



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107735374 B

(45)授权公告日 2020.10.23

(21)申请号 201680037751.8

(22)申请日 2016.06.22

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 107735374 A

(43)申请公布日 2018.02.23

(30)优先权数据  
62/185,193 2015.06.26 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2017.12.26

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/US2016/038648 2016.06.22

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02016/209884 EN 2016.12.29

(73)专利权人 康宁股份有限公司  
地址 美国纽约州

(72)发明人 J·拉希瑞 J·G·林  
F·C·M·韦里耶

(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 郭辉

(51)Int.Cl.  
C03C 3/064(2006.01)  
C03C 4/00(2006.01)  
C03C 4/02(2006.01)  
C08K 3/40(2006.01)  
C09D 5/14(2006.01)  
C09D 7/61(2018.01)  
C09D 1/04(2006.01)  
C03C 14/00(2006.01)  
C09D 5/16(2006.01)  
A01N 59/20(2006.01)  
A01N 25/08(2006.01)  
A01N 59/24(2006.01)

审查员 李韩泽

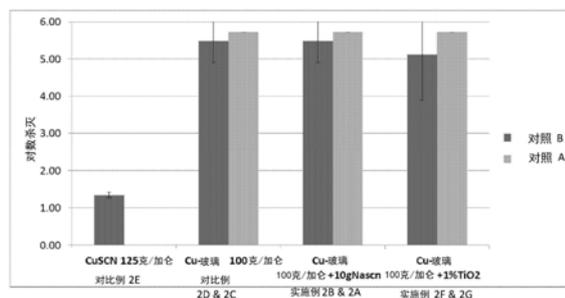
权利要求书2页 说明书16页 附图4页

(54)发明名称

无色含铜材料

(57)摘要

本公开的各个方面涉及一种无色材料,其包含载体、含铜颗粒以及硫氰酸钠和二氧化钛中的任意一种或两种。在一个或多个实施方式中,所述材料在CIE L\*a\*b\*系统中表现出L\*值在约91至约100的范围内,并且C\*值小于约7,其中C\*等于 $\sqrt{(a^*^2+b^*^2)}$ 。在一些实施方式中,所述材料在铜合金作为清洁剂测试条件的效力的EPA测试方法下,表现出对金黄色葡萄球菌浓度的对数减少值大于3。



1. 一种无色材料,其包括  
载体;  
含铜颗粒;和  
硫氰酸钠,  
其中,所述材料在CIE L\*a\*b\*系统中表现出L\*值在91至100的范围内,并且C\*值小于7,  
其中C\*等于 $\sqrt{(a^{*2} + b^{*2})}$ ,  
并且  
其中,所述材料在铜合金作为清洁剂测试条件的效力的EPA测试方法下,表现出对金黄色葡萄球菌浓度的对数减少值大于3,并且  
其中,所述含铜颗粒包括含铜玻璃、氧化亚铜及其组合。
2. 如权利要求1所述的材料,其中,含铜颗粒存在的量为200克/加仑载体或更少。
3. 如权利要求1所述的材料,其中,硫氰酸钠存在的量为100克/加仑或更少。
4. 如权利要求1所述的材料,其中,载体包括聚合物或单体。
5. 如权利要求1所述的材料,其中,载体包括粘合剂。
6. 如权利要求1所述的材料,其中,载体包括溶剂。
7. 如权利要求1所述的材料,其中,载体包括漆。
8. 如权利要求1所述的材料,其中,含铜玻璃包括含有多个Cu<sup>1+</sup>离子的赤铜矿相,以及包括B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>和R<sub>2</sub>O中的至少一种。
9. 如权利要求8所述的材料,还包括玻璃相,其中,所述玻璃相包含大于40摩尔%SiO<sub>2</sub>。
10. 如权利要求9所述的材料,其中,以重量计的玻璃相存在的量大于以重量计的赤铜矿相的量。
11. 如权利要求9或权利要求10所述的材料,其中,赤铜矿相分散在玻璃相中。
12. 如权利要求9或权利要求10所述的材料,其中,赤铜矿相和玻璃相中的任意一者或两者包含Cu<sup>1+</sup>。
13. 如权利要求8-10中任一项所述的材料,其中,赤铜矿相包含晶体,所述晶体的平均主要尺寸为5微米或更小。
14. 如权利要求8-10中任一项所述的材料,其中,赤铜矿相是可降解的并且在水的存在下浸出。
15. 如权利要求1所述的材料,其中,含铜玻璃包含深度小于5纳米的表面部分,所述表面部分包含多个铜离子,其中,所述多个铜离子中的至少75%为Cu<sup>1+</sup>。
16. 如权利要求15所述的材料,其中,所述多个铜离子中的小于25%为Cu<sup>2+</sup>。
17. 如权利要求1所述的材料,其中,含铜玻璃包括赤铜矿相,所述赤铜矿相占含铜玻璃的至少10重量%。
18. 一种无色材料,其包括  
载体;  
含铜颗粒;和  
二氧化钛,  
其中,在将所述材料作为层施涂于表面并且干燥10分钟或更久后,所述层在CIE L\*a\*

b\*系统中表现出L\*值在91至100的范围内,并且C\*值小于7,其中C\*等于 $\sqrt{(a^{*2} + b^{*2})}$ ,

并且

其中,所述材料在铜合金作为清洁剂测试条件的效力的EPA测试方法下,表现出对金黄色葡萄球菌浓度的对数减少值大于3,并且

其中,所述含铜颗粒包括含铜玻璃、氧化亚铜及其组合。

19. 如权利要求18所述的材料,其中,含铜颗粒存在的量为200克/加仑或更少。

20. 如权利要求18所述的材料,其中,二氧化钛存在的量为5重量%或更少。

21. 如权利要求18所述的材料,其中,载体包括聚合物或单体。

22. 如权利要求18所述的材料,其中,载体包括粘合剂。

23. 如权利要求18所述的材料,其中,载体包括溶剂。

24. 如权利要求18所述的材料,其中,载体包括漆。

25. 如权利要求18所述的材料,其中,含铜玻璃包括含有多个Cu<sup>1+</sup>离子的赤铜矿相,以及包括B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>和R<sub>2</sub>O中的至少一种。

26. 如权利要求25所述的材料,还包括玻璃相,所述玻璃相包含大于40摩尔%SiO<sub>2</sub>。

27. 如权利要求26所述的材料,其中,赤铜矿相和玻璃相中的任意一者或两者包含Cu<sup>1+</sup>。

28. 如权利要求25-27中任一项所述的材料,其中,赤铜矿相是可降解的并且在水的存在下浸出。

29. 一种漆,其包括:

多个亚铜离子、

硫氰酸钠、和

含铜颗粒,其中,所述含铜颗粒包括含铜玻璃和氧化亚铜中的任意一种或两种,

其中,所述漆在铜合金作为清洁剂测试条件的效力的EPA测试方法下,表现出使金黄色葡萄球菌浓度减少99%或更大,并且

其中,所述漆在CIE L\*a\*b\*系统中表现出L\*值在90至100的范围内,并且C\*值小于9,其中C\*等于 $\sqrt{(a^{*2} + b^{*2})}$ 。

30. 如权利要求29所述的漆,其中,含铜颗粒存在的量为200克/加仑或更小。

## 无色含铜材料

[0001] 相关申请的交叉参考

[0002] 本申请根据35U.S.C.§119要求于2015年6月26日提交的系列号为62/185,193的美国临时申请的优先权的权益,本申请以该申请的内容为基础,并通过引用的方式全文纳入本文。

### 背景技术

[0003] 本公开涉及无色并且保持抗微生物活性的含铜材料,更具体而言,涉及一种漆,所述漆包含含铜玻璃颗粒或氧化亚铜颗粒,以及硫氰酸钠和二氧化钛中的任意一种或多种。

