[0318] 3. 再接种和干燥

[0319] 4. 用湿布的磨损循环（磨损 #2）

- [0320] 5. 再接种和干燥
- [0321] 6. 用干布的磨损循环 (磨损 #3)
- [0322] 7. 再接种和干燥
- [0323] 第一天结束
- [0324] 8. 用湿布的磨损循环 (磨损 #4)
- [0325] 9. 再接种和干燥
- [0326] 10. 用干布的磨损循环 (磨损 #5)
- [0327] 11. 再接种和干燥
- [0328] 12. 用湿布的磨损循环 (磨损 #6)
- [0329] 13. 再接种和干燥
- [0330] 14. 用干布的磨损循环 (磨损 #7)
- [0331] 15. 再接种和干燥
- [0332] 16. 用湿布的磨损循环 (磨损 #8)
- [0333] 17. 再接种和干燥
- [0334] 18. 用干布的磨损循环 (磨损 #9)
- [0335] 19. 再接种和干燥
- [0336] 20. 用湿布的磨损循环 (磨损 #10)
- [0337] 21. 再接种和干燥
- [0338] 22. 用干布的磨损循环 (磨损 #11)
- [0339] 23. 再接种和干燥
- [0340] 24. 用湿布的磨损循环 (磨损 #12)
- [0341] 在第 12 个磨损循环之后和在起始接种之后的 2 天进行最终杀菌剂评价
- [0342] 最终杀菌剂评价 : (在起始接种之后至少 2 天进行模拟磨损和再接种工序) 对于每批试验表面, 每一微生物, 在交错间隔处, 使用校正过的移液管, 用 $10 \mu\text{L}$ (0.01mL) 所制备的最终杀菌剂接种体, 接种四个载体和四个对照表面载体 (每一微生物)。将接种体铺开到载体边缘约 $1/8''$ 以内, 并允许载体在 $35-37^{\circ}\text{C}$ 下在 $38-42\%$ 相对湿度 (RH) 下干燥 30-40 分钟。就在干燥之后, 120 分钟的接触时间 (暴露时间) 是在环境温度下。在接触时间结束时, 在合适的交错间隔下, 将每一载体转移到含 30mL 中和剂的罐内。超声处理每一罐 20 ± 2 秒。然后在定轨振荡器上在 250rpm 下混合样品 3-4 分钟。在超声处理后的 1 小时以内, 使用无菌去离子水制备系列稀释液 (10-1 — 10-4)。使用 TSA 倾倒平板, 平板培养来自试验载体的每一罐 / 稀释液 (10-0 — 10-2) 的相同的两个 1.0mL 等分试样。使用 TSA 倾倒平板, 平板培养来自对照载体的每一罐 / 稀释液 (10-1 — 10-4) 的相同的两个 1.0mL 等分试样。
- [0343] 备注 : 在转移到中和剂内的 1 小时以内, 进行每一重复载体的所有稀释和平板培养。在 $35-37^{\circ}\text{C}$ 下培养所有试验平板 48 ± 4 小时, 计算菌落数并计算 CFU/ 载体。对于产气肠杆菌 : 在 $25-30^{\circ}\text{C}$ 下培养平板 48 ± 4 小时, 计算菌落数并计算 CFU/ 载体。
- [0344] A. 对照 :
- [0345] 1. 培养物纯度对照 :
- [0346] 使用 TSA, 划线每一制备的培养物以用于分离 (起始和最终杀菌剂接种体制剂以及每一模拟磨损和再接种的接种体 (对于两天方案的每一天, 两种、一种))。采用试验平板

培养所有平板。观察分离的培养物的纯度。

[0347] 2. 有机污物无菌对照：

[0348] 在 TSA 倾倒平板内平板培养相同的两个 1.0mL 所制备的有机污物的等分试样。这在下述分析的下述天数的每一天上进行：起始和最终杀菌剂天数以及两天模拟磨损和再接种工序的每一天。用试验平板培养所述平板，并观察生长或者没有生长。

[0349] 3. 接种体证实计数对照：

[0350] 使用 PBS，系列稀释每一制备的接种体，并使用 TSA 倾倒平板，一式两份地平板培养选择的稀释液。这在下述分析的下述天数的每一天上进行：起始和最终杀菌剂天数以及两天模拟磨损和再接种工序的每一天。用试验平板培养所有平板。

