



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115103821 B

(45) 授权公告日 2024.01.23

(21) 申请号 202080096658.0

(22) 申请日 2020.12.16

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 115103821 A

(43) 申请公布日 2022.09.23

(30) 优先权数据  
10-2019-0168501 2019.12.17 KR  
10-2020-0023885 2020.02.26 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2022.08.15

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/KR2020/018476 2020.12.16

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02021/125801 KO 2021.06.24

(73) 专利权人 LG电子株式会社  
地址 韩国首尔市

(72) 发明人 金男真 金大盛 金英锡

(74) 专利代理机构 隆天知识产权代理有限公司  
72003

专利代理师 崔炳哲

(51) Int.Cl.  
C03C 3/089 (2006.01)  
C03C 3/085 (2006.01)  
C03C 3/066 (2006.01)  
C03C 3/064 (2006.01)  
C03B 19/10 (2006.01)

(56) 对比文件  
JP H06219771 A, 1994.08.09  
US 2005233888 A1, 2005.10.20  
CN 1856453 A, 2006.11.01  
DE 502005008934 D1, 2010.03.18  
WO 2004076369 A2, 2004.09.10

审查员 苏玮韬

权利要求书2页 说明书11页 附图1页

(54) 发明名称

抗菌玻璃组合物及其制造方法

(57) 摘要

本发明公开了抗菌玻璃组合物及其制造方法。本发明的抗菌玻璃组合物包含：20~60重量%的SiO<sub>2</sub>；5~20重量%的B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>；10~20重量%的Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O以及Li<sub>2</sub>O中的一种以上；20~35重量%的ZnO、CaO以及MgO中的一种以上；0.01~0.1重量%的Ag<sub>2</sub>O；2~6重量%的CuO；以及4~15重量%的Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，从而其耐久性和抗菌力均优异，能够将注塑物的外观颜色呈现为黄色和褐色。

实施例 1	实施例 2	实施例 3	比较例 1	比较例 2

1. 一种抗菌玻璃组合物,其中,包含:
  - 20~60重量%的 $\text{SiO}_2$ ;
  - 5~20重量%的 $\text{B}_2\text{O}_3$ ;
  - 10~20重量%的 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 以及 $\text{Li}_2\text{O}$ 中的一种以上;
  - 20~35重量%的 $\text{ZnO}$ 、 $\text{CaO}$ 以及 $\text{MgO}$ 中的一种以上;
  - 0.01~0.1重量%的 $\text{Ag}_2\text{O}$ ;
  - 2~6重量%的 $\text{CuO}$ ;以及
  - 4~15重量%的 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。
2. 根据权利要求1所述的抗菌玻璃组合物,其特征在于,所述 $\text{SiO}_2$ 的含量大于所述 $\text{B}_2\text{O}_3$ 的含量。
3. 根据权利要求1所述的抗菌玻璃组合物,其特征在于,所述 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和所述 $\text{CuO}$ 的含量比满足下述式,式
$$1.5 \leq \text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CuO} \leq 4.5.$$
4. 根据权利要求1所述的抗菌玻璃组合物,其特征在于,所述 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和所述 $\text{CuO}$ 的总含量小于20重量%。
5. 一种抗菌玻璃组合物的制造方法,其中,包括:
  - 提供抗菌玻璃组合物材料的步骤;
  - 熔化所述抗菌玻璃组合物材料的步骤;以及
  - 在淬火辊上冷却已熔化的所述抗菌玻璃组合物材料而形成抗菌玻璃组合物的步骤,所述抗菌玻璃组合物材料包含:
  - 20~60重量%的 $\text{SiO}_2$ ;
  - 5~20重量%的 $\text{B}_2\text{O}_3$ ;
  - 10~20重量%的 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 以及 $\text{Li}_2\text{O}$ 中的一种以上;
  - 20~35重量%的 $\text{ZnO}$ 、 $\text{CaO}$ 以及 $\text{MgO}$ 中的一种以上;
  - 0.01~0.1重量%的 $\text{Ag}_2\text{O}$ ;
  - 2~6重量%的 $\text{CuO}$ ;以及
  - 4~15重量%的 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。
6. 根据权利要求5所述的抗菌玻璃组合物的制造方法,其特征在于,所述 $\text{SiO}_2$ 的含量大于所述 $\text{B}_2\text{O}_3$ 的含量。
7. 根据权利要求5所述的抗菌玻璃组合物的制造方法,其特征在于,所述 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和所述 $\text{CuO}$ 的含量比满足下述式,式
$$1.5 \leq \text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CuO} \leq 4.5.$$
8. 根据权利要求5所述的抗菌玻璃组合物的制造方法,其特征在于,所述 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和所述 $\text{CuO}$ 的总含量小于20重量%。
9. 一种抗菌玻璃组合物,其中,包含:
  - 20~40重量%的 $\text{SiO}_2$ ;
  - 20~40重量%的 $\text{B}_2\text{O}_3$ ;

- 8~15重量%的 $P_2O_5$ ;
- 5~20重量%的 $Na_2O$ 、 $K_2O$ 以及 $Li_2O$ 中的一种以上;
- 0.1~10重量%的 $Al_2O_3$ ;
- 5~15重量%的 $TiO_2$ ;
- 1~8重量%的 $ZnO$ ;以及
- 0.1~2重量%的 $Ag_2O$ 。
10. 根据权利要求9所述的抗菌玻璃组合物,其中,  
以3重量%以下添加有所述 $Li_2O$ 。
11. 一种抗菌玻璃粉末的制造方法,其中
- (a) 混合并搅拌20~40重量%的 $SiO_2$ ,20~40重量%的 $B_2O_3$ ,8~15重量%的 $P_2O_5$ ,5~20重量%的 $Na_2O$ 、 $K_2O$ 以及 $Li_2O$ 中的一种以上,0.1~10重量%的 $Al_2O_3$ ,5~15重量%的 $TiO_2$ ,1~8重量%的 $ZnO$ 以及0.1~2重量%的 $Ag_2O$ 而形成抗菌玻璃组合物的步骤;
- (b) 熔融所述抗菌玻璃组合物的步骤;
- (c) 冷却已熔融的所述抗菌玻璃组合物的步骤;以及
- (d) 粉碎所述冷却的抗菌玻璃的步骤。
12. 根据权利要求11所述的抗菌玻璃粉末的制造方法,其中,  
在所述(a)步骤中,以3重量%以下添加所述 $Li_2O$ 。

