



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103992059 A

(43) 申请公布日 2014. 08. 20

(21) 申请号 201410191898. 5

(22) 申请日 2004. 01. 30

(30) 优先权数据

60/486, 313 2003. 07. 11 US

(62) 分案原申请数据

200480019809. 3 2004. 01. 30

(71) 申请人 科森蒂诺有限公司

地址 西班牙阿尔梅里亚

(72) 发明人 伊凡·W·翁 杰拉尔德·W·瓦尔克

(74) 专利代理机构 北京万慧达知识产权代理有

限公司 11111

代理人 李春晖 段晓玲

(51) Int. Cl.

*C04B 26/18* (2006. 01)

*C04B 14/28* (2006. 01)

*C04B 14/04* (2006. 01)

权利要求书3页 说明书11页

(54) 发明名称

具有天然石外观的复合材料

(57) 摘要

公开了一种由聚合物和天然集料制成的具有天然石外观的复合材料。此外该复合材料中引入有抗菌材料,其抗微生物在材料表面上增殖。此外公开了制备该方法。

1. 一种外观类似于天然石的复合材料,所述材料包含:  
天然集料,  
聚合粘合剂,  
固化剂,和  
有机抗菌剂,  
由此所述抗菌剂显示出通过所述聚合粘合剂至复合材料的表面的受控迁移;  
其中所述天然集料占所述复合材料重量的约 85%至约 96%。
2. 权利要求 1 的复合材料,其中所述天然集料选自碳酸钙、花岗岩、石英、长石和大理石以及其混合物。
3. 权利要求 2 的复合材料,进一步包含填料,选自热解法二氧化硅、沙子、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、铝砂粒、碳化物、塑料珠、颗粒橡胶、研磨聚合物复合材料、木材屑片、锯屑、纸层压品、颜料、着色剂,以及其混合物。
4. 权利要求 1 的复合材料,其中所述天然集料占复合材料重量的约 89%至约 93%。
5. 权利要求 1 的复合材料,其中所述聚合粘合剂占复合材料重量的约 4%至约 15%。
6. 权利要求 1 的复合材料,其中所述聚合粘合剂占复合材料重量的约 6%至约 10%。
7. 权利要求 1 的复合材料,其中所述聚合粘合剂选自单体、单体的混合物、聚合物、聚合物的混合物、以及单体和聚合物的混合物。
8. 权利要求 7 的复合材料,其中所述聚合粘合剂是聚合物,并选自热塑性聚合物和热固性聚合物。
9. 权利要求 8 的复合材料,其中所述聚合粘合剂是聚合物,并选自聚酯、乙烯基酯、环氧化物、酚醛树脂、聚氨酯和其混合物。
10. 权利要求 7 的复合材料,其中所述聚合粘合剂是单体,并选自丙烯酸、苯乙烯、苯乙烯衍生物、乙烯基甲苯、二乙烯基苯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸 2-乙基己基酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸丁酯、苯酚和呋喃。
11. 权利要求 10 的复合材料,其中所述单体选自苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸丁酯。
12. 权利要求 1 的复合材料,其中所述抗菌剂以约 500ppm 至 10,000ppm 的量存在于所述复合材料中。
13. 权利要求 12 的复合材料,其中所述抗菌剂以约 800ppm 至 7000ppm 的量存在于所述复合材料中。
14. 权利要求 12 的复合材料,其中所述抗菌剂选自季铵化合物、具有不饱和反应性基团的季铵化合物和其混合物。
15. 权利要求 14 的复合材料,其中所述抗菌剂选自三氯生、甲苯基二碘甲基砷、吡啶硫酮锌、吡啶硫酮钠、邻苯基苯酚、邻苯基苯酚钠、碘代 2-丙炔基丁基氨基甲酸酯、聚[氧化乙烯基(二甲基亚氨基)亚乙基(二甲基亚氨基)亚乙基氯化物]、丙环唑、戊唑酮、3-苯并[b]噻吩-2-基-5,6-二氢-1,4,2-噻嗪 4-氧化物、噻苯咪唑、聚六亚甲基缩二胍、1,3,5-三嗪-1,3,5-(2H,4H,6H)-三乙醇、异噻唑啉酮和其混合物。

16. 权利要求 15 的复合材料,其中所述聚合粘合剂是聚酯,所述抗菌剂是三氯生,其中所述三氯生以约 800ppm 至 5000ppm 的量存在于复合材料中。

17. 权利要求 1 的复合材料,其中所述抗菌剂的存在量足以表现出商业上可接受的抗微生物问题的功效。

18. 权利要求 1 的复合材料,进一步包含着色剂。

19. 一种最终产品,包含权利要求 1 的复合材料。

20. 权利要求 19 的最终产品,选自家庭装璜。

21. 权利要求 20 的最终产品,其中所述家庭装璜选自桌面、柜台面、建筑饰面、走廊、庭院设施、装饰石料、室内和室外砖瓦、地板、罩子、墙身饰面、浴室装置和人造石结构。

22. 一种制备权利要求 1 的复合材料的方法,该方法包括如下步骤:

获得适当尺寸的天然集料;

结合所述天然集料与聚合粘合剂以形成集料与粘合剂混合物;

加入有机抗菌剂至所述集料与粘合剂混合物;

在模具中分布包含抗菌剂的所述集料与粘合剂混合物;和

通过施加热、压力和振动固化包含抗菌剂的所述集料与粘合剂混合物,

其中所述天然集料以这样的量与所述聚合粘合剂结合,使得其占所述集料与粘合剂混合物重量的约 85% 至约 96%。

23. 权利要求 22 的方法,其中所述天然集料材料占复合材料重量的约 89% 至约 93%。

24. 权利要求 22 的方法,其中获得天然集料的步骤包括获得选自碳酸钙、石英、花岗岩、长石和大理石以及其混合物的天然集料。

25. 权利要求 24 的方法,进一步包括结合集料与填料的步骤,其中填料选自热解法二氧化硅、沙子、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、铝砂粒、碳化物、塑料珠、颗粒橡胶、研磨聚合物复合物、木材屑片、锯屑、纸层压品、颜料、着色剂,以及其混合物。