[0351] 4. 中和剂无菌对照：

[0352] 在 35-37℃ 下，培养含中和剂的单一罐 48±4 小时。观察中和剂，确定生长或没有生长。

[0353] 5. 载体无菌对照：

[0354] 未接种试验（每批）和对照载体被次培养在含有中和剂的独立罐内，并在 35-37℃ 下培养 48±4 小时。观察中和剂，确定生长或者没有生长。

[0355] 6. 载体存活对照：

[0356] 对于每一挑战微生物，在含有中和剂的罐内次培养单一培养的对照载体，并以与试验平板相同培养（对于起始和最终杀菌剂试验天数，进行这一对照）。观察中和剂罐，确定生长或者没有生长。

[0357] 7. 中和剂效果对照：

[0358] 对于每一挑战微生物，与该测试一起同时评价中和效率。使用无菌钳子，将无菌载体（对于三个试验批次的每一个一次重复，和对于对照表面一次重复）转移到含有 30mL 中和剂的罐内。在每一表面加入之后的时间间隔处，加入等分的细菌悬浮液（得到约 1,000CFU）并混合各罐。在 5±1 分钟处，从每一罐中取出 1.0mL 的等分试样，并使用 TSA 倾倒平板进行培养。使用额外的稀释液，重复这些工序（得到约 500CFU 和 250CFU）。用起始杀菌剂试验平板，培养所有平板。

[0359] 8. MRSA 的抗微生物敏感度测试：

[0360] 在 TSA+ 平板上次培养所制备的 MRSA 培养物和 35-37℃ 下培养该平板约 24 小时。在培养之后，通过来自在 SS 内 TSA+ 培养物的悬浮生长，制备悬浮液，得到与 0.5McFarland Standard 相当的浊度。在 MHA 平板上，以交叉影线图案划线这一制备的悬浮液，并在平板中心放置 1 μg 苯唑西林圆盘。颠倒该平板，并在 35-37℃ 下培养 ≥ 24 小时。使用对照微生物金黄色葡萄球菌 ATCC 25923 同时进行相同的工序，以证实该分析的有效性。抑制区 (ZOI) 的解释是基于确立的 National Committee for Clinical Laboratory Standards (NCCLS) 性能标准。正如目前公布的，(NCCLS 标准 M100-S21) ZOI 断点 (breakpoints) 必须 ≤ 10mm (近似到最近的整数 mm) 证实抵抗性，11-12mm 被视为立即抵抗，和 ≥ 13mm 证实敏感性。

[0361] 9. 微生物证实工序：

[0362] 根据现存的 SOP，通过菌落形态和革兰氏染色剂，证实来自载体定量对照平板的随机选择的菌落和（若采用的话）来自试验平板的随机选择的菌落。使用培养物纯度对照平

板,进行相同的工序,且同样记录关于纯度的结果。

[0363] 实施例 6

[0364] 生产含铜复合结构固体材料的方法:

[0365] 连续浇铸法

[0366] 同样令人感兴趣的是确定是否可使用其他方法实现符合本发明的结构/固体材料。为此,建造具有一体化真空以供无孔隙浇铸的连续式推进螺旋基浇铸机,所述机器允许混合产品中的各成分。

[0367] 采用被设计为能在螺旋钻内在材料混合物的最后一刻引入催化剂的催化剂注射体系,建造机器,以便降低因氧化物和过氧化物的混合物导致的过早氧化的风险,所述氧化物和过氧化物的混合物可加速催化并限制或抑制合适的材料固化。

[0368] 由于浇铸机使用中心螺旋钻混合所有成分,因此它使用较小的螺旋钻以得到来自通过所述较小螺旋钻连接到该机器上的独立料斗的成分。图 5 提供了描述本发明的连续浇铸方法的具体方案的方框图。该具体方法的步骤 1 描绘了共混铜的氧化物(氧化亚铜和/或氧化铜)和三水合氧化铝(CuO/ATH),获得均匀的混合物。该具体方法的步骤 2 描述了使用小的螺旋钻,引导 CuO/ATH 、PET 母料和树脂到中心螺旋钻。根据这一方面,如 PCT 国际申请公布号 WO 2006/100665(本文全部引入参考)中所述,制备含聚合物树脂、氧化亚铜、氧化铜或其组合的 PET 母料,并向其中加入颜料。共混各材料,并在高温下挤出,生产其氧化铜浓度得到验证的母料粒料。该具体方法的步骤 3 描述了共混传输到这些螺旋钻的所有材料。在一些实施方案中,可在真空和/或在压力下进行这种混合。该具体方法的步骤 4 描述了共混的组合物的挤出/浇铸和模塑/浇铸成合适的固体形式。在一些具体的方面中,这种浇铸可包括例如以间歇工艺硬表面浇铸、固化、切割、整理和抛光如此生产的材料等。同样可进行组成和颜色的品质控制检测。