## 抗菌玻璃组合物及其制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及具有抗菌特性的抗菌玻璃组合物及其制造方法。

### 背景技术

[0002] 细菌、菌类以及病毒这样的微生物普遍存在于盥洗台、冰箱搁板或洗衣机这样的我们的生活空间中。如果这种微生物进入我们的身体,则它们可能导致危及生命的感染。因此,需要一种能够控制微生物在盥洗台、冰箱搁板、烤箱或洗衣机等生活用品中的扩散的抗菌玻璃组合物。

[0003] 以往,使用通过在抗菌玻璃组合物中包含各种金属氧化物来增加由水分和金属氧化物产生的氢阳离子的数量的方法。由此,水溶性介质形成酸性环境,在酸性环境中微生物会死亡。然而,如上所述,存在抗菌玻璃组合物的耐水性弱且需要形成酸性环境的问题。

[0004] 另外,已知通过溶出Ag、Zn、Au这样的离子来发挥抗菌力的抗菌玻璃组合物。但是,上述元素对人体有害,而且是高昂的成分。因此,包含上述成分的抗菌玻璃组合物的制造成本昂贵,并且可能威胁用户的健康。

[0005] 另外,由于如上所述的离子溶出性抗菌玻璃组合物通过离子的溶出来发挥抗能力,因此随着时间的流逝,抗菌玻璃的耐久性会逐渐降低。

[0006] 另外,作为盥洗台、冰箱搁板、烤箱、洗衣机等生活用品的部分外壳使用塑料材质。

[0007] 为了制造这种塑料材质的外壳,通过将高分子树脂注塑成型来制造塑料注塑品,并且在注塑成型工艺中根据使用目的添加多种添加剂。

[0008] 然而,在用于制造塑料注塑品的注塑成型过程中,白色系塑料无意中会出现颜色变暗或变为灰色的情况。

[0009] 因此,以往,在注塑成型过程中有意识地向高分子树脂添加白色颜料,由于添加这种白色颜料,存在制造费用增加的问题。

### 发明内容

[0010] 发明所要解决的问题

[0011] 本发明的目的在于,提供一种新型抗菌玻璃组合物,即使不溶出金属离子,也永久持续其抗菌效果,耐久性优异。

[0012] 另外,本发明的目的在于,提供一种新型抗菌玻璃组合物,即使包含Cu也能够将注塑物的外观颜色呈现为黄色或褐色。

[0013] 另外,本发明的目的在于,提供一种永久且经济的抗菌玻璃组合物,其能够用作玻璃搁板的涂布材料和塑料注塑品的添加剂。

[0014] 本发明的另一实施例的目的在于,提供抗菌玻璃组合物及利用该抗菌玻璃组合物的抗菌玻璃粉末的制造方法,所述抗菌玻璃组合物由对人体无害的成分组成,具有高耐久性和耐化学性,从而能够长期保持抗菌功能。

[0015] 此外,本发明的另一实施例的目的在于,提供抗菌玻璃组合物及利用该抗菌玻璃

组合物的抗菌玻璃粉末的制造方法,所述抗菌玻璃组合物通过调节各成分及其成分比来发挥作为满足白色系注塑物的外观规格的抗菌剂的作用,而且发挥作为白色颜料的功能。

[0016] 解决问题的技术方案

[0017] 为了解决上述技术问题,本发明的抗菌玻璃组合物的技术特征在于,适当地控制Ag、Cu以及Fe成分的含量与其他成分的组成比。

[0018] 更具体而言,本发明的抗菌玻璃组合物包含:20~60重量%的SiO<sub>2</sub>;5~20重量%的B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;10~20重量%的Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O以及Li<sub>2</sub>O中的一种以上;20~35重量%的ZnO、CaO以及MgO中的一种以上;0.01~0.1重量%的Ag<sub>2</sub>O;2~6重量%的CuO;以及4~15重量%的Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,从而其耐久性和抗菌力均优异,能够将注塑物的外观颜色呈现为黄色和褐色。

[0019] 另外,本发明的抗菌玻璃组合物的所述Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和所述CuO的含量比可以满足下述式。

[0020] [式]

[0021]  $1.5 \leq \text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CuO} \leq 4.5$

[0022] 为了解决上述问题,本发明的另一实施例的抗菌玻璃组合物是新型硅酸盐系玻璃组合物,是一种永久且经济的抗菌剂,具有高耐久性和耐化学性,从而适合用作不仅能够长期保持抗菌功能,而且能够同时发挥作为白色颜料的功能的塑料注塑品的添加剂。

[0023] 为此,本发明的另一实施例的抗菌玻璃组合物添加了不显色且在发挥抗菌性方面最为有效的成分Ag<sub>2</sub>O以代替如CuO等这样的抗菌性优异但使玻璃具有颜色的成分。

[0024] 此外,本发明的另一实施例的抗菌玻璃组合物除了SiO<sub>2</sub>以外,进一步添加大量的P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>和B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>而用作玻璃形成剂(glass former),从而诱导Ag在玻璃组合物内以离子形式均匀地存在。

[0025] 更具体而言,本发明的另一实施例的抗菌玻璃组合物包含:20~40重量%的SiO<sub>2</sub>,合计25~45重量%的B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,5~20重量%的Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O以及Li<sub>2</sub>O中的一种以上,0.1~10重量%的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,5~15重量%的TiO<sub>2</sub>,1~8重量%的ZnO以及0.1~2重量%的Ag<sub>2</sub>O。

[0026] 发明效果

[0027] 本发明的抗菌玻璃组合物具有通过调节组成比来耐久性和抗菌力均优异的效果。

[0028] 特别是,本发明的抗菌玻璃组合物通过调节SiO<sub>2</sub>和B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的含量来制作不与水反应的强玻璃基体,从而具有优异的耐久性。另外,本发明的抗菌玻璃通过最优化具有抗菌力的成分的组成比,从而不仅具有优异的耐久性的同时也具有优异的抗菌力。

[0029] 另外,本发明的抗菌玻璃组合物通过调节Cu和Fe成分的含量,从而能够将注塑物的外观颜色呈现为黄色和褐色。

[0030] 此外,本发明的抗菌玻璃组合物能够用作能适用于多种产品群的多用途抗菌剂。

[0031] 另外,本发明的另一实施例的抗菌玻璃组合物及利用该抗菌玻璃组合物的抗菌玻璃粉末的制造方法,所述抗菌玻璃组合物由对人体无害的成分组成,具有高耐久性和耐化学性,从而能够长期保持抗菌功能。