26. 权利要求 24 的方法,其中所述的天然集料选自花岗岩、大理石、石英和其混合物。

27. 权利要求 22 的方法,其中所述的聚合粘合剂以这样的量与所述的天然集料结合,使得其占所述集料与粘合剂混合物重量的约 4% 至约 15%。

28. 权利要求 27 的方法,其中所述聚合粘合剂占所述集料与粘合剂混合物重量的约 6% 至约 10%。

29. 权利要求 22 的方法,其中所述聚合粘合剂选自单体、单体的混合物、聚合物、聚合物的混合物、和单体与聚合物的混合物。

30. 权利要求 22 的方法,其中所述聚合粘合剂是聚合物,并选自热塑性聚合物和热固性聚合物。

31. 权利要求 30 的方法,其中所述聚合粘合剂是聚合物,并选自聚酯、乙烯基酯、环氧树脂、酚醛树脂、聚氨酯和其混合物。

32. 权利要求 29 的方法,其中所述聚合粘合剂是单体,并选自苯乙烯、苯乙烯衍生物、乙烯基甲苯、二乙烯基苯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸 2-乙基己基酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸丁酯、苯酚和呋喃。

33. 权利要求 32 的方法,其中所述单体选自苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸丁酯。
34. 权利要求 27 的方法,其中聚合粘合剂是聚酯。
35. 权利要求 22 的方法,进一步包括在真空下放置集料与粘合剂混合物的步骤。
36. 权利要求 35 的方法,其中将所述集料与粘合剂混合物分布到模具中时保持真空。
37. 权利要求 22 的方法,其中在压力下固化混合物的步骤包括施加真空。
38. 权利要求 35 的方法,其中固化步骤包括在环境温度至约 200℃下施加热。
39. 权利要求 22 的方法,其中施加的压力为约 70 吨至约 140 吨。
40. 权利要求 22 的方法,其中加入抗菌剂至集料与粘合剂混合物的步骤包括直接加入抗菌剂至所述集料与粘合剂混合物。
41. 权利要求 22 的方法,其中加入抗菌剂至所述集料与粘合剂混合物的步骤包括在结合天然集料与聚合粘合剂之前加入所述抗菌剂至所述聚合粘合剂的步骤。
42. 权利要求 22 的方法,其中加入抗菌剂至所述集料与粘合剂混合物的步骤包括结合所述抗菌剂与着色剂,然后加入抗菌剂和着色剂至所述集料与粘合剂混合物。
43. 权利要求 22 的方法,其中加入抗菌剂的步骤包括加入所述抗菌剂至固化混合物外表面附近的聚合层。
44. 权利要求 22 的方法,其中抗菌剂的加入量足以构成所述集料与粘合剂混合物的约 500ppm 至 10,000ppm。
45. 权利要求 44 的方法,其中抗菌剂的加入量为所述集料与粘合剂混合物的约 800ppm 至 7000ppm。
46. 权利要求 44 的方法,其中抗菌剂选自季铵化合物、具有不饱和反应性基团的季铵化合物和其混合物。
47. 权利要求 46 的方法,其中抗菌剂选自三氯生、甲苯基二碘甲基砷、吡啶硫酮锌、吡啶硫酮钠、邻苯基苯酚、邻苯基苯酚钠、碘代 2-丙炔基丁基氨基甲酸酯、聚[氧化乙烯基(二甲基亚氨基)亚乙基(二甲基亚氨基)亚乙基氯化物]、丙环唑、戊唑酮、3-苯并[b]噻吩-2-基-5,6-二氢-1,4,2-噻嗪 4-氧化物、噻苯咪唑、聚六亚甲基双胍、1,3,5-三嗪-1,3,5-(2H,4H,6H)-三乙醇、异噻唑啉酮和其混合物。
48. 权利要求 47 的方法,其中聚合粘合剂是聚酯,抗菌剂是三氯生,其中三氯生以约 800ppm 至 5000ppm 的量存在于复合材料中。
49. 权利要求 22 的方法,其中所述抗菌剂的存在量足以表现出商业可接受的抗菌问题的功效。
50. 权利要求 22 的方法,其中所述粘合剂包含聚酯,所述抗菌剂是三氯生,并且基于固化混合物的重量,固化混合物中存在的三氯生为约 800ppm 至约 5000ppm。
51. 权利要求 22 的方法,进一步包含由固化混合物形成最终产品。
52. 权利要求 51 的方法,其中形成最终产品的步骤包含形成家庭装璜。
53. 权利要求 52 的方法,其中所述家庭装璜选自桌面、柜台面、建筑饰面、走廊、庭院设施、装饰石料、室内和室外砖瓦、地板、罩子、墙身饰面、浴室装置、砧板、水槽、淋浴装置、浴盆和人造石结构。

## 具有天然石外观的复合材料

[0001] 本申请是申请号为 200480019809.3、申请日为 2004 年 1 月 30 日、发明名称为“具有天然石外观的复合材料”的中国发明专利申请的分案申请,原申请为要求申请日为 2003 年 7 月 11 日、申请号为 60/486,313 的美国临时申请的优先权的中国发明专利申请。

[0002] 发明背景

[0003] 本发明涉及制备包含填料和聚合材料的复合材料,其显示出抗菌性。本发明更特别地涉及具有大理石和 / 或花岗岩外观的材料,与其它天然或合成材料相比具有改善的性质。该材料通常用于提供表面,例如桌面和柜台面,其易受不希望的细菌生长的影响。

[0004] 磨光的天然石,例如大理石或花岗岩和其它火成形式的结晶二氧化硅或硅质岩,通常用作装饰和功能面和耐用结构应用中的表面。然而,这些产物需要昂贵的成型和抛光处理,并且仅可从相对很少的地理区域获得。这些因素显著增加了使用该材料已经存在的高成本。另外,由于天然缺陷,处理天然石的施工人员可能遇到裂缝和通常的破碎。