[0369] 在一些方面中,该具体方案可利用喂入(feed)较大中心混合螺旋钻的三个较小的螺旋钻。一个小的螺旋钻用于三水合氧化铝,一个小的螺旋钻用于尺寸为 100-600 微米的 PET 共混的氧化物母料粒料,和一个小的螺旋钻用于氧化亚铜。

[0370] 氧化亚铜的细微米尺寸及其自粘结性质的结果是,在不考虑加入组分的混合顺序情况下当氧化亚铜粉末置于螺旋钻体系内时,该粉末在螺旋钻体系内没有均匀地行进,和甚至当它确实行进时,它在螺旋钻内不均匀地行进,从而产生不均匀和非均相的混合物。另外,鉴定到颜色分布问题,因为该氧化物没有均匀地混合,而是相反自身聚集,从而导致氧化物的团块区域和成品内的条纹以及该技术中活性组分的不均匀分布。总之,发现,氧化物靠自己没有均匀地分散和混合并导致有缺陷的产品。

[0371] 当共混 0.1-20 微米的微米尺寸的氧化亚铜与 12-20 微米的微米尺寸的三水合氧化铝时,不仅在氧化亚铜传输通过螺旋钻中,所得混合物稳定,而且所得产品显示出氧化亚铜材料在模具内和在成品内的均匀分散。三水合氧化铝(ATH)/氧化铜(OXIDE)预-共混方法使用转动混合、刀片混合或带式混合 30-40 分钟。当进行小于 30 分钟混合时,没有发生不均匀的共混。

[0372] 共混的 ATH/OXIDE 就美学(例如,着色)和整个浇铸的片材的抗微生物功效二者而言提供了理想的均匀分布。(这一共混比可以是 20:1 的 ATH 比 OXIDE 和一直到 1:2 的 ATH 比 OXIDE 的任何数值)。

[0373] 因此,使用共混方法混合氧化铜和 ATH,生产均匀且稳定的混合物,其中氧化铜粘结到 ATH 上,所述混合物然后在连续浇铸机中通过螺旋钻从较小的指定料斗行进到中心混合螺旋钻内。

[0374] 小的螺旋钻将填充有 ATH/OXIDE 的料斗的共混的混合物成功地移动到浇铸机的主混合料斗中,在此它与本文以上描述的 PET 母料、10-50wt%的聚酯 MMA 和 0.02-4%的催化剂在真空下结合。然后对该混合物进行浇铸成型。所得产品得到均匀的复合片材,所述复合片材具有显示出抗微生物功效的活性氧化铜组分的均匀分布。

[0375] 图 4A, 4B, 4C 和 4D 代表了一系列的扫描电子显微照片,它们描绘了铜颗粒在本发明的具体的复合固体材料当中的基本上均匀分布。图 4A 和 4B 示出了本发明的具体复合固体材料的顶表面的代表性图像,图 4C 和 4D 示出了本发明的具体复合固体材料的底表面的代表性图像。

[0376] EDS 或能量分散光谱法是与扫描电子显微术 (SEM) 结合的工序,其中来自 SEM 的散射电子被收集并借助检测仪进行评估,这有助于确定通过 SEM 评估的样品的组成。

[0377] 图 4E 提供了 EDS 结果,这证实了在借助连续浇铸方法制备的样品内在显微照片内看到的颗粒是铜颗粒。

[0378] 以 100:1 — 4:1 (糊剂比氧化物) 的比例共混氧化亚铜与聚酯糊剂有助于氧化亚铜共混到稳定且均匀的糊剂内,所述糊剂可从独立的小混合器泵送到连续浇铸机的主螺旋钻中。

氧化亚铜浸渍的聚合物树脂
(聚酯)