[0032] 此外,本发明的另一实施例的抗菌玻璃组合物及利用该抗菌玻璃组合物的抗菌玻璃粉末的制造方法,所述抗菌玻璃组合物通过调节各成分及其成分比,发挥作为满足白色系注塑物的外观规格的抗菌剂的作用,而且发挥作为白色颜料的功能。

[0033] 其结果,本发明的另一实施例的抗菌玻璃组合物是新型硅酸盐系玻璃组合物,具有高耐久性和耐化学性,从而适合用作不仅能够长期保持抗菌功能,而且同时发挥作为白

色颜料的功能的塑料注塑品的添加剂。

[0034] 因此,在本发明的另一实施例的抗菌玻璃组合物在用作塑料注塑品的添加剂时,即使不添加额外的白色颜料,也能够确保抗菌性,又能够发挥作为白色颜料的功能,因此通过将白色颜料排除在外,能够节省制造成本。

[0035] 与上述效果一起,在说明以下的具体实施方式的具体事项的同时说明本发明的具体效果。

## 附图说明

[0036] 图1是图示本发明的实施例和比较例的颜色的图。

[0037] 图2是示出本发明的另一实施例的抗菌玻璃粉末的制造方法的工序流程图。

## 具体实施方式

[0038] 上述目的、特征以及优点将参照附图在后述中详细地说明,据此,本发明所属技术领域的普通技术人员能够容易地实施本发明的技术思想。在说明本发明时,如果判断对本发明相关的公知技术的具体说明可能不必要地混淆本发明的主旨,则将省略对其的详细说明。以下,将参照附图详细说明本发明的优选实施例。在附图中,相同的附图标记用于表示相同或类似的构成要素。

[0039] 以下,在构成要素的“上部(或下部)”或者构成要素的“上(或下)”配置任意构成要件是指,任意构成要件不仅与所述构成要素的上表面(或下表面)接触而配置,而且在所述构成要素和在所述构成要素上(或下)配置的任意构成要件之间可以设置有其他构成要件。

[0040] 另外,应理解,在记载某个构成要素与另一构成要素“连接”、“结合”或“连结”的情况下,所述构成要素可以彼此直接连接或连结,但在各构成要素之间可以“设置”有其他构成要素,或者各构成要素可以通过其他构成要素“连接”、“结合”或“连结”。

[0041] 在整个说明书中,如果没有特别相反的记载,则各构成要素可以是单数也可以是复数。

[0042] 在本说明书中使用的单数的表达,如果在上下文中没有明确的不同含义,否则可以包括复数的表达。在本申请中,“构成”或者“包含”等术语不应解释为必须包括在说明书中记载的全部复数个构成要素或复数个步骤,而应解释为其中可以不包括一部分构成要素或一部分步骤,或者进一步包括额外的构成要素或步骤。

[0043] 在整个说明书中,当“A和/或B”时,如果没有特别相反的记载,则意味着A、B或者A和B,当“C至D”时,如果没有特别相反的记载,则意味着在C以上且在D以下。

[0044] 以下,将详细说明本发明的抗菌玻璃组合物、其制造方法。

[0045] <抗菌玻璃组合物1>

[0046] 本发明的抗菌玻璃组合物包含:20~60重量%的 $\text{SiO}_2$ ;5~20重量%的 $\text{B}_2\text{O}_3$ ;10~20重量%的 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 以及 $\text{Li}_2\text{O}$ 中的一种以上;20~35重量%的 $\text{ZnO}$ 、 $\text{CaO}$ 以及 $\text{MgO}$ 中的一种以上;0.01~0.1重量%的 $\text{Ag}_2\text{O}$ ;2~6重量%的 $\text{CuO}$ ;以及4~15重量%的 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。

[0047] 本发明的抗菌玻璃组合物的特征在于,其耐久性和抗菌力均优异,能够对注塑物外观赋予黄色和褐色。以下,详细说明本发明的抗菌玻璃组合物的成分。

[0048]  $\text{SiO}_2$ 是形成玻璃结构的核心成分,是起着玻璃结构的骨架作用的成分。本发明的

抗菌玻璃组合物包含20~60重量%的 $\text{SiO}_2$ 。 $\text{SiO}_2$ 与代表性玻璃形成剂(glass former) $\text{P}_2\text{O}_5$ 相比,在玻璃表面较少形成OH基。由此, $\text{SiO}_2$ 与 $\text{P}_2\text{O}_5$ 相比,有利于玻璃表面具有正电荷。优选的是,本发明的抗菌玻璃组合物可以仅包含 $\text{SiO}_2$ 作为玻璃形成剂而不包含 $\text{P}_2\text{O}_5$ 。如果包含的所述 $\text{SiO}_2$ 超过60重量%,则在玻璃熔融时粘度增加,由此存在淬火过程中可操作性降低的问题。相反,如果包含的所述 $\text{SiO}_2$ 小于20重量%,则存在玻璃的结构减弱而耐水性下降的问题。

[0049]  $\text{B}_2\text{O}_3$ 是与 $\text{SiO}_2$ 一起发挥能够实现使玻璃组合物玻璃化的玻璃形成剂的作用的成分。 $\text{B}_2\text{O}_3$ 是由于熔点低,因而不仅能够降低熔融物的共熔点(共晶点, eutectic point),而且能够发挥有助于玻璃组合物易于玻璃化的作用的成分。因为本发明的抗菌玻璃组合物大量包含发挥抗菌性能的金属成分,所以需要包含适当量的 $\text{B}_2\text{O}_3$ 。然而,如果 $\text{B}_2\text{O}_3$ 在抗菌玻璃组合物中包含在一定量以上,则弱化玻璃的结合结构,从而可以使玻璃的耐久性或耐水性变差。考虑到本发明的抗菌玻璃组合物与其他成分的均衡,包含5~20重量%的 $\text{B}_2\text{O}_3$ 。如果包含的所述 $\text{B}_2\text{O}_3$ 超过20重量%,则如上述所述,存在玻璃的结合结构减弱而玻璃的耐久性或耐水性下降的问题。相反,如果包含的所述 $\text{B}_2\text{O}_3$ 小于5重量%,则存在难以玻璃化的问题。

[0050] 优选的是,本发明的抗菌玻璃组合物的所述 $\text{SiO}_2$ 的含量可以大于所述 $\text{B}_2\text{O}_3$ 的含量。在所述 $\text{B}_2\text{O}_3$ 的含量大于 $\text{SiO}_2$ 的含量的情况下,玻璃的耐久性或耐水性可能减弱。