[0005] 用天然石的另一个问题在于它可能是相当多孔的,并可以吸收接触到它的液体。该吸收液体的倾向可能导致使用时污染和形成水印。此外吸收液体提供了有利于细菌繁殖的潮湿环境。

[0006] 避免天然石产品固有问题的努力中,已经发展多种合成填充聚合组合物,用于应用例如柜台面、地面和建筑饰面。这些合成材料是可商购的。通常,这些材料包括聚合树脂和无机填料,并使用在室温下或在高温下激活的固化体系固化。这些组合物的一个缺点是它们缺乏吸引一些消费者的美感,这类消费者考虑天然石外观来例示其高质量和品位。

[0007] 因此,已经作出许多努力,研制具有令人喜欢的天然产品美感外观的产品。某些已成为可用的合成制品提供了天然石特别是大理石和花岗岩的外观,而成本是固体石料成本的一小部分。这些所谓的人造石产品是人造模制品,通常由天然集料、无机颗粒和 / 或颜料高填充的树脂组成。

[0008] 一种该产品描述于 Mangrum 的美国专利号 3,278,662 中。该参考文献描述了可以大量生产的含石料砖瓦产品,并用于避免通常水磨石产品安装者面对的问题。其中公开的砖瓦产品包含约 7 至约 25wt% 的热固性聚酯树脂,和约 93 至约 75wt% 的石料颗粒。在模具中压缩成分并固化;得到的产品本质上是刚性的,并具有类似于称为陶瓷和大理石砖瓦产品的缺点。

[0009] 由 Breton S.p.A. of Castello di Godego, Italy 提出的另一种商业化方法,通常被称为“Breton Stone”方法,已在该领域中商业上获得成功。该技术中,以低重量百分数共混常规聚酯树脂前体与集料,以提供相对干燥的材料物质,将其在真空下振动压缩,然后固化得到刚性砖瓦产品。用于实践该方法的方法由 Toncelli 公开于美国专利号 4,698,010 中。可以用于该技术的具体聚酯树脂由 Slocum 公开于美国专利号 5,321,055 中。其它与该技术有关的专利是美国专利 5,264,168 ;5,800,752 ;和 6,387,985。

[0010] 人造石产品的普及发展导致家庭和建筑中该产品的应用增加。最常见的人造石应用是作为固体石料柜台面和桌面的替代物。此外人造石用于建筑饰面、走廊、家庭装潢、庭院设施、饰面石、室内和室外面砖、地面、墙面覆盖材料、罩子、浴室装置和人造石建

筑。

[0011] 全部这些用途的一个共同点是有人造石置于审美重要领域,并且非常接近人类的活动。这些也是非常不希望细菌、霉菌、霉病和真菌生长的领域。柜台面和桌面是特别不希望该生长的两个用途,因为它们非常接近食品加工。

[0012] 尽管这些人造石替代物在许多方面优越于石料,它们仍然具有一些由天然石制成产品的固有缺点。一种该缺点是天然石的多孔性。天然石和其集料是多孔的,倾向于吸水,其可以导致类似于天然石片发生的污染。石料颗粒吸收的水也提供了适于可能污染产品的微生物生长的潮湿环境,产生光滑和危险的表面,产生不希望有的气味、污染食物,起交叉污染媒介的作用,并引起疾病。

[0013] 天然集料的多孔性和粗糙表面使得许多人造石的制造者加入凝胶涂层至其产品表面。尽管这些凝胶涂层增加制成品的防水性,但它们可能被粗糙的清洁化学试剂损害,并且它们不可能完全密封下层多孔集料。

[0014] 简而言之,柜台面、桌面和其它人类高度接触的领域中,需要增加人造石产品的应用,以减少或排除人造石表面上微生物生长的可能性。

[0015] 因此,本发明的一个目的是提供一种改善的复合材料,具有类似于天然石的外观,减少或排除材料表面上存在的微生物。本发明的另一个目的是以适于普遍商业用途的经济有效方式提供该材料。

[0016] 详细说明

[0017] 本发明适用于多种聚合物复合材料,其包含天然集料例如碳酸钙、大理石、花岗岩、石英、长石、石英砂和其混合物。该复合材料越来越多地用作天然石实心板的替代物,因为它们更加经济有效,并且可以加工获得特定结构和美观特性。

[0018] 此处使用的术语“天然集料”主要是指粉碎的天然石和矿石。具体地,术语“天然集料”理解为包括含有碳酸钙、大理石、花岗岩、石英、长石、石英砂和其混合物的集料。同样地,术语“填料”应该理解为包括通常加入的材料,以赋予聚合复合材料体积和强度。该“填料”包括热解法二氧化硅、沙子、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、铝砂粒、碳化物、塑料珠、颗粒橡胶、研磨聚合物复合材料(例如包裹铜屑的丙烯酸)、木材屑片、锯屑、纸层压品、颜料、着色剂,以及其混合物。

[0019] 广义的术语中,本发明是改善结构材料,其具有类似于天然石的外观。该材料可从 Breton S. p. A. of Castello di Godego, Italy 商购,通常被称为“Breton Stone”。一个本发明最基本的实施方式中,它是具有类似于天然石外观的复合结构材料。该材料包含天然集料、聚合粘合剂和抗菌剂。该材料还可以包含固化剂和一种或更多种填料。

[0020] 发明还包括制造权利要求的复合材料的方法。权利要求的方法比 Breton Stone 方法先进。广义的术语中,权利要求的方法包括步骤:获得适当尺寸的天然集料,结合集料与聚合粘合剂以形成集料和粘合剂混合物,在模具中分布混合物,并通过施加热量、压力和振动固化混合物。