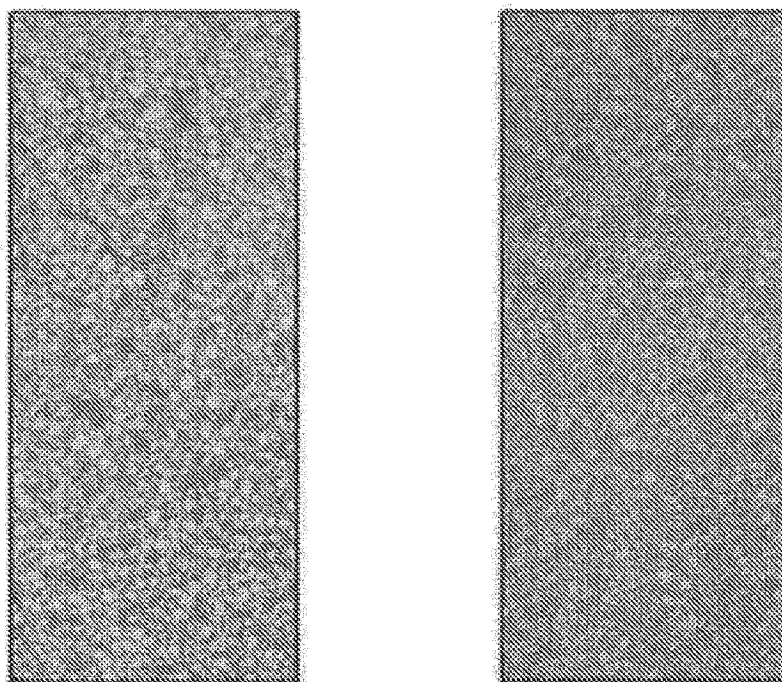


图 1

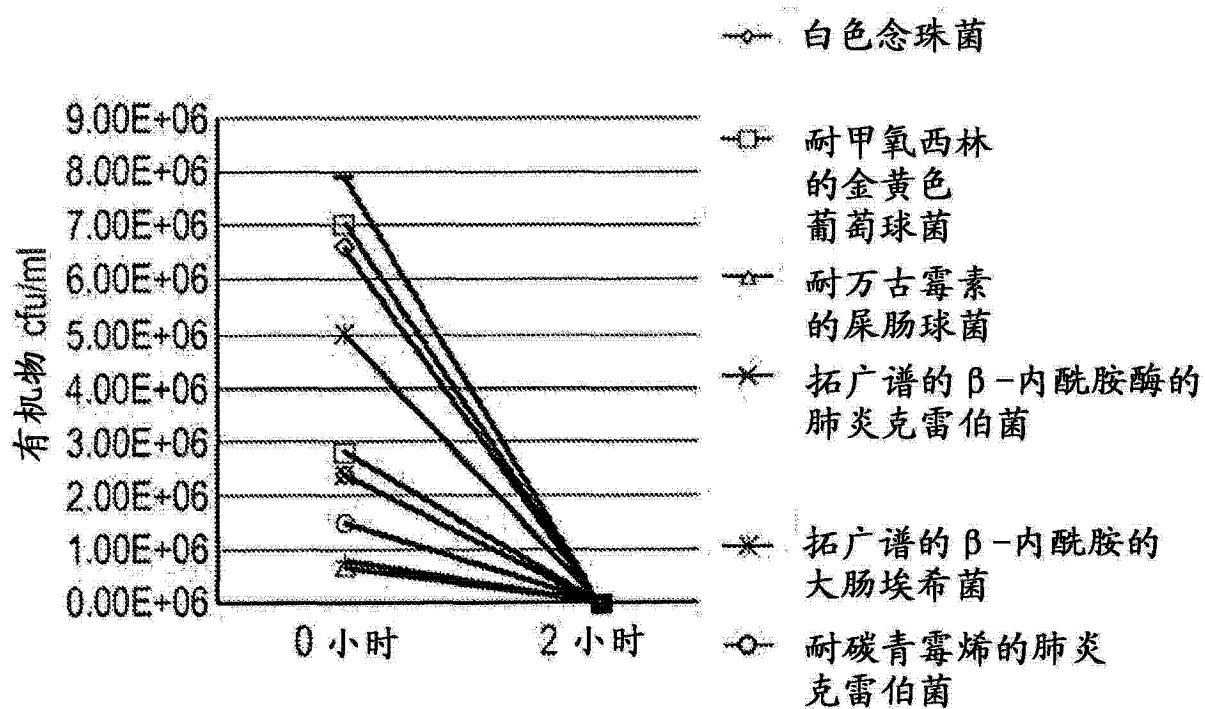


图 2A