[0004] 氧化亚铜和金属铜已被用作各种材料中的抗微生物添加剂;然而,铜是高度着色的,当需要白色或无色材料时不可使用。可以添加着色剂来调整颜色,但是这通常会导致哑色或者乳白色或非白色。此外,着色剂和其他添加剂可能降低材料的抗微生物活性。例如,硫氰酸亚铜是一种白色颜料,其可以用来调整漆的颜色,特别是当施涂于表面时;然而,虽然硫氰酸亚铜能够形成灰白色,但是其不具有高度抗微生物活性。因此,需要一种材料,其在保持高度抗微生物活性的同时是无色的。更具体地说,需要表现出无色和高度抗微生物活性的装饰性漆。

[0005] 概述

[0006] 本公开的第一个方面涉及一种无色材料,其包含载体、含铜颗粒以及硫氰酸钠和二氧化钛中的任意一种或两种。在一个或多个实施方式中,所述材料在CIE L\*a\*b\*系统中表现出L\*值在约91至约100的范围内,并且C\*值小于约7,其中C\*等于 $\sqrt{a^{*2}+b^{*2}}$ 。在一些实施方式中,所述材料在铜合金作为清洁剂测试条件的效力的EPA测试方法下,表现出对金黄色葡萄球菌(*Staphylococcus aureus*)浓度的对数减少值大于3。

[0007] 含铜颗粒包括含铜玻璃、氧化亚铜或其组合。在一些实施方式中,含铜颗粒基本上由含铜玻璃组成。含铜颗粒在材料中的量可以为约200克/加仑载体或更少(例如,在约100克/加仑载体至约200克/加仑载体的范围内)。如果使用硫氰酸钠,则其存在的量为约20克/加仑或更少。如果使用二氧化钛,则其存在的量为约5重量%或更少。

[0008] 用于一个或多个实施方式的载体可以包括聚合物、单体、粘合剂或溶剂。在一些情况中,载体为漆。

[0009] 本公开的第二个方面涉及一种漆,所述漆包含多个铜离子。一个或多个实施方式的漆在铜合金作为清洁剂测试条件的效力的EPA测试方法下,表现出使金黄色葡萄球菌的浓度降低99%或更大。在一些情况中,所述漆在CIE L\*a\*b\*系统中表现出L\*值在约90至约100的范围内,并且C\*值为小于约9,其中C\*等于 $\sqrt{a^{*2}+b^{*2}}$ 。

[0010] 在以下的具体实施方式中给出了其他特征和优点,其中的部分特征和优点对本领域的技术人员而言,根据所作描述就容易看出,或者通过实施包括以下具体实施方式、权利要求书以及附图在内的本文所述的各种实施方式而被认识。

[0011] 应理解,前面的一般性描述和以下的具体实施方式都仅仅是示例性的,并且旨在提供用于理解权利要求的性质和特性的总体评述或框架。所附附图提供了进一步理解,附

图被结合在本说明书中并构成说明书的一部分。附图说明了一个或多个实施方式,并与说明书一起用来解释各个实施方式的原理和操作。

[0012] 附图简要说明

[0013] 图1为示出了实施例1的C\*和L\*值的图表;

[0014] 图2为示出了实施例2的C\*和L\*值的图表;

[0015] 图3为示出了实施例2的抗微生物活性的图表;以及

[0016] 图4为示出了实施例3的抗微生物活性的图表。

[0017] 详述

[0018] 现将详细参考各个实施方式。本公开的第一个方面涉及一种无色材料,该无色材料表现出白色或无色外观,并且其抗微生物活性符合美国环境保护局(EPA)提出的健康益处要求。具体而言,在铜合金作为清洁剂测试条件的效力的EPA测试方法(“EPA测试”)下,在暴露于金黄色葡萄球菌2小时内,所述材料表现出大于99.9%的杀灭率(或者对数减少值为3或更高)。

[0019] 如在本文中所使用的术语“抗微生物”意为材料或者材料的表面,它们能够杀灭或者抑制微生物的生长,所述微生物包括细菌、病毒和/或真菌。本文所用的术语并不意为材料或材料的表面能够杀灭或抑制所述家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家族的微生物物种的生长。

[0020] 如本文所用,术语“对数减少值”意为 $-\text{Log}(C_a/C_0)$ ,其中 $C_a$ =抗微生物表面的菌落形成单位(CFU)数,并且 $C_0$ =非抗微生物表面的对照表面的菌落形成单位(CFU)。例如,对数减少值3等于约99.9%的微生物被杀灭,而对数减少值5=99.999%的微生物被杀灭。

[0021] 在一个或多个实施方式中,所述无色材料包含载体、含铜颗粒以及硫氰酸钠和二氧化钛中的任意一种或两种。在一个或多个实施方式中,所述材料的无色性可在CIE L\*a\*b\*比色系统下进行表征。在一个或多个实施方式中,所述材料表现出L\*值在约88至约100的范围内(例如,约90至约100、约91至约100、约92至约100、约93至约100、约94至约100、约88至约98、约88至约96、约88至约95或者约88至约94)。在一个或多个实施方式中,所述材料表现出C\*值小于约10,其中C\*等于 $\sqrt{a^{*2}+b^{*2}}$ 。由一个或多个实施方式的材料表现的C\*值可以小于约9、小于约8、小于约7、小于约6、小于约5或者小于约4。在一些情况中,C\*值甚至可以小于约3或2。本文描述的L\*、a\*和b\*值使用由CIE确定的标准光源在正入射下测得,所述标准光源包括A光源(表示钨丝照明)、B光源(表示日光模拟光源)、C光源(表示日光模拟光源)、D光源(表示自然光)和F光源(表示各种类型的荧光照明)。在一些实施例中,本文描述的L\*、a\*和b\*值是在F2光源的CIE D65下测量的。

[0022] 在一些实施方式中,在将材料作为层施涂于表面上之后,使所述材料表现出本文描述的L\*、a\*、和b\*值。在特定的实施方式中,所形成的层表现出本文描述的L\*、a\*、和b\*值。在这样的实施方式中,所述材料可以包含二氧化钛,并且在将材料施涂于表面之后(例如在形成层之后约2分钟、在形成层之后5分钟或者在形成层之后约10分钟或更久),材料表现出本文描述的L\*、a\*、和b\*值。在一些实施方式中,所述层随着时间变得更白或者更加无色。在一些情况中,在形成层之后约20分钟、之后30分钟、之后45分钟、之后60分钟、在形成层之后,表现出本文描述的L\*、a\*、和b\*值。在空气中干燥之后而未进行任何的后处理(例如暴露于紫外光等)表现出L\*、a\*、和b\*值。

[0023] 在一个或多个实施方式中,所述材料在结合之后立即表现出更白或更加无色的外观。例如,在一些实施方式中,储存一周或更久(未对表面进行施涂)的材料呈现白色和无色。

[0024] 在一个或多个实施方式中,所述材料在EPA测试下表现出对金黄色葡萄球菌浓度的对数减少值为大于3。

[0025] 在一个或多个实施方式中,在用于评价病毒的改进的JIS Z 2801(2000)测试条件(下文中称为“用于病毒的改进的JIS Z 2801”)下,所述材料可以表现使鼠诺如病毒(Murine Norovirus)的浓度的对数减少值为2或更高(例如,对数减少值为4或更高或者对数减少值为5或更高)。

[0026] 在一些实施方式中,所述材料在一个月或更久的时段内或者在三个月或更入的时段内可以表现出本文描述的对数减少值(即,在EPA测试下、在用于细菌的改进的JIS Z 2801测试下和/或用于病毒的改进的JIS Z 2801下)。所述一个月时段或三个月时段可以从将材料作为层施涂于表面之时或之后开始。在这些时段内,所述层表现于本文描述的对数减少值。