[0051]  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 这样的碱金属氧化物(alkali oxide)是起着在玻璃组成内进行非交联结合的网格修饰剂作用的氧化物。所述成分虽然不能单独地实现玻璃化,但如果以预定的比率与 $\text{SiO}_2$ 和 $\text{B}_2\text{O}_3$ 等网格形成剂混合,则能够实现玻璃化。如果在玻璃组成中仅包含上述成分中的一种成分,则可能在能够实现玻璃化的区域内使玻璃的耐久性弱化。然而,如果在玻璃组成中包含两种以上的成分,则玻璃的耐久性也会因比率被再次提高。本发明的抗菌玻璃组合物包含10~20重量%的 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 以及 $\text{Li}_2\text{O}$ 中的一种以上。如果在组合物中包含的 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 以及 $\text{Li}_2\text{O}$ 中的一种以上超过20重量%,则玻璃组合物的耐久性可能急剧降低。相反,如果包含的 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 以及 $\text{Li}_2\text{O}$ 中的一种以上小于10重量%,则可能难以玻璃化。

[0052]  $\text{ZnO}$ 、 $\text{CaO}$ 以及 $\text{MgO}$ 是在玻璃的结构方面发挥网格形成剂和网格修饰剂的作用的成分。另外,它们是发挥玻璃组成的抗菌性的成分之一。本发明的抗菌玻璃组合物包含20~35重量%的 $\text{ZnO}$ 、 $\text{CaO}$ 以及 $\text{MgO}$ 中的一种以上。如果含有的 $\text{ZnO}$ 、 $\text{CaO}$ 以及 $\text{MgO}$ 中的一种以上小于20重量%,则难以发挥玻璃组成的抗菌性。相反,如果包含的 $\text{ZnO}$ 、 $\text{CaO}$ 以及 $\text{MgO}$ 中的一种以上超过35重量%,则玻璃组成的耐久性 or 热物理性质可能降低。

[0053]  $\text{Ag}_2\text{O}$ 、 $\text{CuO}$ 以及 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 是在本发明中发挥玻璃组成的抗菌性的核心成分。在以 $\text{SiO}_2$ 为基础的玻璃中含有 $\text{Ag}_2\text{O}$ 时,易于以Ag金属形式析出。因此,为了防止 $\text{Ag}_2\text{O}$ 的析出,需要在玻璃内含有适量的 $\text{B}_2\text{O}_3$ 。然而,在玻璃内 $\text{B}_2\text{O}_3$ 含量过多的情况下,玻璃的结合结构减弱,从而能够减弱玻璃的耐水性。现有的抗菌玻璃组合物通过促进 $\text{CuO}$ 、 $\text{Ag}_2\text{O}$ 的溶出来发挥抗菌力。然而,本发明的抗菌玻璃组合物通过在玻璃表面使 $\text{Ag}_2\text{O}$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 带正电荷的作用来发挥抗菌力。为了上述机理的发挥,本发明的抗菌玻璃组合物包括:0.01~0.1重量%的 $\text{Ag}_2\text{O}$ ;2~6重量%的 $\text{CuO}$ ;以及4~15重量%的 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。如果所述 $\text{CuO}$ 超过6重量%,则在玻璃表面析出Cu,从而能够形成非均质玻璃。另外,如果所述 $\text{Ag}_2\text{O}$ 超过0.1重量%,则在玻璃表面析出Ag,从而能够形成非均质玻璃。同样地,如果 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 超过15重量%,则在玻璃表面析出Fe,从而能够形成非均质玻璃。相反,如果所述成分小于最小值,则抗菌力会降低。

[0054] 优选的是,所述 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和所述 $\text{CuO}$ 的总含量可以小于20重量%。在 $\text{CuO}$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 之和为20重量%以下时,通过强化玻璃的结合结构来提高耐水性,但如果 $\text{CuO}$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 之和为20重量%以上,则在玻璃表面析出而获得非均质玻璃。

[0055] <抗菌玻璃组合物1的制造方法>

[0056] 接下来,详细说明本发明的抗菌玻璃组合物的制造方法。

[0057] 本发明的抗菌玻璃组合物的制造方法包括:提供上述抗菌玻璃组合物材料的步骤;融化所述抗菌玻璃组合物材料的步骤;以及在淬火辊上冷却已熔化的所述抗菌玻璃组合物材料而形成抗菌玻璃组合物的步骤。

[0058] 在充分混合所述抗菌玻璃组合物材料之后,融化所述抗菌玻璃组合物材料。优选的是,所述抗菌玻璃组合物材料可以在电炉中在 $1200 \sim 1300^\circ\text{C}$ 的温度范围融化。另外,所述抗菌玻璃组合物材料可以在 $10 \sim 60$ 分钟内融化。

[0059] 此后,所述熔化的抗菌玻璃组合物材料可以使用冷却器等,通过淬火辊进行急冷。由此,可以形成所述抗菌玻璃组合物。

[0060] <抗菌玻璃组合物1的应用方法>

[0061] 接下来,本发明的抗菌玻璃组合物可以涂布在对象物体的一表面。所述对象物体可以是金属板、钢化玻璃板、料理机的一部分或全部。涂布方法可以使用在对象物体的表面涂布涂布液并进行烧制的方法,或者可以使用喷涂方式。涂布方法不受特别限制。抗菌玻璃组合物可以在 $700 \sim 750^\circ\text{C}$ 的温度范围烧制 $300 \sim 450$ 秒。

[0062] 另外,本发明的抗菌玻璃可以用作塑料树脂注塑物的添加剂。通过将适量本发明的抗菌玻璃粉末包含在塑料树脂注塑品,能够对注塑物的表面赋予抗菌力。

[0063] <抗菌玻璃组合物2>

[0064] 本发明的另一实施例的抗菌玻璃组合物由对人体无害的成分组成,具有高耐久性和耐化学性,从而能够长期保持抗菌功能。

[0065] 此外,本发明的另一实施例的抗菌玻璃组合物通过调节各成分及其成分比,发挥作为满足白色系注塑物的外观规格的抗菌剂的作用,而且发挥作为白色颜料的功能。

[0066] 为此,本发明的另一实施例的抗菌玻璃组合物包含:20~40重量%的 $\text{SiO}_2$ ,合计25~45重量%的 $\text{B}_2\text{O}_3$ 和 $\text{P}_2\text{O}_5$ ,5~20重量%的 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 以及 $\text{Li}_2\text{O}$ 中的一种以上,0.1~10重量%的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,5~15重量%的 $\text{TiO}_2$ ,1~8重量%的 $\text{ZnO}$ 以及0.1~2重量%的 $\text{Ag}_2\text{O}$ 。