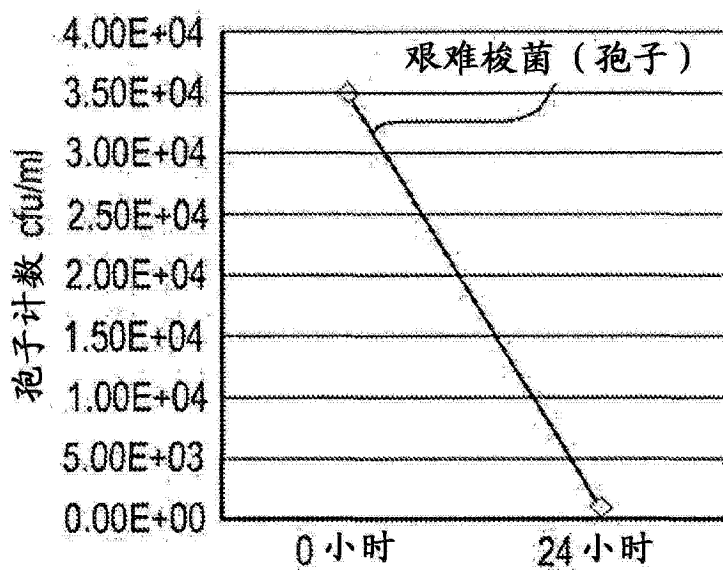


图 2B

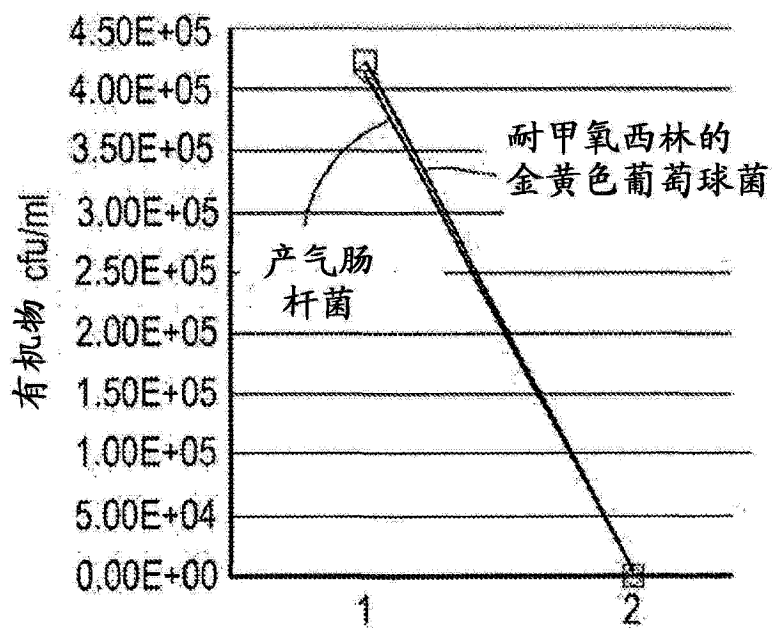


图 2C