[0027] 含铜颗粒可以包括含铜玻璃、氧化亚铜及其组合。在一些情况中,含铜颗粒仅包括含铜玻璃或者仅包括氧化亚铜。

[0028] 含铜玻璃的一个或多个实施方式包含Cu物质。在一个或多个替代性实施方式中,Cu物质可以包含 $\text{Cu}^{1+}$ 、 $\text{Cu}^0$ 和/或 $\text{Cu}^{2+}$ 。Cu物质的合并总量可以为约10重量%或更多。然而,如在下文会更加详细论述,使 $\text{Cu}^{2+}$ 的量最小或减少 $\text{Cu}^{2+}$ 的量以使得含铜玻璃基本上不含 $\text{Cu}^{2+}$ 。 $\text{Cu}^{1+}$ 离子可以存在于含铜玻璃的表面和/或本体上或表面和/或本体中。在一些实施方式中, $\text{Cu}^{1+}$ 离子存在于含铜玻璃的玻璃网络和/或玻璃基质中。如果 $\text{Cu}^{1+}$ 离子存在于玻璃网络中,则 $\text{Cu}^{1+}$ 离子与玻璃网络中的原子进行原子键合。如果 $\text{Cu}^{1+}$ 离子存在于玻璃基质中,则 $\text{Cu}^{1+}$ 离子可以以散布在玻璃基质中的 $\text{Cu}^{1+}$ 晶体的形式存在。在一些实施方式中, $\text{Cu}^{1+}$ 晶体包含赤铜矿( $\text{Cu}_2\text{O}$ )。在这样的实施方式中,如果存在 $\text{Cu}^{1+}$ 晶体,则所述材料可以被称为含铜玻璃陶瓷,这旨在表示一种具有晶体的玻璃的特定类型,其可以进行或不进行传统的陶瓷化工艺,通过陶瓷化工艺在玻璃中引入和/或产生一个或多个晶相。如果 $\text{Cu}^{1+}$ 离子以非晶形存在,则所述材料可以被称为含铜玻璃。在一些实施方式中, $\text{Cu}^{1+}$ 晶体以及不与晶体缔合的 $\text{Cu}^{1+}$ 离子均存在于本文描述的含铜玻璃中。

[0029] 在一个或多个实施方式中,含铜玻璃可以由玻璃组合物形成,以摩尔百分比计,所述玻璃组合物可包含约30至约70的 $\text{SiO}_2$ 、约0至约20的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、约10至约50的含铜氧化物、约0至约15的 $\text{CaO}$ 、约0至约15的 $\text{MgO}$ 、约0至约25的 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、约0至约25的 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、约0至约20的 $\text{K}_2\text{O}$ 、约0至约5的 $\text{ZnO}$ 、约0至约20的 $\text{Na}_2\text{O}$ 和/或约0至约5的 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。在这样的实施方式中,含铜氧化物的量大于 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的量。在一些实施方式中,玻璃组合物可以包含一定含量的 $\text{R}_2\text{O}$ ,其中R可以包含K、Na、Li、Rb、Cs及其组合。

[0030] 在本文描述的玻璃组合物的实施方式中, $\text{SiO}_2$ 用作主要的形成玻璃的氧化物。存在于玻璃组合物中的 $\text{SiO}_2$ 的量应足以使玻璃表现出具有适合其用途和应用(例如触摸应用)的所需的化学耐久性。可对 $\text{SiO}_2$ 的上限进行选择,以控制本文所述的玻璃组合物的熔融温度。例如,过量的 $\text{SiO}_2$ 可使200泊时的熔融温度向高温变化,缺陷(例如澄清气泡)可以在该高温下出现或在工艺期间在所得到的玻璃制品中形成。另外,与大多数氧化物相比, $\text{SiO}_2$

压缩应力降低,所述压缩应力由所得到的玻璃的离子交换产生。换言之,由具有过量SiO<sub>2</sub>的玻璃组合物形成的玻璃可以进行的离子交换的程度不与由不含过量SiO<sub>2</sub>的玻璃组合物形成的玻璃可以进行的离子交换的程度相同。另外或替代地,存在于一个或多个实施方式的玻璃组合物中的SiO<sub>2</sub>可在先增强所得到的玻璃的塑性变形再增强断裂性质。由本文所述的玻璃组合物形成的玻璃制品中的SiO<sub>2</sub>的含量的增加还可以提高玻璃的压痕破裂阈值。

[0031] 在一个或多个实施方式中,所述玻璃组合物包含的SiO<sub>2</sub>的量以摩尔百分比计在约30至约70、约30至约69、约30至约68、约30至约67、约30至约66、约30至约65、约30至约64、约30至约63、约30至约62、约30至约61、约30至约60、约40至约70、约45至约70、约46至约70、约48至约70、约50至约70、约41至约69、约42至约68、约43至约67、约44至约66、约45至约65、约46至约64、约47至约63、约48至约62、约49至约61、约50至约60的范围内以及在其间的所有范围和子范围内。

[0032] 在一个或多个实施方式中,所述玻璃组合物包含的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的量以摩尔百分比计在约0至约20、约0至约19、约0至约18、约0至约17、约0至约16、约0至约15、约0至约14、约0至约13、约0至约12、约0至约11、约0至约10、约0至约9、约0至约8、约0至约7、约0至约6、约0至约5、约0至约4、约0至约3、约0至约2、约0至约1、约0.1至约1、约0.2至约1、约0.3至约1、约0.4至约1、约0.5至约1、约0至约0.5、约0至约0.4、约0至约0.3、约0至约0.2、约0至约0.1的范围内以及在其间的所有范围和子范围内。在一些实施方式中,所述玻璃组合物基本上不含Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。如本文所用,与玻璃组合物和/或所得到的玻璃的组分有关的术语“基本上不含”是指未在初始的配料或随后的后处理(例如离子交换工艺)中主动或故意地将该组分加入玻璃组合物中,但该组分可能作为杂质存在。例如,当一种组分以小于约0.10摩尔%的量存在时,可将玻璃组合物、玻璃描述成基本上不含该组分。

[0033] 可对Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的量进行调整以用作形成玻璃的氧化物和/或控制熔融玻璃组合物的粘度。不囿于理论,认为当玻璃组合物中的碱金属氧化物(R<sub>2</sub>O)的浓度等于或大于Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的浓度时,发现铝离子呈四面体配位,且碱金属离子起到电荷平衡体的作用。该四面体配位大大增强了由这些玻璃组合物形成的玻璃的各种后处理(例如离子交换工艺)。二价阳离子氧化物(RO)也可在各个程度上对四面体铝进行电荷平衡。尽管例如钙、锌、镉以及钡的元素特征相当于两个碱金属离子,但是镁离子的高场强使它们无法完全使四面体配位中的铝电荷平衡,导致形成五配位和六配位形式的铝。通常,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>可在可离子交换的玻璃组合物和强化玻璃制品中起到重要的作用,因为其能够实现结实的网络骨架(即高应变点),同时允许碱金属离子的扩散系数相对较高。然而,当Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的浓度过高时,玻璃组合物可以表现出更低的液相线粘度,因此,可将Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>浓度控制在合理的范围内。另外,如在下文将更加详细论述的,已经发现过量Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>促进了Cu<sup>2+</sup>离子的形成而非所需的Cu<sup>1+</sup>离子的形成。

[0034] 在一个或多个实施方式中,所述玻璃组合物包含的含铜氧化物的量以摩尔百分比计在约10至约50、约10至约49、约10至约48、约10至约47、约10至约46、约10至约45、约10至约44、约10至约43、约10至约42、约10至约41、约10至约40、约10至约39、约10至约38、约10至约37、约10至约36、约10至约35、约10至约34、约10至约33、约10至约32、约10至约31、约10至约30、约10至约29、约10至约28、约10至约27、约10至约26、约10至约25、约10至约24、约10至约23、约10至约22、约10至约21、约10至约20、约11至约50、约12至约50、约13至约50、约14至约50、约15至约50、约16至约50、约17至约50、约18至约50、约19至约50、约20至约50、约10至