[0067] 其结果,本发明的另一实施例的抗菌玻璃组合物是新型硅酸盐系玻璃组合物,是一种永久且经济的抗菌剂,具有高耐久性和耐化学性,从而适合用作不仅能够长期保持抗菌功能,而且能够同时发挥作为白色颜料的功能的塑料注塑品的添加剂。

[0068] 如此,本发明的另一实施例的抗菌玻璃组合物存在需要使块(bulk)状玻璃乳白化而呈现白色的局限性,因此需要通过不显色且能够发挥抗菌性的成分来实现抗菌玻璃。

[0069] 因此,在本发明中添加了不显色且在发挥抗菌性方面最为有效的成分 $\text{Ag}_2\text{O}$ 以代替如 $\text{CuO}$ 等这样的抗菌性优异但使玻璃具有颜色的成分。但是,在将 $\text{Ag}_2\text{O}$ 添加到硅酸盐系玻璃组合物而进行玻璃化的情况下,由于 $\text{Ag}$ 是还原力强的物质,所以在玻璃组合物内难以以离子形式均匀地存在,发生 $\text{Ag}$ 本身析出现象。为了防止这种现象,在本发明中,除了 $\text{SiO}_2$ 以外,进一步添加大量的 $\text{P}_2\text{O}_5$ 和 $\text{B}_2\text{O}_3$ 而作为玻璃形成剂(glass former),从而诱导 $\text{Ag}$ 在玻璃组合物内以离子形式均匀地存在。



[0070] 另外,在本发明中,为了使玻璃乳白化(结晶化),需要能够在玻璃组合物内容易实现结晶化的成分的组合,为此,应用用作结晶种子(seed)的 $\text{TiO}_2$ ,同时为了促进结晶化,添加至少8重量%以上的 $\text{P}_2\text{O}_5$ 。

[0071] 以下,将详细说明本发明的另一实施例的抗菌玻璃组合物的各成分的作用及其含量。

[0072]  $\text{SiO}_2$ 是能够进行玻璃化的玻璃形成剂,是起着玻璃结构的骨架作用的核心成分。另外, $\text{SiO}_2$ 虽然不用作发挥抗菌力的直接成分,但与代表性玻璃形成剂 $\text{P}_2\text{O}_5$ 相比,在玻璃表面较少形成OH基,从而有利于因玻璃内的金属离子导致玻璃表面带正电荷。

[0073] 这种 $\text{SiO}_2$ 优选以本发明的另一实施例的抗菌玻璃组合物总重量的20~40重量%的含量比添加,更优选的范围为34~39重量%。如果大量添加 $\text{SiO}_2$ 而超过40重量%,则存在玻璃熔融时粘度提高,从而在冷却过程中可操作性及收率降低的问题。相反,在添加的 $\text{SiO}_2$ 小于20重量%的情况下,存在玻璃的结构弱化而使耐水性降低的问题。

[0074]  $\text{B}_2\text{O}_3$ 和 $\text{P}_2\text{O}_5$ 是与 $\text{SiO}_2$ 一起发挥使玻璃组合物能够玻璃化的玻璃形成剂的作用的成分。 $\text{B}_2\text{O}_3$ 和 $\text{P}_2\text{O}_5$ 在玻璃内以不同的结构存在,Si的配位数为4,B的配位数为3或4,P的配位数为4。并且,与氧的单键强度(kcal/mol)分别为106、89~119(因为存在两种配位数)、88~111(因为存在与氧的双键结构)。因为 $\text{SiO}_2$ 的Si-O单键强度比其他成分强,所以也相对地易于使Ag还原为金属状态。

[0075] Si-O之间的结合力大于与Ag离子的结合力。另外,Ag本身在玻璃内包含的多种物质中,也属于反应性小且作为金属本身存在的力强的成分。然而,如果成为通过Ag发挥抗菌力的玻璃,则需要成为Ag需要在玻璃内以离子状态均匀地分布的状态。

[0076] 因此,在本发明的另一实施例中,为了通过在玻璃内大量包含能够以与Si相比与氧的单键强度小的状态存在的B和P而诱导Ag的离子化,添加了合计25重量%以上的 $\text{B}_2\text{O}_3$ 和 $\text{P}_2\text{O}_5$ 。但是,在 $\text{B}_2\text{O}_3$ 和 $\text{P}_2\text{O}_5$ 的合计含量超过45重量%的情况下,由于妨碍其他成分的含量,反而可能使抗菌性降低。因此, $\text{B}_2\text{O}_3$ 和 $\text{P}_2\text{O}_5$ 优选以合计为本发明的抗菌玻璃组合物总重量的25~45重量%的含量比添加。

[0077] 另外,在本发明的另一实施例中,在添加的 $\text{P}_2\text{O}_5$ 小于8重量%的情况下,难以使玻璃乳白化,从而可能难以发挥作为白色颜料的功能。因此,优选以本发明的另一实施例的抗菌玻璃组合物总重量的20~40重量%添加 $\text{B}_2\text{O}_3$ ,优选以8重量%以上严格控制 $\text{P}_2\text{O}_5$ ,更优选以8~15重量%的含量比严格控制 $\text{P}_2\text{O}_5$ 。

[0078]  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 这样的碱金属氧化物(alkali oxide)是起着在玻璃组成内进行非交联结合的网格修饰剂的作用的氧化物。这种成分虽然无法单独地实现玻璃化,但如果以预定的比率与 $\text{SiO}_2$ 和 $\text{B}_2\text{O}_3$ 等这样的网格形成剂混合,则能够实现玻璃化。如果在玻璃组合物中仅包含所述成分中的一种成分,则可能在能够玻璃化的区域内使玻璃的耐久性弱化。但是,如果在玻璃组成中包含两种以上的成分,则玻璃的耐久性也会因比率被再次提高。这被称为混碱效应(mixed alkali effect)。