[0021] 现在转向特定权利要求方法,Breton 方法中固有的变量(例如使用的天然集料类型和数量、聚合粘合剂的类型和数量、填料的使用、最终产品的厚度等)妨碍完全论述每种可能的变量变更。然而,本领域技术人员熟悉 Breton Stone 方法的基本概念和控制各种变量以获得所需结果。因此,本领域技术人员能够容易地吸取此处描述的本发明教导,改变它

们并基于 Breton 方法获得所需结果,而没有过量的实验。然而,提供下列论述作为本发明可以如何并入典型 Breton Stone 方法的实例。下列论述是举例,不应该解释为对本发明范围不适当的限定。

[0022] 根据本发明,以流线型方法制备聚合物复合材料。在模具中混合并分布适当尺寸的天然集料、聚合粘合剂和抗菌剂,然后同时施加振动、热和压力,以快速地固化聚合物粘合剂。通常将固化剂加入至混合物,以增强固化步骤并加速全过程。现在将更详细地说明本方法的每个方面。

[0023] 适用于本发明的天然集料包括粉碎天然石和矿石。优选实施方式中,天然集料选自碳酸钙、石英、花岗岩、长石、大理石、石英砂和其混合物。特别优选大理石、花岗岩和石英。取决于复合材料的最终用途,个体集料颗粒的尺寸可以变化,最终由使用的模制装置的尺寸限定。合适的装置,例如美国专利 4,698,010 和 5,800,752 中讨论的那些是可商购的,此处不再详细地讨论。大多数方法中,个体集料颗粒的平均粒度保持在低于约 100mm,优选低于约 25mm,最优选低于约 10mm。特别优选平均粒度为约 1mm 至 3mm 的集料。

[0024] 类似地,取决于产品的最终用途,复合材料中天然集料的相对量可以改变。大多数情况下,天然集料占最终组合物的约 85% 至约 96% (重量)。低于 85% 的百分率通常导致产品看起来不象天然石。高于 96% 的集料通常没有足够的粘合剂存在,以提供商业上可接受的产品。优选实施方式中,天然集料将包含约 89% 至约 93% (重量) 的固化成分。

[0025] 除了天然集料,可以加入填料至集料和粘合剂混合物。填料可以包括任何传统的材料,其加入至聚合物混合物以增加混合物体积和强度。常见的适用于本发明填料包括热解法二氧化硅、沙子、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、铝砂粒、碳化物、塑料珠、颗粒橡胶、研磨聚合物复合材料(例如包裹铜屑的丙烯酸)、木材屑片、锯屑、纸层压品、颜料、着色剂,以及其混合物。

[0026] 本发明实践中使用的填料相对量也是可变的,并取决于产品的最终用途。对于桌面和柜台面应用,大体积填料(例如粘土)的量通常较低以保持天然石的外观。另一方面,通常加入填料例如着色剂至混合物,以帮助获得均匀的表面外观。实际上,通常提供着色剂用作其它填料和添加剂(其通常加入至指定用于室外应用的组合物)例如紫外线稳定剂的载体。若多种填料可以用于本发明实践,全部组合物中填料的量可以从 0% 或微量改变至约 12% (重量)。填料不应以足够导致降低最终产品有效性的量存在。Breton 方法领域的技术人员已知控制该方法中使用填料的多种因素。

[0027] 本发明实践中使用的聚合粘合剂可以是适用于固定选择天然集料的任何聚合粘合剂。合适的聚合粘合剂基本上包括任何热固性树脂。可以由聚合物、聚合物(例如聚酯和聚氨酯)的混合物、单体和单体与聚合物的混合物形成粘合剂。合适的聚合物实例包括聚酯、乙烯基酯、环氧化物、酚醛树脂、聚氨酯和其混合物。聚合粘合剂的单体实例包括  $\alpha$ ,  $\beta$ -烯属不饱和单体,例如,苯乙烯和苯乙烯衍生物;低级烷基取代的苯乙烯; $\alpha$ -甲基苯乙烯;乙烯基甲苯;二乙烯基苯;丙烯酸;丙烯酸和甲基丙烯酸的 C11-8 烷基酯,例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸 2-乙基己基酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丙酯和甲基丙烯酸丁酯;和苯酚、呋喃等。这些单体可以单独使用或结合使用。

[0028] 本领域技术人员充分明白此处讨论的每种聚合粘合剂的独特性质,并能够基于特

定应用的要求容易地选择适当的粘合剂。一种优选聚合物是聚酯。优选单体,特别是从成本方面考虑是苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸丁酯。

[0029] 粘合剂还可以包括偶联剂,例如硅烷,以促进集料和粘合剂之间的粘合。这特别可用于硬填料。例如,如果加入硅烷偶联剂至混合物,聚酯粘合剂将更有效地粘合至石英。在加入粘合剂之前,偶联剂还可以用于预处理填料,例如玻璃纤维。

[0030] 如同权利要求的复合材料其它成分,本发明实践中使用的聚合粘合剂量可以改变。本发明的所有实施方式中,使用足够的聚合粘合剂以提供具有特定应用所需物理性能(例如强度)的结构材料。大多数意图模仿天然石外观的应用中,聚合粘合剂存在量为约4%(重量)至约15%(重量),更优选约6%至10%。当然,使用的粘合剂类型将影响使用的粘合剂量。然而,本领域技术人员知道这一点,并可以在必要时作出适当调整。

[0031] 优选实施方式中,聚合粘合剂主要包含聚酯,并且存在量为固化组合物的约6%(重量)至约10%(重量)。

[0032] 可以用于本发明实践的合适抗菌剂包括有机和无机抗菌剂。对于本领域技术人员显而易见的是,多种有机抗菌剂是已知的,包括例如双氯苯双胍己烷、双胍啶、十六烷基吡啶氯化物、氯化苄甲羟铵、氯化苄乙铵、十六烷基二甲基苄基氯化铵、西曲溴铵、十六烷基三甲基溴化铵、缩水甘油三甲基氯化铵、硬脂基二甲基苄基氯化铵、双辛氢啶、三氯生和三氯二苯脲。抗菌剂的优选类别是季铵化合物,包括但不限于下列化合物:

[0033] 氟化物:

[0034] 氟化四正丁铵、氟化四乙铵

[0035] 氯化物:

[0036] 氯化乙酰胆碱、氯化(3-丙烯酰氨基丙基)三甲基铵、氯化苄甲羟铵、氯化苄乙铵、氯化苄甲酰胆碱、氯化苄基鲸烷基二甲基铵、氯化N-苄基cinchonidinium、氯化N-苄基cinchoninium、氯化苄基二甲基苄基铵、氯化苄基二甲基硬脂酰基铵、氯化N-苄基quinidinium、氯化N-苄基quinidinium、氯化苄基三正丁基铵、氯化苄基三乙基铵、氯化苄基三甲基铵、氯化氨基甲酰胆碱、DL-肉碱盐酸盐、氯化氯胆碱、氯化(3-氯-2-羟基正丙基)三甲基铵、氯化胆碱、氯化正癸基三甲基铵、氯化二烯丙基二甲基铵、氯化二氯亚甲基二甲基亚铵、氯化二甲基二硬脂酰基铵、氯化正十二烷基三甲基铵、吉拉尔特试剂T、氯化正十六烷基三甲基铵、六甲氯铵、氯化月桂酰基胆碱、氯化乙酰甲胆碱、甲基丙烯三甲胺基乙酯氯化物、氯化(2-甲氧基乙氧基甲基)三乙基铵、[bgr]-氯化甲基胆碱、氯化甲基三乙基铵、氯化肉豆蔻酰胆碱、氯化正辛基三甲基铵、氯化苄基三乙基铵、氯化苄基三甲基铵、氯化磷酸胆碱钙盐、氯化磷酸胆碱钠盐、氯化琥珀酰胆碱、氯化四正戊基铵、氯化四正丁基铵、氯化四癸基二甲基苄基铵、氯化正四癸基三甲基铵、氯化四乙基铵、氯化四甲基铵、氯化三甲基[2,3-(二油酰氧基)丙基]铵、氯化三甲基硬脂酰基铵、氯化三辛基甲基铵、氯化三正辛基甲基铵,

[0037] 溴化物:

[0038] 溴化乙酰基胆碱、溴化苄甲酰基胆碱、溴化苄基三正丁基铵、溴化苄基三乙基铵、溴化溴代胆碱、溴化鲸烷基二甲基乙基铵、溴化胆碱、十甲溴胺、溴化正癸基三甲基铵、溴化二癸基二甲基铵、溴化二月桂基二甲基铵、溴化二甲基双十四烷基铵、溴化二甲基二辛基铵、溴化二甲基双十六烷基铵、溴化二甲基二硬脂酰基铵、溴化正十二烷基三甲基铵、溴化



(二茂铁基甲基)十二烷基二甲基铵、溴化(二茂铁基甲基)三甲基铵、溴化正 exadecyl 三甲基铵、六甲溴铵、溴化己基二甲基辛基铵、溴化正己基三甲基铵、溴化甲胆碱、溴化新斯的明、溴化正辛基三甲基铵、溴化苯基三甲基铵、溴化硬脂酰基三甲基铵、溴化四正戊基铵、溴化四正丁基铵、溴化四正癸基铵、溴化正四癸基三甲基铵、溴化四乙基铵、溴化四正庚基铵、溴化四正己基铵、溴化四甲基铵、溴化四正辛基铵、溴化四正丙基铵、溴化 3-(三氟甲基)苯基三甲基铵、溴化三甲基乙烯基铵、戊沙溴铵。

[0039] 碘化物：

[0040] 碘化乙酰基胆碱、碘化乙酰基硫代胆碱、碘化苯甲酰基胆碱、碘化苯甲酰基硫代胆碱、碘化苄基三乙基铵、碘化正丁酰基胆碱、碘化正丁酰基硫代胆碱、十甲碘铵、碘化 N, N-二甲基亚甲基铵、碘化乙基三甲基铵、碘化乙基三正丙基铵、碘化(二茂铁基甲基)三甲基铵、碘化(2-羟乙基)三乙基铵、碘化 [bgr]-甲基胆碱、

[0041] 0-[bgr]-碘化萘氧基羰基胆碱、碘化苯基三乙基铵、碘化苯基三甲基铵、碘化四正戊基铵、碘化四正丁基铵、碘化四乙基铵、碘化四正庚基铵、碘化四正己基铵、碘化四甲基铵、碘化四正辛基铵、碘化四正丙基铵、碘化 3-(三氟甲基)苯基三甲基铵。

[0042] 氢氧化物：

[0043] 氢氧化苄基三乙基铵、氢氧化苄基三甲基铵、胆碱、氢氧化正十六烷基三甲基铵、氢氧化苯基三甲基铵、神经鞘磷脂、氢氧化四正丁基铵、氢氧化四正癸基铵、氢氧化四乙基铵、氢氧化四正己基铵、氢氧化四甲基铵、氢氧化四正辛基铵、氢氧化四正丙基铵、氢氧化 3-(三氟甲基)苯基三甲基铵。