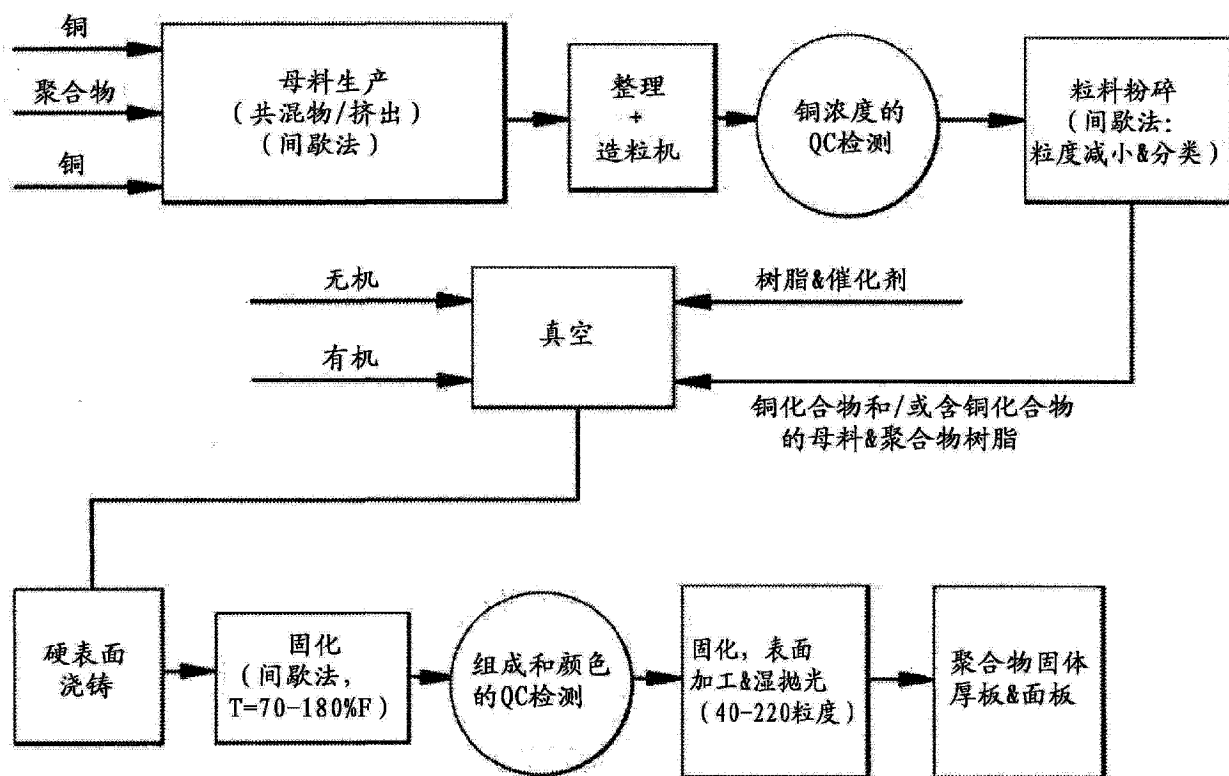


图 3

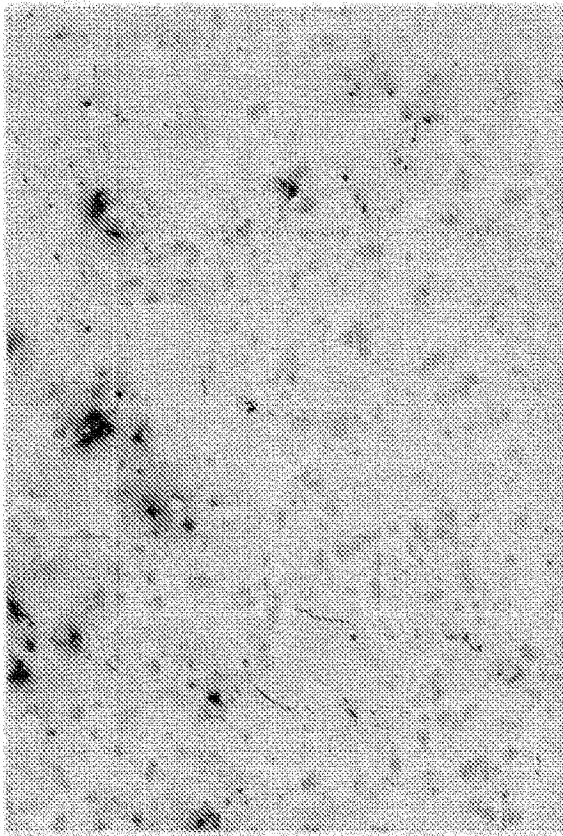


图 4A

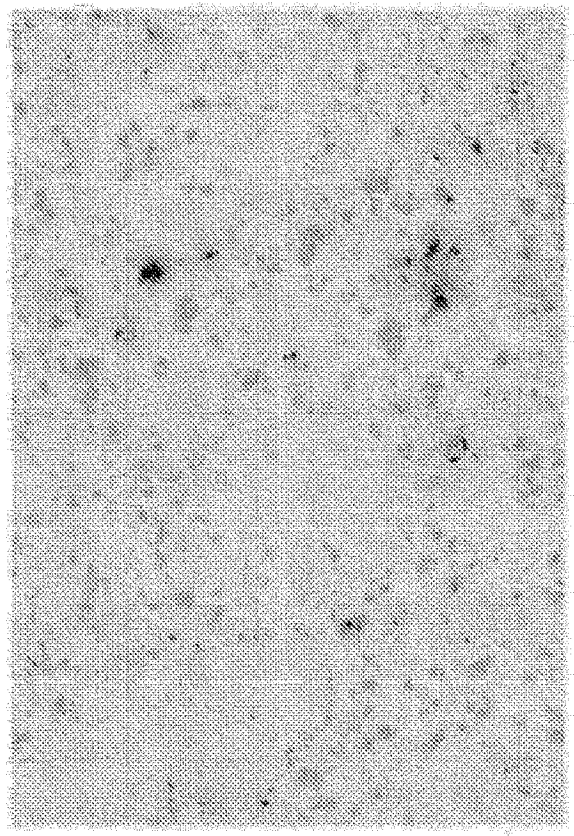