[0079] 因此, $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 以及 $\text{Li}_2\text{O}$ 中的一种以上优选以本发明的另一实施例的抗菌玻璃组合物总重量的5~20重量%的含量比添加。如果大量添加 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 以及 $\text{Li}_2\text{O}$ 中的一种以上而超过20重量%,则玻璃组合物的热物理性质可能降低。相反,在添加的 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 以及 $\text{Li}_2\text{O}$ 中的一种以上小于5重量%的情况下,难以控制ZnO这样的成分的水解,从而抗菌性可能降低。

[0080] 但是,在本发明的另一实施例中,在大量添加 $\text{Li}_2\text{O}$ 而超过3重量%的情况下,难以玻璃化且发生失透的可能性较高。因此,更优选的是,严格地将 $\text{Li}_2\text{O}$ 控制在本发明的另一实施例的抗菌玻璃组合物总重量的3重量%以下的含量比。

[0081]  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 是提高玻璃的化学耐久性和耐热性等的成分。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 优选以本发明的另一实施例的抗菌玻璃组合物总重量的0.1~10重量%的含量比添加。在添加的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 小于0.1重量%的情况下,玻璃的耐久性等可能降低。相反,在大量添加 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 而超过10重量%的情况下,脱离玻璃化区域,从而在冷却过程中可能发生失透或不混合(unmixing)。

[0082]  $\text{TiO}_2$ 与 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 一样是提高玻璃的化学耐久性和耐热性等的成分。 $\text{TiO}_2$ 优选以本发明的另一实施例的抗菌玻璃组合物总重量的5~15重量%的含量比添加。在添加的 $\text{TiO}_2$ 小于5重量%的情况下,玻璃的耐久性等可能降低。相反,在大量添加 $\text{TiO}_2$ 而超过15重量%的情况下,脱离在玻璃化区域,从而在冷却过程中可能发生失透或不混合。

[0083]  $\text{ZnO}$ 是在玻璃的结构方面兼具网格形成剂和网格修饰剂的作用的成分。另外,是发挥玻璃组成的抗菌性的重要成分之一。

[0084]  $\text{ZnO}$ 优选以本发明的另一实施例的抗菌玻璃组合物总重量的1~8重量%的含量比添加。在添加的 $\text{ZnO}$ 小于1重量%的情况下,难以发挥玻璃组成的抗菌性。相反,在大量添加 $\text{ZnO}$ 而超过8重量%的情况下,玻璃组成的耐久性或热物理性质可能降低。

[0085]  $\text{Ag}_2\text{O}$ 是在玻璃内以离子状态存在,并发挥抗菌力的有效的成分。

[0086]  $\text{Ag}_2\text{O}$ 优选以本发明的另一实施例的抗菌玻璃组合物总重量的0.1~2重量%的含量比添加。在添加的 $\text{Ag}_2\text{O}$ 小于0.1重量%的情况下,难以正常发挥玻璃的抗菌性提高效果。相反,在大量添加 $\text{Ag}_2\text{O}$ 而超过2重量%的情况下,可能因银金属的析出而导致使玻璃化不稳定。

[0087] 以下将参照附图说明本发明的另一实施例的抗菌玻璃粉末的制造方法。

[0088] 图2是示出本发明的另一实施例的抗菌玻璃粉末的制造方法的工序流程图。

[0089] 如图2所示,本发明的另一实施例的抗菌玻璃粉末的制造方法包括:混合步骤S110、熔融步骤S120、冷却步骤S130以及粉碎步骤S140。

[0090] 混合

[0091] 在混合步骤S110中,混合并搅拌20~40重量%的 $\text{SiO}_2$ ,合计25~45重量%的 $\text{B}_2\text{O}_3$ 和 $\text{P}_2\text{O}_5$ ,5~20重量%的 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 以及 $\text{Li}_2\text{O}$ 中的一种以上,0.1~10重量%的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,5~15重量%的 $\text{TiO}_2$ ,1~8重量%的 $\text{ZnO}$ 以及0.1~2重量%的 $\text{Ag}_2\text{O}$ 而形成抗菌玻璃组合物。

[0092] 在此,优选的是, $\text{B}_2\text{O}_3$ 以20~40重量%添加, $\text{P}_2\text{O}_5$ 以8重量%以上添加。

[0093] 另外, $\text{P}_2\text{O}_5$ 更优选以8~15重量%添加。

[0094] 此外, $\text{Li}_2\text{O}$ 更优选以3重量%以下添加。

[0095] 熔融

[0096] 在熔融步骤S120中,熔融抗菌玻璃组合物。

[0097] 在本步骤中,熔融优选在1,200~1,300℃实施1~60分钟。在熔融温度小于1,200℃或者熔融时间小于1分钟的情况下,存在抗菌玻璃组合物无法完全熔融而发生玻璃熔融物的不混合的问题。相反,在熔融温度超过1,300℃或者熔融时间超过60分钟的情况下,需要过多的能量和时间,因此不够经济。

[0098] 冷却

[0099] 在冷却步骤S130中,将熔融的抗菌玻璃组合物冷却至常温。

[0100] 在本步骤中,冷却优选以炉冷(cooling in furnace)方式进行。在应用空冷或水冷冷的情况下,抗菌玻璃的内部应力会严重形成,根据情况可能会发生裂纹,因此冷却优选为炉冷。

[0101] 粉碎

[0102] 在粉碎步骤S140中,粉碎已冷却的抗菌玻璃。此时,粉碎优选利用干式粉碎机。

[0103] 通过这种粉碎,抗菌玻璃被微细地粉碎而制造抗菌玻璃粉末。这种抗菌玻璃粉末优选具有30 $\mu\text{m}$ 以下的平均直径,更优选的范围可以是15~25 $\mu\text{m}$ 的平均直径。

[0104] <实施例1>

[0105] <抗菌玻璃组合物的制造>

[0106] 制造具有下述表1中记载的组成比的抗菌玻璃组合物。将各成分的原材料在V型混合机(V-mixer)中充分混合3小时。在此,Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O、Li<sub>2</sub>O以及CaO的原材料分别使用Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>以及CaCO<sub>3</sub>,其余成分使用与表1中记载的成分相同的成分。将混合的材料在1300 $^{\circ}\text{C}$ 充分熔融30分钟,并在淬火辊(quenching roller)上进行急冷后,获得碎玻璃。

[0107] 将由上述过程获得的碎玻璃通过粉碎机(球磨机,ball mill)控制初始粒度,然后利用喷磨机粉碎约5小时,然后将其通过325目筛(ASTM C285-88),将D50粒径控制为5~15 $\mu\text{m}$ ,最终制造抗菌玻璃粉末。