约30、约11至约29、约12至约28、约13至约27、约14至约26、约15至约25、约16至约24、约17至约23、约18至约22、约19至约21的范围内以及在其间的所有范围和子范围内。在一个或多个具体的实施方式中,含铜氧化物可以存在于玻璃组合物中的量为约20摩尔%、约25摩尔%、约30摩尔%或约35摩尔%。含铜氧化物可以包含CuO、Cu<sub>2</sub>O和/或其组合。

[0035] 玻璃组合物中的含铜氧化物形成了在所得的玻璃中存在的Cu<sup>1+</sup>离子。铜可以以各种形式,包括Cu<sup>0</sup>、Cu<sup>1+</sup>和Cu<sup>2+</sup>,存在于玻璃组合物和/或包含所述玻璃组合物的玻璃中。Cu<sup>0</sup>或Cu<sup>1+</sup>形式的铜提供了抗微生物活性。然而,在已知的玻璃组合物中,形成并保持抗微生物铜的这些态是困难的,并且通常形成Cu<sup>2+</sup>离子而非所需的Cu<sup>0</sup>或Cu<sup>1+</sup>离子。

[0036] 在一个或多个实施方式中,在玻璃组合物中,含铜氧化物的量大于Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的量。不囿于理论,认为在玻璃组合物中,大约相等量的含铜氧化物和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>导致了黑铜矿(CuO)而非赤铜矿(Cu<sub>2</sub>O)的形成。黑铜矿的存在降低了Cu<sup>1+</sup>的量而有利于Cu<sup>2+</sup>,因此导致抗微生物活性下降。另外,当含铜氧化物的量约等于Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的量时,铝偏向于四配位,而玻璃组合物和所得的玻璃中的铜仍然为Cu<sup>2+</sup>形式以保持电荷平衡。如果含铜氧化物的量超过了Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的量,则认为至少部分的铜是游离的以保持Cu<sup>1+</sup>态而非Cu<sup>2+</sup>态,并因此使存在的Cu<sup>1+</sup>离子增加。

[0037] 一个或多个实施方式的玻璃组合物包含的P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的量以摩尔百分比计在约0至约25、约0至约22、约0至约20、约0至约18、约0至约16、约0至约15、约0至约14、约0至约13、约0至约12、约0至约11、约0至约10、约0至约9、约0至约8、约0至约7、约0至约6、约0至约5、约0至约4、约0至约3、约0至约2、约0至约1、约0.1至约1、约0.2至约1、约0.3至约1、约0.4至约1、约0.5至约1、约0至约0.5、约0至约0.4、约0至约0.3、约0至约0.2、约0至约0.1的范围内以及在其间的所有范围和子范围内。在一些实施方式中,所述玻璃组合物包含约10摩尔%或约5摩尔%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,或者作为替换,所述玻璃组合物可以基本上不含P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>。

[0038] 在一个或多个实施方式中,P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>形成了玻璃中的较不可耐久相或可降解相。玻璃的可降解相与抗微生物活性之间的关系在本文会更加详细地论述。在一个或多个实施方式中,可以调整P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的量以在成形期间控制玻璃组合物和/或玻璃的结晶。例如,当把P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的量限制到约5摩尔%或更少或者甚至10摩尔%或更少时,结晶可以最小化或者被控制为均匀地结晶。然而,在一些实施方式中,玻璃组合物和/或玻璃的结晶的量或均匀性可能不具有意义,因此用于玻璃组合物中的P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的量可以大于10摩尔%。

[0039] 在一个或多个实施方式中,可基于玻璃的所需耐损坏性来对玻璃组合物中P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的量进行调节,尽管P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>倾向于在玻璃中形成较不可耐久相或可降解相。不囿于理论,P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>相对于SiO<sub>2</sub>可降低熔融粘度。在一些情况中,认为P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>有助于抑制锆石分解粘度(即锆石分解形成ZrO<sub>2</sub>时的粘度),且在此方面可比SiO<sub>2</sub>更加有效。当通过离子交换工艺对玻璃进行化学强化时,相比于有时被表征为网络形成剂的其他组分(例如SiO<sub>2</sub>和/或B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>可改善扩散性以及缩短离子交换的时间。

[0040] 一个或多个实施方式的玻璃组合物包含的B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的量以摩尔百分比计在约0至约25、约0至约22、约0至约20、约0至约18、约0至约16、约0至约15、约0至约14、约0至约13、约0至约12、约0至约11、约0至约10、约0至约9、约0至约8、约0至约7、约0至约6、约0至约5、约0至约4、约0至约3、约0至约2、约0至约1、约0.1至约1、约0.2至约1、约0.3至约1、约0.4至约1、约0.5至约1、约0至约0.5、约0至约0.4、约0至约0.3、约0至约0.2、约0至约0.1的范围内以及在其间的所有范围和子范围内。在一些实施方式中,所述玻璃组合物包含非零量的B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,其可以

为例如,约10摩尔%或约5摩尔%。一些实施方式的玻璃组合物可以基本上不含 $B_2O_3$ 。

[0041] 在一个或多个实施方式中, $B_2O_3$ 形成了由所述玻璃组合物形成的玻璃中的较不可耐久相或可降解相。玻璃的可降解相与抗微生物活性之间的关系在本文会更加详细地论述。不囿于理论,认为在玻璃组合物中包含 $B_2O_3$ 使含有有这些玻璃组合物的玻璃具有耐损坏性,尽管 $B_2O_3$ 倾向于在玻璃中形成较不可耐久相或可降解相。一个或多个实施方式的玻璃组合物包含一种或多种碱金属氧化物( $R_2O$ ) (例如 $Li_2O$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$ 、 $Rb_2O$ 和/或 $Cs_2O$ )。在一些实施方式中,碱金属氧化物改善了这些玻璃组合物的熔融温度和/或液相线温度。在一个或多个实施方式中,可以对碱性氧化物的量进行调节以使玻璃组合物表现出低熔融温度和/或低液相线温度。不囿于理论,添加碱金属氧化物可以提高包含这些玻璃组合物的含铜玻璃的热膨胀系数(CTE)和/或降低包含这些玻璃组合物的含铜玻璃的化学耐久性。在一些情况中,这些属性可由于碱金属氧化物的添加而发生显著的变化。

[0042] 在一些实施方式中,本文公开的含铜玻璃可以通过离子交换工艺得到化学强化,在所述离子交换工艺中要求存在少量的碱金属氧化物(例如 $Li_2O$ 和 $Na_2O$ )以促进与较大的碱金属离子(例如 $K^+$ )进行离子交换,例如来自含铜玻璃的较小的碱金属离子与来自含有较大碱金属离子的熔融盐浴的较大的碱金属离子进行交换。一般可进行三种类型的离子交换。一种所述离子交换包括用 $Na^+$ 来交换 $Li^+$ ,这导致层深度深但压缩应力低。另一种所述离子交换包括用 $K^+$ 来交换 $Li^+$ ,这导致层深度浅但压缩应力相对较大。第三种所述离子交换包括用 $K^+$ 来交换 $Na^+$ ,这导致中等的层深度和压缩应力。可能需要玻璃组合物中小的碱金属氧化物具有足够高的浓度,以在包含这种玻璃组合物的含铜玻璃中产生大的压缩应力,因为压缩应力与含铜玻璃中被交换出来的碱金属离子的数目成比例。

[0043] 在一个或多个实施方式中,所述玻璃组合物包含的 $K_2O$ 的量在约0至约20、约0至约18、约0至约16、约0至约15、约0至约14、约0至约13、约0至约12、约0至约11、约0至约10、约0至约9、约0至约8、约0至约7、约0至约6、约0至约5、约0至约4、约0至约3、约0至约2、约0至约1、约0.1至约1、约0.2至约1、约0.3至约1、约0.4至约1、约0.5至约1、约0至约0.5、约0至约0.4、约0至约0.3、约0至约0.2、约0至约0.1的范围内以及在其间的所有范围和子范围内。在一些实施方式中,所述玻璃组合物包含非零量的 $K_2O$ ,或者,替代性地,所述玻璃组合物可以基本上不含 $K_2O$ ,所述基本上不含如本文所定义。如果适用,在一个或多个实施方式中, $K_2O$ 除了促进离子交换外还可在由所述玻璃组合物形成的玻璃中形成较不可耐久相或可降解相。玻璃的可降解相与抗微生物活性之间的关系在本文会更加详细地论述。