[0044] 其它：

[0045] 乙酰基胆碱高氯酸盐、苄基三甲基铵二氯碘酸盐、苄基三甲基铵四氯碘酸盐、三溴化苄基三甲基铵、甜菜碱、甜菜碱盐酸盐、双(四正丁基铵)二铬酸盐、双(四正丁基铵)四氰基二酚喹啉并二methanide、左旋肉碱、3-[(3-胆胺丙基)二甲基氨基]-1-丙烷磺酸盐、Denatonium 苯甲酸盐、氢氧化正十二烷基二甲基(3-磺基丙基)铵、内盐、N-氟-N'-(氯甲基)三亚乙基二胺双(四氟硼酸盐)、正十六烷基三甲基铵六氟磷酸盐、正十六烷基三甲基铵高氯酸盐、正十六烷基三甲基铵四氟硼酸盐、氢氧化(甲氧基羰基氨磺酰)三乙基铵、内盐、新斯的明甲基硫酸盐、氢氧化正十八烷基二甲基(3-磺基丙基)铵、内盐、三溴化苯基三甲基铵、丙酰基胆碱对甲苯磺酸盐、四正丁基铵叠氮化物、二氟化四正丁基铵、氢硼化四正丁基铵、溴二碘化四正丁基铵、四正丁基铵二溴金酸盐、二溴氯化四正丁基铵、二溴碘化四正丁基铵、四正丁基铵二氯金酸盐、二氯溴化四正丁基铵、四正丁基铵二氟三苯基硅酸盐、四正丁基铵二氟三苯基锡酸盐、三氟化二氢四正丁基铵、四正丁基铵二碘金酸盐、四正丁基铵六氟磷酸盐、硫酸氢四正丁基铵[对于离子对色谱法]、硫酸氢四正丁基铵、四正丁基铵高氯酸盐、四正丁基铵高铈酸盐、四正丁基铵磷酸盐、四正丁基铵水杨酸盐、四正丁基铵四氟硼酸盐、四正丁基铵四苯基硼酸盐、四正丁基铵硫代氰酸盐、三溴化四正丁基铵、三碘化四正丁基铵、硼化氢四乙基铵、四乙基铵高氯酸盐、四乙基铵四氟硼酸盐、四乙基铵对甲苯磺酸盐、四乙基铵三氟甲烷磺酸盐、四甲基铵乙酸盐、氢硼化四甲基铵、四甲基铵六氟磷酸盐、硫酸氢四甲基铵、四甲基铵高氯酸盐、四甲基铵硫酸盐、四甲基铵四氟硼酸盐、四甲基铵对甲苯磺酸盐、氢化四甲基铵三乙酰氧基硼、四正丙基铵过钨酸盐、三氟甲烷磺酸四正丁基铵盐。

[0046] 特别优选的抗菌剂包括显示出基本上受控迁移通过聚合粘合剂至粘合剂（和得到的结构材料）的暴露表面，直至达到平衡点的物质。暴露的抗菌剂使用或降解期间，材料表面的磨损除去这些抗菌剂，并破坏建立的平衡。这刺激试剂附加迁移至表面，直至达到新的平衡。部分上述的抗菌剂显示出这类迁移。具有该性能的特定有机抗菌剂包括 5-氯-2-(2,4-二氯苯氧基)苯酚，商业上被称为三氯生；甲苯基二碘甲基砷；吡啶硫酮锌；吡啶硫酮钠；邻苯基苯酚；邻苯基苯酚钠；碘代 2-丙炔基氨基甲酸丁酯；聚[氧化乙烯基（二甲基亚氨基）亚乙基（二甲基亚氨基）亚乙基氯化物]；丙环唑；戊唑醇；bethoxazin；噻苯咪唑；聚六亚甲基双胍（即，PHMB）；可以商品名 Onyxide 商购的 1,3,5-三嗪-1,3,5-(2H,4H,6H)-三乙醇；和异噻唑啉酮例如 N-丁基-1,2-苯并异噻唑啉-3-酮、4,5-二氯-2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮、2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮、2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮、5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮。

[0047] 特别优选三氯生，特别是当与作为聚合粘合剂的聚酯结合使用时。

[0048] 类似地，合适的无机抗菌剂包括任何已知的抗菌金属盐和陶瓷。该金属盐包括银、铜、锌、汞、锡、铅、铋、钡、镉、铬和其混合物的盐。特别优选的金属盐包括乙酸银、苯甲酸银、碳酸银、碘酸银、碘化银、乳酸银、月桂酸银、硝酸银、氧化银、棕榈酸银、磺胺嘧啶银盐、氧化锌、间硼酸钡和间硼酸锌。特别优选抗菌的银盐。

[0049] 适用于本发明实践的抗菌金属陶瓷包括但是不局限于沸石、玻璃、氢氧磷灰石、磷酸锆或其它离子交换陶瓷。含银陶瓷的实例包括来自 Ishizuka Glass Company 的 Ionpure WPA, Ionpure ZAF 和 Ionpure IPL, 以及来自 Ciba Speciality Chemicals 的 Ciba B5000 和 Ciba B7000。

[0050] 取决于天然集料、聚合粘合剂、填料或其它复合结构材料中发现的添加剂的类型和量，复合结构材料中抗菌剂的类型和量可以改变。例如，高交联和结晶聚合粘合剂倾向于阻止大体积抗菌剂迁移至粘合剂或复合结构材料外部聚合涂层的表面。本领域技术人员能够匹配合适的抗菌材料与合适的粘合剂。

[0051] 同样地，本领域技术人员能够确定复合结构材料中合适的抗菌剂填充量。确定抗菌剂必须量的基本指导原则是应该加入足够试剂至组合物，以提供商业上可接受程度的抗菌效果。

[0052] 优选实施方式中，抗菌剂是能够受控迁移经过聚合粘合剂至组合物表面的抗菌剂。组合物中该抗菌剂存在水平基于组合物的总重量应该为至少 500ppm。成本因素通常限定抗菌剂量的上限为约 1%（即 10,000ppm）。大多数情况下，该迁移抗菌剂存在量基于固化产物的重量为约 800ppm 至 7000ppm，最优选约 1000ppm 至 5000ppm。

[0053] 特别优选的实施方式中，聚合粘合剂是聚酯，抗菌剂是三氯生。该实施方式中三氯生在组合物中存在浓度为约 800ppm 至 5000ppm。

[0054] 另一个特别优选实施方式中，抗菌剂是金属。银是特别优选的金属，并且可以游离离子存在或存在于基体（例如沸石或玻璃基体）中。该实施方式中，组合物中银存在浓度为约 1000ppm 至 50,000ppm，更优选约 5000ppm 至 20,000ppm。聚酯是特别优选与这些金属一起使用的聚合粘合剂。