[0108] [表1]

[0109]

成分	实施例1	实施例2	实施例3	比较例1	比较例2
SiO <sub>2</sub>	23.6	35.1	33.9	26	30.6
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.2	6.8	6.1	20	23.5
Na <sub>2</sub> O	10	10.7	9.1	11	12.9
K <sub>2</sub> O	5.5	5.9	4.5	6	7.1
Li <sub>2</sub> O	1.8	-	-	2	2.4
ZnO	27.3	19.5	19.5	30	23.5
CaO	-	9.8	4.9	-	-
MgO	-	-	4.9	-	-
CuO	4.5	2.4	4.9	-	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9	9.75	12.19	5	-
Ag <sub>2</sub> O	0.1	0.05	0.01	-	-

[0110] <添加有抗菌玻璃的塑料注塑物的制造>

[0111] 利用聚丙烯树脂制造200mm $\times$ 100mm以及厚度为3mm水平的注塑物。制造三个分别包含4重量%的实施例1~3的抗菌玻璃粉末的注塑物、两个分别包含4重量%的比较例1~2的抗菌玻璃粉末的注塑物。对上述五个注塑物进行对抗生物膜的实验。

[0112] <实验例-抗菌度,抗生物膜>

[0113] 对由所述实施例和比较例制造的注塑物如下评价抗菌特性。

[0114] 为了确认本发明的抗菌玻璃组合物的抗菌力,利用ASTM E2149-13a振荡烧瓶法。

[0115] 为了确认抗生物膜效果,利用标准试验法ASTM E2562-12。

[0116] [表2]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	比较例 1	比较例 2
[0117] 抗菌度 (ASTM E2149-13a 振荡烧瓶法) 金黄色葡萄球菌 ( <i>Staphylococcus aureus</i> )	99.9%	99.9%	99.9%	66.7%	40.0%
抗菌度 (ASTME2149-13a 振荡烧瓶法) 大肠杆菌 ( <i>Escherichia coli</i> )	99.9%	99.9%	99.9%	77.1%	42.9%
抗菌度 (ASTM E2149-13a 振荡烧瓶法) 肺炎克雷伯菌 ( <i>Klebsiella pneumoniae</i> )	99.9%	99.9%	99.9%	70.9%	73.8%
抗生物膜 (ASTM E2562-12) 绿脓杆菌 ( <i>Pseudomonas aeruginosa</i> )	99.9%	99.9%	99.9%	98.6%	91.2%

[0118] 如上述表2所述,可以确认本发明的实施例的抗菌性能非常优异。

[0119] 确认到上述比较例的抗菌性能与实施例相比非常不令人满意。另外,参见图1,可以确认实施例显示黄色和褐色,但是比较例显示红色和灰色。

[0120] <实施例2>

[0121] 1. 抗菌玻璃粉末的制造

[0122] 实施例2-1

[0123] 将具有表3中记载的组成的抗菌玻璃组合物在电炉中以1,250℃的温度熔融,然后在不锈钢(stainless steel)钢板上以空冷方式以玻璃块状冷却,获得碎玻璃(cullet)形式的抗菌玻璃。之后,用干式粉碎机(ball mill)粉碎抗菌玻璃之后,通过400目筛,制造D90平均粒径为20μm的抗菌玻璃粉末。

[0124] 实施例2-2

[0125] 除了将具有表3中记载的组成的抗菌玻璃组合物在电炉中以1,220℃的温度熔融之外,通过与实施例2-1相同的方法制造D90平均粒径为25μm的抗菌玻璃粉末。

[0126] 比较例2-1

[0127] 除了将具有表3中记载的组成的抗菌玻璃组合物在电炉中以1,240℃的温度熔融之外,通过与实施例2-1相同的方法制造D90平均粒径为20μm的抗菌玻璃粉末。

[0128] 比较例2-2

[0129] 除了将具有表3中记载的组成的抗菌玻璃组合物在电炉中以1,250℃的温度熔融之外,通过与实施例2-1相同的方法制造D90平均粒径为25μm的抗菌玻璃粉末。

[0130] [表3]

[0131] (单位:重量%)

分类	实施例2-1	实施例2-2	比较例2-1	比较例2-2
SiO <sub>2</sub>	35.7	38.1	42.1	30.5

B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36.0	27.9	19.8	23.5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	9.3	11.6	-	-
Na <sub>2</sub> O	3.4	5.3	10.7	12.9
K <sub>2</sub> O	3.0	4.1	6.3	7.1
ZnO	2.1	2.1	13.5	22.3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.8	4.1	-	3.7
TiO <sub>2</sub>	5.8	6.2	-	-
Ag <sub>2</sub> O	0.9	0.6	-	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	7.6	-
合计	100	100	100	100

[0133] 2. 抗菌度的测定

[0134] 表4示出由实施例2-1~2-2和比较例2-1~2-2制造的抗菌玻璃粉末的抗菌度的测定结果。此时,为了确认各抗菌玻璃粉末的抗菌度,通过ASTM E2149-13a,振荡烧瓶法测定对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌活性值。另外,也追加评价对肺炎菌和绿脓杆菌的抗菌力。

[0135] [表4]

分类		实施例 2-1	实施例 2-2	比较例 2-1	比较例 2-2
玻璃块颜色		白色	白色	褐色	透明
[0136] 抗菌度 (ASTM E2149-13a, 振荡烧瓶法)	金黄色葡萄球菌 (Staphylococcus aureus)	99.9%	99.9%	66.7%	40.0%
	大肠杆菌 (Escherichia coli)	99.9%	99.9%	20.0%	42.9%
	肺炎克雷伯菌 (Klebsiella pneumoniae)	99.9%	99.9%	69.0%	73.8%
	绿脓杆菌 (Pseudomonas aeruginosa)	99.9%	99.9%	95.6%	91.2%

[0137] 如表3和表4所示,可以确认由实施例2-1~2-2制造的抗菌玻璃粉末显示为99%以上的抗菌度。另外,可以确认由实施例2-1~2-2制造的抗菌玻璃粉末显示白色。

[0138] 相反,可以确认由比较例2-1~2-2制造的抗菌玻璃粉末显示约96%以下的抗菌度。另外,由比较例2-1制造的抗菌玻璃粉末显示褐色,由比较例2-2制造的抗菌玻璃粉末显示透明颜色。