[0044] 在一个或多个实施方式中,所述玻璃组合物包含的 $Na_2O$ 的量在约0至约20、约0至约18、约0至约16、约0至约15、约0至约14、约0至约13、约0至约12、约0至约11、约0至约10、约0至约9、约0至约8、约0至约7、约0至约6、约0至约5、约0至约4、约0至约3、约0至约2、约0至约1、约0.1至约1、约0.2至约1、约0.3至约1、约0.4至约1、约0.5至约1、约0至约0.5、约0至约0.4、约0至约0.3、约0至约0.2、约0至约0.1的范围内以及在其间的所有范围和子范围内。在一些实施方式中,所述玻璃组合物包含非零量的 $Na_2O$ ,或者,替代性地,所述玻璃组合物可以基本上不含 $Na_2O$ ,所述基本上不含如本文所定义。

[0045] 在一个或多个实施方式中,玻璃组合物可以包含一种或多种二价阳离子氧化物,例如碱土金属氧化物和/或 $ZnO$ 。可包含这些二价阳离子氧化物以改善玻璃组合物的熔融性能。至于离子交换性能,二价阳离子的存在可起到减少碱金属移动性的作用,并因此在使用

较大的二价阳离子氧化物时,对离子交换性能可能有消极影响。另外,较小的二价阳离子氧化物一般比较大的二价阳离子氧化物更有助于在经过离子交换的玻璃中形成压缩应力。因此,二价阳离子氧化物(例如MgO和ZnO)可在改善应力松弛上提供优势,同时将对碱金属扩散性的不利影响降到最低。

[0046] 在一个或多个实施方式中,所述玻璃组合物包含的CaO的量以摩尔百分比计在约0至约15、约0至约14、约0至约13、约0至约12、约0至约11、约0至约10、约0至约9、约0至约8、约0至约7、约0至约6、约0至约5、约0至约4、约0至约3、约0至约2、约0至约1、约0.1至约1、约0.2至约1、约0.3至约1、约0.4至约1、约0.5至约1、约0至约0.5、约0至约0.4、约0至约0.3、约0至约0.2、约0至约0.1的范围内以及在其间的所有范围和子范围内。在一些实施方式中,所述玻璃组合物基本上不含CaO。

[0047] 在一个或多个实施方式中,所述玻璃组合物包含的MgO的量以摩尔百分比计在约0至约15、约0至约14、约0至约13、约0至约12、约0至约11、约0至约10、约0至约9、约0至约8、约0至约7、约0至约6、约0至约5、约0至约4、约0至约3、约0至约2、约0至约1、约0.1至约1、约0.2至约1、约0.3至约1、约0.4至约1、约0.5至约1、约0至约0.5、约0至约0.4、约0至约0.3、约0至约0.2、约0至约0.1的范围内以及在其间的所有范围和子范围内。在一些实施方式中,所述玻璃组合物基本上不含MgO。

[0048] 一个或多个实施方式的玻璃组合物可以包含的ZnO的量以摩尔百分比计在约0至约5、约0至约4、约0至约3、约0至约2、约0至约1、约0.1至约1、约0.2至约1、约0.3至约1、约0.4至约1、约0.5至约1、约0至约0.5、约0至约0.4、约0至约0.3、约0至约0.2、约0至约0.1的范围内以及在其间的所有范围和子范围内。在一些实施方式中,所述玻璃组合物基本上不含ZnO。

[0049] 一个或多个实施方式的玻璃组合物可以包含的Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的量以摩尔百分比计在约0至约5、约0至约4、约0至约3、约0至约2、约0至约1、约0.1至约1、约0.2至约1、约0.3至约1、约0.4至约1、约0.5至约1、约0至约0.5、约0至约0.4、约0至约0.3、约0至约0.2、约0至约0.1的范围内以及在其间的所有范围和子范围内。在一些实施方式中,所述玻璃组合物基本上不含Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

[0050] 在一个或多个实施方式中,所述玻璃组合物可以包含一种或多种着色剂。所述着色剂的实例包括NiO、TiO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>及其他已知的着色剂。在一些实施方式中,所述一种或多种着色剂可以存在的量在最高达约10摩尔%的范围内。在一些情况中,所述一种或多种着色剂可以存在的量在约0.01摩尔%至约10摩尔%、约1摩尔%至约10摩尔%、约2摩尔%至约10摩尔%、约5摩尔%至约10摩尔%、约0.01摩尔%至约8摩尔%或约0.01摩尔%至约5摩尔%的范围内。

[0051] 在一个或多个实施方式中,所述玻璃组合物可以包含一种或多种成核剂。示例性的成核剂包括TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>及本领域的其他已知成核剂。所述玻璃组合物可包含一种或多种不同的成核剂。玻璃组合物的成核剂含量可以在约0.01摩尔%至约1摩尔%的范围内。在一些情况中,成核剂含量可以在约0.01摩尔%至约0.9摩尔%、约0.01摩尔%至约0.8摩尔%、约0.01摩尔%至约0.7摩尔%、约0.01摩尔%至约0.6摩尔%、约0.01摩尔%至约0.5摩尔%、约0.05摩尔%至约1摩尔%、约0.1摩尔%至约1摩尔%、约0.2摩尔%至约1摩尔%、约0.3摩尔%至约1摩尔%或约0.4摩尔%至约1摩尔%的范围内,以及在其间的所有范围和子范围

内。

[0052] 由所述玻璃组合物形成的含铜玻璃可以包含多个 $\text{Cu}^{1+}$ 离子。在一些实施方式中,所述 $\text{Cu}^{1+}$ 离子形成玻璃网络的部分并且可以表征为玻璃改性剂。不囿于理论,如果 $\text{Cu}^{1+}$ 离子为玻璃网络的部分,认为在通常的玻璃成形工艺期间,熔融玻璃的冷却步骤发生过快而不允许含铜氧化物(例如 $\text{CuO}$ 和/或 $\text{Cu}_2\text{O}$ )结晶。因此, $\text{Cu}^{1+}$ 仍然为无定形状态并且变成玻璃网络的部分。在一些情况中, $\text{Cu}^{1+}$ 离子的总量——无论 $\text{Cu}^{1+}$ 离子在晶相中或在玻璃基质中——甚至可以更高,例如最高至40摩尔%、最高至50摩尔%或者最高至60摩尔%。