[0055] 更进一步特别优选实施方式中，抗菌剂是具有不饱和反应性基团（例如乙烯基或苯乙烯基）的季铵化合物，其能够在自由基引发聚合中反应，并且本身连接至聚合粘合剂。

该化合物将很可能限定聚合粘合剂中迁移,因为其反应性基本上将它固定在粘合剂内部位置。然而,可以足够数量施加这类抗菌剂,以在最终产品的表面提供可接受的功效。替代地,如以下更详细地讨论,可以选择性放置这类抗菌剂在表面或表面附近,以相对低的浓度提供可接受的功效。因此,这类抗菌剂的浓度可以在较宽范围内改变,取决于如何使用它。据相信,如果将试剂混合到整个粘合剂中,100,000ppm至400,000ppm浓度将提供可接受功效。约1000ppm至100,000ppm较低的浓度被认为提供可接受功效,如果试剂主要位于最终产品的表面或表面附近。这类抗菌剂一个特别有用的优点是试剂的反应性质有助于防止试剂从材料析出。

[0056] 可以多种方法将抗菌剂加入至组合物。加入抗菌剂的特定方法将取决于整体方法和使用的装置。然而,通常可以两种方法-直接或通过载体-中的一种加入抗菌剂。

[0057] 例如,可以在将混合物置于模具中之前,直接加入抗菌剂至集料/粘合剂混合物。如果粘合剂是聚酯,当直接加入至粘合剂集料混合物时,粉末状三氯生作用较好。此外直接加入金属抗菌剂至集料/粘合剂混合物也表明作用良好。

[0058] 替代地,可以制备浓缩抗菌剂/聚合粘合剂母料,然后将其在合适的位置进料到过程中。三氯生/聚酯母料作用良好。

[0059] 另一种替换方法包括在液体载体中放置抗菌剂,并加入试剂/载体体系至粘合剂。对于三氯生/聚酯体系,一种这类合适的液体载体是非离子型表面活性剂例如 Chromasist WEZTM,其可从 Cognis Corporation 商购。

[0060] 如果使用液体载体体系,应该注意保证载体体系与整个过程相容。例如,作为三氯生载体的 Chromasist WEZTM 产生可接受的产品,但是当使用特定类型装置或集料和粘合剂的特定组合物时,可能延长固化时间。对于 Breton Stone 方法的性质,不论选择的抗菌剂和输送方法,必需一定程度的细调。

[0061] 更进一步替代方法是形成抗菌剂/着色剂母料,然后将其加入至集料/粘合剂混合物,正如将着色剂加入至混合物。在试验研究中,该方法已经表明与三氯生一起作用良好。

[0062] 另一被认为较好适用于本发明中的替代方法是将抗菌剂选择性放置在有关表面附近。这可通过若干方法中的一种实现。例如,某些方法可以在模具和浇铸集料/粘合剂混合物之间放置薄聚合层。该聚合层通常用作凝胶涂层或脱模剂,并可以包括讨论粘合剂之前说明的聚合物。如果聚合物与所需抗菌剂相容,可以将抗菌剂加入至该薄聚合层。该技术被认为特别适于不能经过聚合粘合剂良好迁移的抗菌剂。

[0063] 对于 Breton Stone 方法的性质,不论选择的抗菌剂和输送方法如何,必需一定程度的细调。

[0064] 可以预料大多数情况下,输送抗菌剂的方法将包括某种形式地将试剂混合到集料/粘合剂混合物(直接使用或通过载体使用)中。应该小心保证试剂均匀混合进入全部组合物。混合步骤通常利用已经用于规定 Breton 方法的混合设备。取决于如上所述变量,混合时间将改变。如果直接加入抗菌剂至集料和粘合剂,推荐混合时间是约5至20分钟。如果通过载体例如着色剂加入抗菌剂,混合时间可以相当于通常用于该载体的混合时间。

[0065] 某些方法中,加热集料/粘合剂混合物,并将其置于真空下就地混合。这样做有助于从混合物除去气泡。应该小心不施加温度与压力条件,其可能破坏抗菌剂的抗菌活性或

导致试剂或聚合粘合剂无法接受的挥发。每种试剂具有其自己的临界温度和压力曲线,这些曲线是本领域技术人员已知的,或可以容易地在实验室中研制得到的。如果使用高温,可能需要稍微过量的抗菌剂和粘合剂,以弥补由于挥发产生的损失。

[0066] 替代地,混合步骤期间可以施加压力。加压最小化挥发性粘合剂成分和抗菌剂的沸腾和蒸发。因此最小化损失成分的成本,并且最终产品基本上没有空隙、裂缝和卷曲。优选实施方式中,提供压力作为真空,其数值可以较大地变化。可接受的真空可以为几乎 0 至高于 140 吨。真空上限主要由所用的装置驱动。因此,本发明预期并包括真空技术改进,其将允许甚至更高的压力。最流行的方法中,施加至混合物的真空为 70 吨至 120 吨。

[0067] 一旦充分混合组合物,将它放置在模具中;优选同时保持施加热和/或压力或真空。然后振动模具内容物。振动混合物导致集料均匀分布在模具中。将集料颗粒振动形成密堆积,以产生致密基本上无空隙的产物。使用的振动装置是通常用于 Breton 方法的装置。

[0068] 振动混合物所需的频率和时间取决于试样的厚度、混合物的配方、粘合剂的浓度、填料的尺寸和浓度。优选,选择频率和振动时间使得振动不导致粗糙的填充金属与细填充金属和粘合剂分离。

[0069] 振动完成时或振动同时,固化混合物。通常在过程中某些点加入固化剂促进固化。通常用于 Breton Stone 方法的固化剂可以用于本发明实践。正如权利要求材料的其它成分,选择固化剂的基本要求是它应该与聚合粘合剂和抗菌剂相容。