图 4B

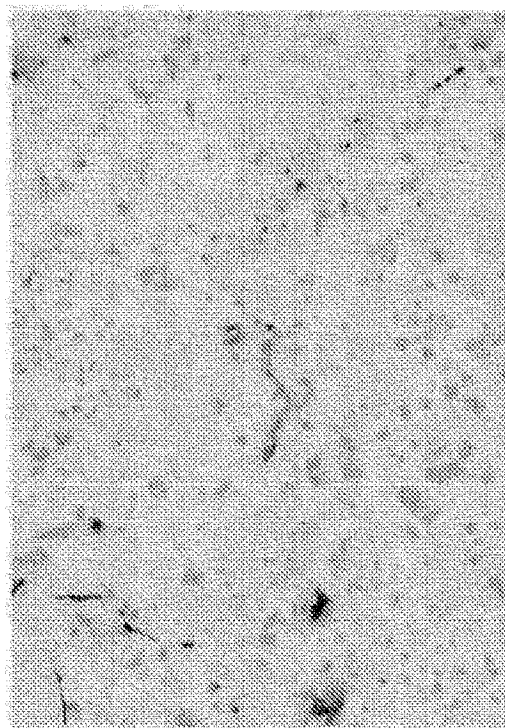


图 4C

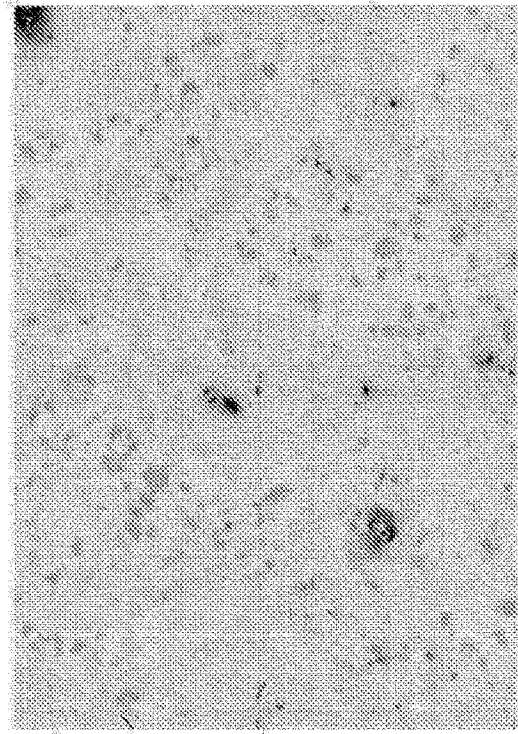