[0053] 在一个或多个实施方式中,由本文公开的玻璃组合物形成的含铜玻璃包含的 $\text{Cu}^{1+}$ 以 $\text{Cu}^{1+}$ 晶体分散在玻璃基质中。在一个或多个实施方式中, $\text{Cu}^{1+}$ 晶体可以赤铜矿的形式存在。存在于含铜玻璃中的赤铜矿可以形成不同于玻璃基质或玻璃相的相。在其他实施方式中,赤铜矿可以形成一种或多种玻璃相(例如本文所述的可耐久相)或者可以与所述一种或多种玻璃相缔合。 $\text{Cu}^{1+}$ 晶体的平均主要尺寸可以为约5微米( $\mu\text{m}$ )或更小、4微米( $\mu\text{m}$ )或更小、3微米( $\mu\text{m}$ )或更小、2微米( $\mu\text{m}$ )或更小、约1.9微米( $\mu\text{m}$ )或更小、约1.8微米( $\mu\text{m}$ )或更小、约1.7微米( $\mu\text{m}$ )或更小、约1.6微米( $\mu\text{m}$ )或更小、约1.5微米( $\mu\text{m}$ )或更小、约1.4微米( $\mu\text{m}$ )或更小、约1.3微米( $\mu\text{m}$ )或更小、约1.2微米( $\mu\text{m}$ )或更小、约1.1微米或更小、1微米或更小、约0.9微米( $\mu\text{m}$ )或更小、约0.8微米( $\mu\text{m}$ )或更小、约0.7微米( $\mu\text{m}$ )或更小、约0.6微米( $\mu\text{m}$ )或更小、约0.5微米( $\mu\text{m}$ )或更小、约0.4微米( $\mu\text{m}$ )或更小、约0.3微米( $\mu\text{m}$ )或更小、约0.2微米( $\mu\text{m}$ )或更小、约0.1微米( $\mu\text{m}$ )或更小、约0.05微米( $\mu\text{m}$ )或更小,及其间的所有范围和子范围。如本文及关于短语“平均主要尺寸”所使用的,词语“平均”是指平均值并且词语“主要尺寸”是SEM测量的颗粒的最大尺寸。在一些实施方式中,赤铜矿相可以含铜玻璃的至少约10重量%、至少约15重量%、至少约20重量%、至少约25重量%的量及其间的所有范围和子范围的量存在于含铜玻璃中。

[0054] 在一些实施方式中,含铜玻璃可以包含约70重量% $\text{Cu}^{1+}$ 或更多以及约30重量%的 $\text{Cu}^{2+}$ 或更少。 $\text{Cu}^{2+}$ 离子可以黑铜矿形式存在和/或甚至存在于玻璃中(即不为结晶相)。

[0055] 在一些实施方式中,含铜玻璃中的Cu总量以重量%计可以在约10至约30、约15至约25、约11至约30、约12至约30、约13至约30、约14至约30、约15至约30、约16至约30、约17至约30、约18至约30、约19至约30、约20至约30、约10至约29、约10至约28、约10至约27、约10至约26、约10至约25、约10至约24、约10至约23、约10至约22、约10至约21、约10至约20、约16至约24、约17至约23、约18至约22、约19至约21的范围内以及在其间的所有范围和子范围内。在一个或多个实施方式中,含铜玻璃中的 $\text{Cu}^{1+}$ 离子与Cu总量之比为约0.5或更大、0.55或更大、0.6或更大、0.65或更大、0.7或更大、0.75或更大、0.8或更大、0.85或更大、0.9或更大或者甚至是1或更大,及其间的所有范围和子范围。Cu的量以及 $\text{Cu}^{1+}$ 离子与总Cu之比可以通过本领域已知的电感耦合等离子体(ICP)技术确定。

[0056] 在一些实施方式中,含铜玻璃可以表现出比 $\text{Cu}^{2+}$ 的量更大的 $\text{Cu}^{1+}$ 和/或 $\text{CuO}$ 的量。例如,基于玻璃中的 $\text{Cu}^{1+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 和 $\text{CuO}$ 的总量, $\text{Cu}^{1+}$ 和 $\text{Cu}^0$ 的百分比一起可以在约50%至约99.9%、约50%至约99%、约50%至约95%、约50%至约90%、约55%至约99.9%、约60%至约99.9%、约65%至约99.9%、约70%至约99.9%、约75%至约99.9%、约80%至约99.9%、约85%至约99.9%、约90%至约99.9%、约95%至约99.9%的范围内以及在期间的所有范围和子范围内。使用本领域已知的X射线光致发光光谱技术可以确定 $\text{Cu}^{1+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 和 $\text{Cu}^0$ 的相对

量。含铜玻璃包含至少第一相和第二相。在一个或多个实施方式中,含铜玻璃可以包含两个或多个相,其中,基于在给定相中原子键承受与浸出液的相互作用的能力,各个相有所不同。具体而言,一个或多个实施方式的含铜玻璃可以包含可被描述成可降解相的第一相以及可被描述成可耐久相的第二相。短语“第一相”和“可降解相”可互换使用。短语“第二相”和“可耐久相”可互换使用。如在本文中所使用的,术语“可耐久”是指可耐久相的原子键在与浸出液相互作用期间和之后保持完整的趋势。如在本文中所使用的,术语“可降解”是指可降解相的原子键在与一种或多种浸出液相互作用期间和之后保持完整的趋势。在一个或多个实施方式中,可耐久相包含 $\text{SiO}_2$ 并且可降解相包含 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 和 $\text{R}_2\text{O}$ 中的至少一种(其中R可包含K、Na、Li、Rb和Cs中的任意一种或多种)。不囿于理论,认为可降解相的组分(即, $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 和/或 $\text{R}_2\text{O}$ )更易于与浸出液相互作用并且这些组分在彼此之间及与含铜玻璃中的其他组分之间的键在与浸出液相互作用期间和之后更易于断裂。浸出液可以包含水、酸或其他类似材料。在一个或多个实施方式中,可降解相经受得住一周或更久、一个月或更久、三个月或更久或者甚至六个月或更久的降解。在一些实施方式中,寿命可以在特定时间段内保持抗微生物效力为特征。

[0057] 在一个或多个实施方式中,以重量计,可耐久相存在的量大于可降解相的量。在一些情况中,可降解相形成岛并且可耐久相形成围绕岛的海(即可耐久相)。在一个或多个实施方式中,可耐久相和可降解相中的任意一者或两者可以包含赤铜矿。在所述实施方式中的赤铜矿可以分散在相应的相中或分散在两相中。

[0058] 在一些实施方式中,未对含铜玻璃进行任何另外的热处理而发生相分离。在一些实施方式中,相分离可以发生在熔融期间并且当玻璃组合物在高达或者包含约 $1600^\circ\text{C}$ 或 $1650^\circ\text{C}$ 的温度下熔融时可以存在相分离。当玻璃冷却时,保持相分离。

[0059] 含铜玻璃可以作为片材提供,或者可以具有另一种形状,例如微粒(其可以为中空或实心)、纤维状等。在一个或多个实施方式中,含铜玻璃包含表面以及以约5纳米(nm)或更小的深度从所述表面延伸到含铜玻璃中的表面部分。表面部分可以包含多个铜离子,其中,所述多个铜离子的至少75%包含 $\text{Cu}^{1+}$ 离子。例如,在一些情况中,表面部分中的多个铜离子的至少约80%、至少约85%、至少约90%、至少约95%、至少约98%、至少约99%或者至少约99.9%包含 $\text{Cu}^{1+}$ 离子。在一些实施方式中,表面部分中的多个铜离子的25%或更少(例如20%或更少、15%或更少、12%或更少、10%或更少或者8%或更少)包含 $\text{Cu}^{2+}$ 离子。例如,在一些情况中,表面部分中的多个铜离子的20%或更少、15%或更少、10%或更少、5%或更少、2%或更少、1%或更少、0.5%或更少或者0.01%或更少包含 $\text{Cu}^{2+}$ 离子。在一些实施方式中,控制含铜玻璃中的 $\text{Cu}^{1+}$ 离子的表面浓度。在一些情况中,在含铜玻璃的表面上可提供约4ppm或更大的 $\text{Cu}^{1+}$ 离子浓度。

[0060] 一个或多个实施方式的含铜玻璃在EPA测试下对金黄色葡萄球菌(*Staphylococcus aureus*)、产气肠杆菌(*Enterobacter aerogenes*)、铜绿假单胞菌(*Pseudomonas aeruginosa*)、甲氧西林耐药性金黄色葡萄球菌和大肠杆菌(*E. coli*)中的至少一种的浓度的对数减少值为2或更大(例如2.5、3、3.5、4、4.5、5、5.5、6、6.5以及其间的的所有范围和子范围)。在一些情况中,在EPA测试下,含铜玻璃对金黄色葡萄球菌、产气肠杆菌、铜绿假单胞菌细菌、甲氧西林耐药性金黄色葡萄球菌和大肠杆菌中的至少一种的浓度表现出对数减少值为至少4、对数减少值为5或者对数减少值为6。