[0070] 本领域技术人员认识到固化步骤不是“断续”步骤,而是连续进行的。实际上,混合步骤早期可以进行某些固化。然而,为了便于讨论,固化步骤通常被认为是单独的步骤,因为它通常是方法中限制速率的步骤,而且因为可以通过调整过程参数调节固化速率。

[0071] 尽管固化步骤在大多数方法中是限制速度的步骤,本领域技术人员通常优选不通过增加温度来加速固化,因为聚合粘合剂可能沸腾,在固化产物中产生气泡,并由于蒸发生成粘合剂损失。此外高温在由常规方法产生的厚片中产生过多的裂缝和卷曲。如果温度过高,在振动和开始压力循环之前,聚合粘合剂将固化。

[0072] 另一方面,如果温度太低,未固化的混合物倾向于磨损并稀释通常施加至模具表面的脱模剂。然后固化产品倾向于粘至模具的磨损表面。正如本方法中的其它步骤,必须考虑到混合物存在的成分来选择固化温度。本领域技术人员已知粘合剂、抗菌剂、固化剂等的临界温度,并可以因此设定其过程参数。

[0073] 生产人造天然石料产物的常规方法中,通过在模具中在环境温度至 200°C 间通过固化来引发聚合。进行的试验使用聚酯作为聚合粘合剂,使用的固化温度为约 70°C 至 100°C。在该温度下三氯生作用良好,这是它为优选抗菌剂的一个原因。

[0074] 施加热量和振动的同时,在压力下将成分放置在模具中,以最小化聚合物的裂缝、卷曲、沸腾和蒸发。使用的准确压力取决于使用的聚合物复合混合物和施加的振动程度。该方法的最小压力是最小化聚合粘合剂沸腾和蒸发必需的压力。例如,聚酯/三氯生应用中,优选压力是约 70 吨至约 120 吨,更优选约 90 吨至约 100 吨。可以通过顶部压盘或通过真空施加压力。

[0075] 如果压力太低,混合物中可以残留气孔,使得到的聚合物复合产物具有不合乎需要的空隙。此外施加压力有助于粘合剂的均匀分布,使得将未固化的粘合剂气孔“压榨”

出去,以更均匀分布在周围填料附近。在较低的压力下,粘合剂可能不均匀分布。在大于约 140 吨的压力时,在增加成本的情况下最终产品中可能没有进一步的改进。

[0076] 随着同时施加热、压力和振动,在抑制未固化聚合物蒸发和沸腾的聚合物周围形成聚合薄膜。聚合薄膜还用于保护模具表面不受填料磨损。

[0077] 然而,常规方法中通常使用凝胶涂层以提供较好的表面外观。可以加入抗菌剂至凝胶涂层,同样可以加入足够量抗菌剂至混合物,使得可以控制抗菌剂迁移至凝胶涂层表面。与本发明共同转让的美国专利 5,919,554 中讨论了具有凝胶涂层的抗菌剂的用途。

[0078] 固化步骤完成时,从模具除去固化材料,并形成最终产品。这类产品包括桌面、柜台面、建筑饰面、走廊、家庭装璜、庭院设施、装饰石料、室内和室外砖瓦、地板、罩子、浴室装置、墙身饰面、砧板、水槽、淋浴装置、浴盆和人造石结构等。

[0079] 从上述论述明显可见,本发明还包括外观类似于天然石的复合材料,其包含天然集料、聚合粘合剂、固化剂和抗菌剂。复合材料还可以存在填料和其它添加剂。

[0080] 讨论了复合材料中存在的上述各种成分和各自的相对量,以及方法步骤。本领域技术人员可以容易地从方法论述转变得最终产物。因此,为了简洁,不再重复关于每种材料成分的论述。

## 实施例

[0081] 根据本发明优选实施方式制备具有天然大理石外观的几个工作台。具体地,天然集料是大理石,聚合粘合剂是聚酯,抗菌剂是三氯生。用不同浓度的三氯生来定义样品。当使用改进型 ASTM 测试方法 100 时,每个样品表现出抗五种不同微生物的效果。

[0082] 实施例 1 (三氯生,1000ppm)

[0083]

测试生物	减少%	测试时间
单核细胞增生利斯特氏菌	99.2	24 小时
金黄色葡萄球菌	99.9	24 小时
大肠杆菌 0157	99.0	24 小时
肠炎沙门氏菌	>99.9	24 小时
黑曲霉	99.8	24 小时

[0084] 实施例 2 (三氯生,2000ppm)

[0085]

测试生物	减少%	测试时间
单核细胞增生利斯特氏菌	>99.9	24 小时
金黄色葡萄球菌	99.9	24 小时

大肠杆菌 0157	98.2	24 小时
肠炎沙门氏菌	>99.9	24 小时
黑曲霉	99.3	24 小时

[0086] 实施例 3 (三氯生, 3000ppm)

[0087]

测试生物	减少%	测试时间
单核细胞增生利斯特氏菌	99.0	24 小时
金黄色葡萄球菌	99.9	24 小时
大肠杆菌 0157	98.8	24 小时
肠炎沙门氏菌	99.5	24 小时
黑曲霉	99.3	24 小时

[0088] 实施例 4 (三氯生, 5000ppm)

[0089]

测试生物	减少%	测试时间
单核细胞增生利斯特氏菌	99.6	24 小时
金黄色葡萄球菌	99.9	24 小时
大肠杆菌 0157	96.0	24 小时
肠炎沙门氏菌	97.5	24 小时
黑曲霉	99.3	24 小时

[0090] 实施例 5 (三氯生, 5000ppm)

[0091]

测试生物	减少%	测试时间
单核细胞增生利斯特氏菌	98.6	24 小时
金黄色葡萄球菌	99.9	24 小时
大肠杆菌 0157	99.8	24 小时
肠炎沙门氏菌	99.9	24 小时

---

黑曲霉	99.2	24 小时
-----	------	-------