[0139] 3. 注塑品的制造

[0140] 实施例2-3

[0141] 将由实施例2-1制造的抗菌玻璃粉末2重量%和PP(聚丙烯, Polypropylene)树脂98重量%混合,然后利用注塑成型机来注塑成型,制造200mm(宽)、100mm(长)以及3mm(厚)的注塑品。

[0142] 比较例2-3

[0143] 将由比较例2-1制造的抗菌玻璃粉末2重量%和PP(聚丙烯, Polypropylene)树脂

98重量%混合,然后利用注塑成型机来注塑成型,制造200mm(宽)、100mm(长)以及3mm(厚)的注塑品。

[0144] 4. 抗菌力的测定

[0145] 表5示出由实施例2-3和比较例2-3制造的注塑品的抗菌力的测定结果。此时,为了确认各注塑品的抗菌力,通过抗菌标准试验法JIS Z 2801,薄膜粘附法(film adhesion method)测定对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌活性值。另外,也追加评价对肺炎菌和绿脓杆菌的抗菌力。

[0146] 在此,抗菌活性值根据以下换算法进行评价。

	抗菌活性值	抗菌力
[0147]	2.0 以上	99.0%
	3.0 以上	99.9%
	4.0 以上	99.99%

[0148] [表5]

	分类	实施例 2-3	比较例 2-3
[0149]	金黄色葡萄球菌 (Staphylococcus aureus)	99.9%	96.5%
	大肠杆菌 (Escherichia coli)	99.9%	97.1%
	肺炎克雷伯菌 (Klebsiella pneumoniae)	99.9%	96.4%
	绿脓杆菌 (Pseudomonas aeruginosa)	99%	96.7%

[0150] 如表5所示,由实施例2-3制造的注塑品被测定为抗菌活性值为2.0以上,从而确认抗菌力显示为99%以上。

[0151] 相反,由比较例2-3制造的注塑品被测定为抗菌活性值为小于2.0,从而显示抗菌力小于99%。

[0152] 基于上述实验结果可知,由实施例2-3制造的注塑品与由比较例2-3制造的注塑品相比显示出优异的抗菌力。

[0153] 如上所示,对本发明进行了说明,但是本发明不受本说明书中公开的实施例的限制,在本发明的技术思想的范围内,可以由本领域的普通技术人员进行各种变形是显而易见的。此外,即使在以上说明本发明的实施例时没有明确地记载本发明的构成的作用效果,但是通过所述构成可预测的效果也应当被认可。

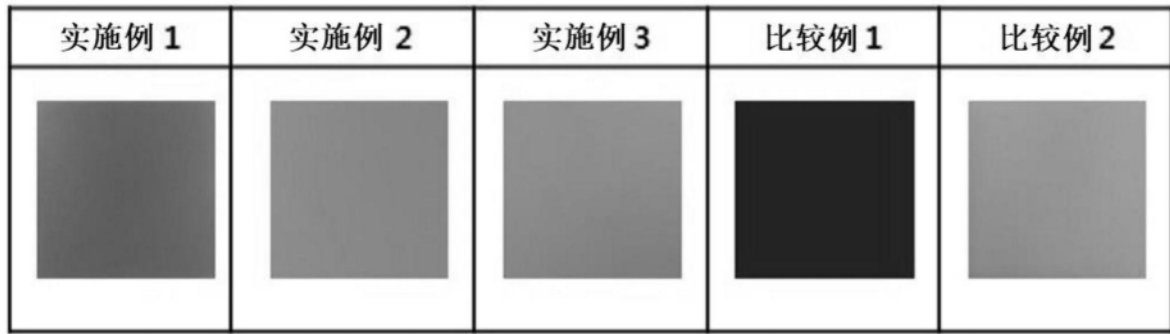


图1

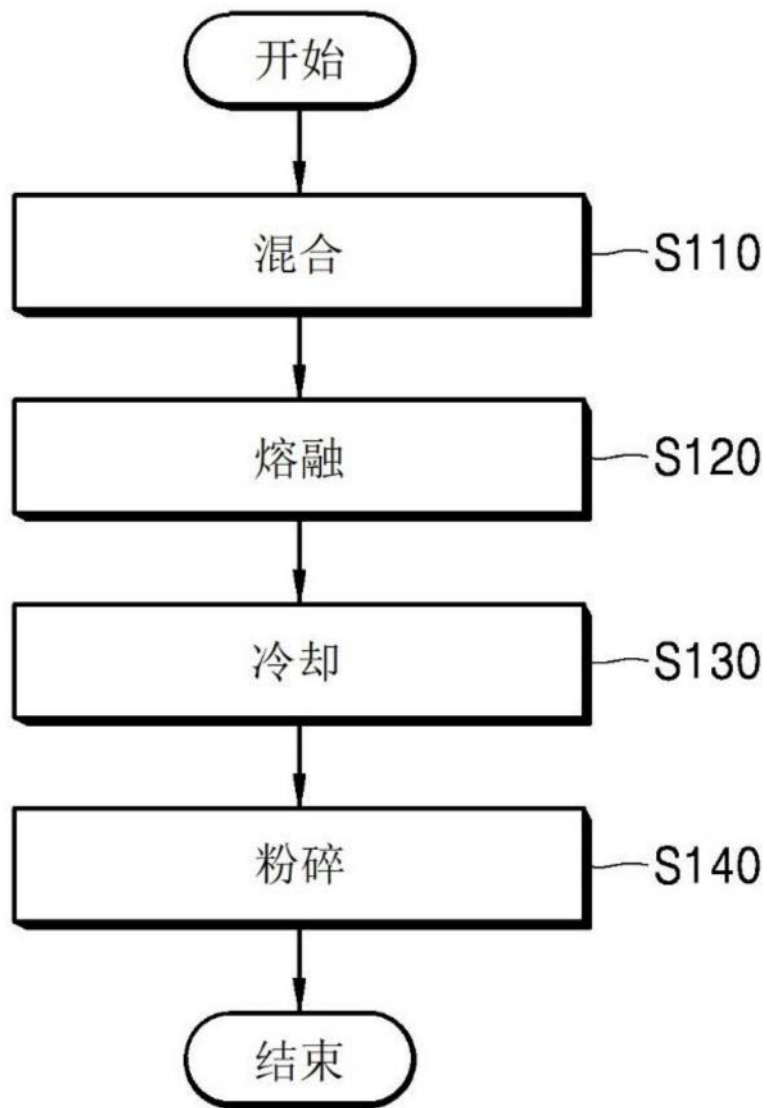


图2