[0061] 根据一个或多个实施方式,本文描述的玻璃在JIS Z 2801(2000)测试条件下对金黄色葡萄球菌、产气肠杆菌、铜绿假单胞菌细菌、甲氧西林耐药性金黄色葡萄球菌和大肠杆菌中的至少一种的浓度可以表现出对数减少值为4或更大(例如对数减少值为5或更大)。本文描述的玻璃的一个或多个实施方式在用于细菌的改进的JIS Z 2801测试下,对金黄色葡萄球菌、产气肠杆菌、铜绿假单胞菌细菌、甲氧西林耐药性金黄色葡萄球菌和大肠杆菌中的至少一种的浓度还表现出对数减少值为4或更大(例如对数减少值为5或更大)。如在本文中用作使用的,用于细菌的改进的JIS Z 2801测试包括在具有改进条件的标准JIS Z 2801(2000)测试下评价细菌,其包括:在约38%至约42%的湿度下,将玻璃或制品加热到约23摄氏度至约37摄氏度,加热约6个小时。

[0062] 在本文描述的一个或多个实施方式中,在用于病毒的改进的JIS Z 2801测试下,含铜玻璃对鼠诺如病毒表现出对数减少值为2或更大、对数减少值为3或更大、对数减少值为4或更大、或者对数减少值为5或更大。用于病毒的改进的JIS Z 2801(2000)测试包括以下程序。对于待测试的每种材料(例如一个或多个实施方式的制品或玻璃、对照材料和任意对比玻璃或制品),将材料的三个样品(盛放在单独的无菌培养皿中)各自用20 $\mu$ L测试病毒等分试样接种(测定抗微生物活性)或者用具有或不具有测试病毒的、包含有机土壤负载为5%胎牛血清的测试培养基接种(测定细胞毒性)。然后用膜覆盖接种物并下压膜以使测试病毒和/或测试培养基在膜上扩散,但是不扩散过膜的边缘。当对每个样品接种时开始计暴露时间。将接种样品转移到设定在室温(约20 $^{\circ}$ C),相对湿度为42%的控制室2个小时。下文论述关于对照样品的暴露时间。在2个小时的暴露时间后,使用无菌镊子将膜剥离,并将2.00mL文本病毒和/或测试培养基的等分试样分别移液到每个材料样品上和用于覆盖每个样品的膜的下侧(或膜的暴露于样品侧)。每个样品的表面分别用无菌塑料细胞刮刮擦以收集测试病毒或测试培养基。收集测试病毒和/或测试培养基(以 $10^{-2}$ 稀释),使用涡旋型混合器混合并配制连续10倍稀释液。然后测定稀释液的抗微生物活性和/或细胞毒性。

[0063] 为了制备用于测试抗微生物活性的对照样品(其也被称为“零时病毒对照”)以用于病毒的改进的JIS Z 2801测试,将三个对照样品(盛放在单独的无菌培养皿中)分别接种20 $\mu$ L测试病毒的等分试样。接种后立即将2.00mL测试病毒的等分试样移液到每个对照样品上。每个样品的表面分别用无菌塑料细胞刮刮擦以收集测试病毒。收集测试病毒(以 $10^{-2}$ 稀释),使用涡旋型混合器混合并配制连续10倍稀释液。测定稀释液的抗微生物活性。

[0064] 为了制备用于细胞毒性的对照样品(其也被称为“2小时对照病毒”)以用于病毒的改进的JIS Z 2801测试,将一个对照样品(盛放在单独的无菌培养皿中)接种20 $\mu$ L测试培养基的等分试样,所述测试培养基含有有机土壤负载(5%胎牛血清)并且不具有测试病毒。用膜覆盖接种物并按压膜以使测试培养基在膜上扩散,但是不扩散过膜的边缘。当对对照样品接种时开始计暴露时间。将接种样品转移到设定在室温(约20 $^{\circ}$ C),相对湿度为42%的控制室,持续2小时的暴露时间。在该暴露时间后,使用无菌镊子将膜剥离,并将2.00mL测试培养基的等分试样分别移液到每个对照样品上和膜的下侧(暴露于样品侧)。每个样品的表面分别用无菌塑料细胞刮刮擦以收集测试培养基。收集测试培养基(以 $10^{-2}$ 稀释),使用涡旋型混合器混合并配制连续10倍稀释液。测定稀释液的细胞毒性。

[0065] 一个或多个实施方式的含铜玻璃在长时间段内可以表现出本文描述的对数减少值。换言之,所述含铜玻璃可以表现出延长的或延时的抗微生物效力。例如,在一些实施方

式中,在EPA测试下、在JIS Z 2801 (2000) 条件下、在用于细菌的改进的JIS Z 2801测试下和/或在用于病毒的改进的JIS Z 2801测试下,在形成了含铜玻璃之后或者在含铜玻璃与载体(例如,聚合物、单体、粘合剂、溶剂等)结合之后的最高达1个月、最高达3个月、最高达6个月或最高达12个月,所述含铜玻璃可以表现出本文描述的对数减少值。这些时间段可以开始于含铜玻璃形成或与载体结合之时或之后。

[0066] 一个或多个实施方式,当含铜玻璃与本文描述的载体结合时,所述含铜玻璃可以表现出防腐功能。在这样的实施方式中,含铜玻璃可以杀灭或消除、或者减少载体中各种污物的生长。污物包括真菌、细菌、病毒及其组合。

[0067] 在一个或多个实施方式中,当将本文描述的含铜玻璃和/或材料暴露于浸出液或与浸出液接触时,其浸出铜离子。在一个或多个实施方式中,当将含铜玻璃暴露于包含水的浸出液时,其仅浸出铜离子。

[0068] 在一个或多个实施方式中,本文描述的含铜玻璃和/或制品可以具有可调的抗微生物活性释放。玻璃和/或材料的抗微生物活性可以由含铜玻璃与浸出液(例如水)之间的接触引起,其中浸出液造成 $\text{Cu}^{1+}$ 离子从含铜玻璃中释放出来。这一作用可以被描述成水溶性,并且可调整水溶性以控制 $\text{Cu}^{1+}$ 离子的释放。

[0069] 在一些实施方式中,如果 $\text{Cu}^{1+}$ 处于玻璃网络中并且/或者与玻璃网络中的原子形成了原子键,则水或湿气使这些键断裂以及使 $\text{Cu}^{1+}$ 离子可适于释放并且可以暴露于玻璃或玻璃陶瓷表面上。

[0070] 在一个或多个实施方式中,含铜玻璃可以使用通常用于熔化玻璃组合物(例如钠钙硅酸盐)的低成本熔融容器中形成而形成。使用本领域已知的成形工艺可以将含铜玻璃形成片材。例如,示例性成形方法包括浮法和下拉法,例如熔合拉制和狭缝拉制。

[0071] 形成后,可以将含铜颗粒形成片材并且可以进行成形、抛光或其他加工以用于所需的最终用途。在一些情况中,可以将含铜玻璃研磨成粉末或微粒形式。在其他实施方式中,微粒含铜玻璃可以与其他材料或载体结合成制品用于各种最终用途。含铜玻璃和所述其他材料或载体的结合可以适于注塑、挤出或涂覆或者可以拉制成纤维。