图 4D

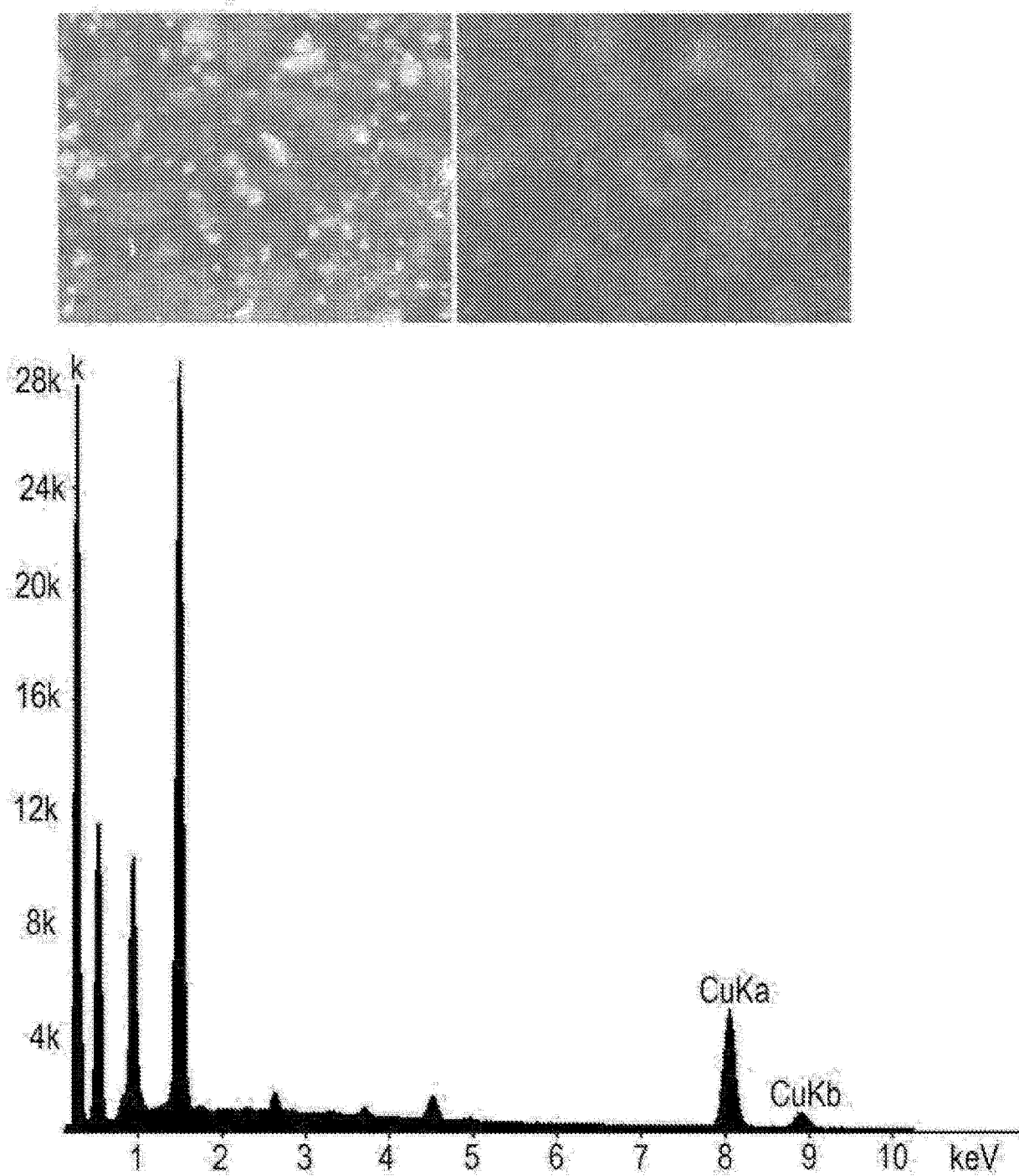


图 4E

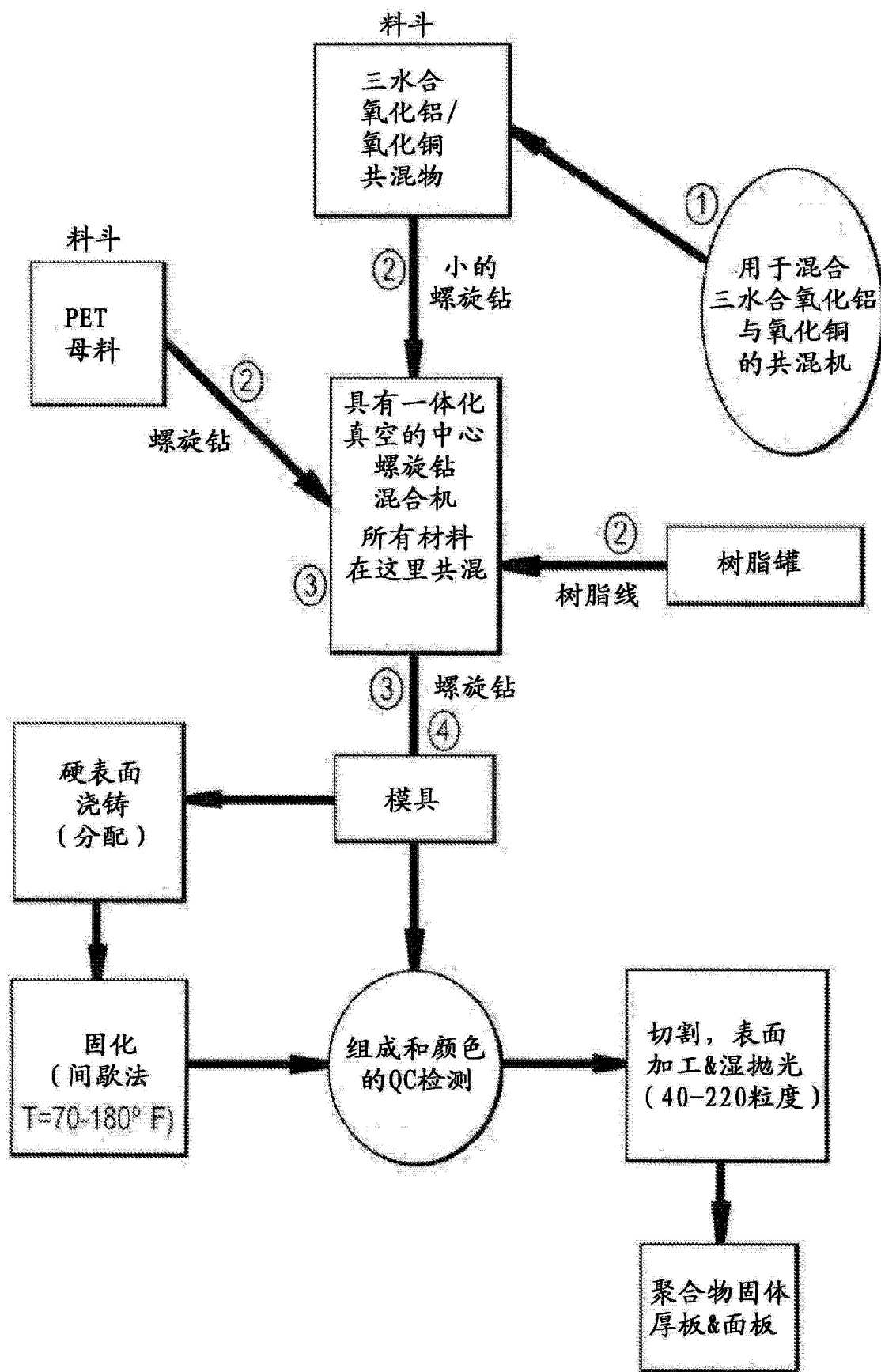


图 5