[0072] 在一个或多个实施方式中,含铜颗粒可以包含氧化亚铜。氧化亚铜在颗粒中的量可以最高达100%。换言之,氧化亚铜可以排除玻璃或玻璃网络。

[0073] 在一个或多个实施方式中,含铜颗粒的直径可以在约0.1微米( $\mu\text{m}$ )至约10微米( $\mu\text{m}$ )、约0.1微米( $\mu\text{m}$ )至约9微米( $\mu\text{m}$ )、约0.1微米( $\mu\text{m}$ )至约8微米( $\mu\text{m}$ )、约0.1微米( $\mu\text{m}$ )至约7微米( $\mu\text{m}$ )、约0.1微米( $\mu\text{m}$ )至约6微米( $\mu\text{m}$ )、约0.5微米( $\mu\text{m}$ )至约10微米( $\mu\text{m}$ )、约0.75微米( $\mu\text{m}$ )至约10微米( $\mu\text{m}$ )、约1微米( $\mu\text{m}$ )至约10微米( $\mu\text{m}$ )、约2微米( $\mu\text{m}$ )至约10微米( $\mu\text{m}$ )、约3微米( $\mu\text{m}$ )至约10微米( $\mu\text{m}$ )、约3微米( $\mu\text{m}$ )至约6微米( $\mu\text{m}$ )、约3.5微米( $\mu\text{m}$ )至约5.5微米( $\mu\text{m}$ )、约4微米( $\mu\text{m}$ )至约5微米( $\mu\text{m}$ )的范围内以及在其间的所有范围或子范围内。如本文中所使用的,术语“直径”是指颗粒的最长尺寸。微米含铜玻璃可以基本上为球形或可以具有不规则形状。可以在溶剂中提供颗粒并随后如本文另有描述的分散在载体中。

[0074] 在一个或多个实施方式中,含铜颗粒存在的量为约200克/加仑载体或更少。在一些情况中,含铜颗粒存在的量在约10克/加仑至约200克/加仑、约15克/加仑至约200克/加仑、约20克/加仑至约200克/加仑、约25克/加仑至约200克/加仑、约30克/加仑至约200克/加仑、约35克/加仑至约200克/加仑、约40克/加仑至约200克/加仑、约45克/加仑至约200

克/加仑、约50克/加仑至约200克/加仑、约5克/加仑至约190克/加仑、约5克/加仑至约180克/加仑、约5克/加仑至约170克/加仑、约5克/加仑至约160克/加仑、约5克/加仑至约150克/加仑、约5克/加仑至约140克/加仑、约5克/加仑至约130克/加仑、约5克/加仑至约120克/加仑、约5克/加仑至约110克/加仑、约5克/加仑至约100克/加仑、约5克/加仑至约90克/加仑、约5克/加仑至约80克/加仑、约5克/加仑至约70克/加仑、约5克/加仑至约60克/加仑或约5克/加仑至约50克/加仑的范围内(所有值均参考加仑载体)。在一些实施方式中,含铜颗粒存在的量在约50克/加仑至约150克/加仑载体或约100克/加仑至约200克/加仑载体的范围内。

[0075] 在一个或多个实施方式中,所述载体可以包括如本文所述的聚合物、单体、粘合剂、溶剂或其组合。在一个具体的实施方式中,所述载体为用于施涂到表面(所述表面可以包含内表面或外表面)的漆。

[0076] 用于本文描述的实施方式的聚合物可包含热塑性聚合物、聚烯烃、固化的聚合物、紫外或UV固化的聚合物、聚合物乳液、基于溶剂的聚合物及其组合。合适的聚合物的实例包括但不限于:热塑性塑料,包括聚苯乙烯(PS);高冲击PS;聚碳酸酯(PC);尼龙[有时被称为聚酰胺(PA)];聚(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯)(ABS);PC-ABS掺混物;聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)和PBT共聚物;聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和PET共聚物;聚烯烃(PO),包括聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、环聚烯烃(环-PO);改性聚亚苯醚(mPPO);聚氯乙烯(PVC);丙烯酸聚合物,包括聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、热塑性弹性体(TPE)、热塑性聚氨酯(TPU)、聚醚酰亚胺(PEI)以及这些聚合物之间的掺混物。合适的可注塑热固性聚合物包括环氧树脂、丙烯酸类树脂、苯乙烯类树脂、酚醛树脂、三聚氰胺树脂、聚氨酯类树脂、聚酯树脂和有机硅树脂。在其他实施方式中,可以将聚合物溶解在溶剂中或者作为分散相分散在溶剂中并形成乳液,例如乳胶(其为合成或天然橡胶的水乳液,或者为通过聚合获得并专门用于涂料(作为漆)和粘合剂的塑料。聚合物可以包含氟硅烷或其他低摩擦性或抗摩擦材料。聚合物可含有抗冲改性剂、阻燃剂、UV抑制剂、抗静电剂、脱模剂、填料和着色剂,所述填料包括玻璃、金属或碳纤维或颗粒(包括球体)、滑石、粘土或云母。单体的具体实例包括可催化剂固化单体、可热固化单体、可辐射固化单体及其组合。

[0077] 在一个或多个实施方式中,所述材料包含硫氰酸钠,其在材料中存在的量可以为约100克/加仑载体或更少。在一些实施方式中,硫氰酸钠在材料中存在的量在约10克/加仑载体至约100克/加仑载体的范围内。例如,硫氰酸钠可以存在的量在约10克/加仑至约80克/加仑、约10克/加仑至约70克/加仑、约10克/加仑至约60克/加仑、约10克/加仑至约50克/加仑、约10克/加仑至约40克/加仑、约15克/加仑至约100克/加仑、约20克/加仑至约100克/加仑、约25克/加仑至约100克/加仑、约30克/加仑至约100克/加仑、约40克/加仑至约100克/加仑、约50克/加仑至约100克/加仑或约10克/加仑至约20克/加仑的范围内。在一些情况中,所述材料可以基本上不含硫氰酸钠并且可以仅包含二氧化钛,或者可以包含硫氰酸钠与二氧化钛的组合。

[0078] 在一个或多个实施方式中,所述材料包含二氧化钛( $TiO_2$ )。二氧化钛可以存在的量为约5重量%或更少。例如,在一些情况中,二氧化钛可以存在于材料中的量在材料的约0.1重量%至约5重量%、约0.1重量%至约4.5重量%、约0.1重量%至约4重量%、约0.1重量%至约3.5重量%、约0.1重量%至约3重量%、约0.1重量%至约2.5重量%、约0.1重量%

至约2重量%、约0.1重量%至约1.5重量%、约0.1重量%至约1重量%、约0.5重量%至约5重量%、约1重量%至约5重量%、约1.5重量%至约5重量%、约2重量%至约5重量%或约0.5重量%至约1.5重量%的范围内。在一些情况中,所述材料可以基本上不含二氧化钛并且可以仅包含硫氰酸钠,或者可以包含硫氰酸钠与二氧化钛的组合。

[0079] 为了改善加工性、机械性能和载体与本文描述的含铜玻璃颗粒(包括可以使用的任意填料和/或添加剂)之间的相互作用,在本文描述的制品中可以包含加工剂/助剂。示例性的加工剂/助剂可包含固体或液体材料。加工剂/助剂可以提供各种挤出益处,并且可以包含基于硅酮的油、蜡和自由流动的含氟聚合物。在其他实施方式中,加工剂/助剂可以包含增容剂/偶联剂,例如,有机硅化合物,如通常用于加工聚合物复合物以改善机械性能和热性能的有机硅烷/硅氧烷。所述增容剂/偶联剂可用于对玻璃进行表面改性并且可包含(3-丙烯酰氧基-丙基)三甲氧基硅烷;N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷;3-氨基丙基三乙氧基硅烷;3-氨基丙基三甲氧基硅烷;(3-环氧丙氧丙基)三甲氧基硅烷;3-巯基-丙基三甲氧基硅烷;3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷和乙烯基三甲氧基硅烷。

[0080] 在一些实施方式中,本文描述的材料可以包含填料,所述填料包括可添加用于颜色和其他目的的颜料,其通常为基于金属的无机物质,例如铝颜料、铜颜料、钴颜料、锰颜料、铁颜料、钛颜料、锡颜料、粘土颜料(天然形成的氧化铁)、碳颜料、铋颜料、钡颜料和锌颜料。

[0081] 在将本文描述的含铜玻璃与载体结合后,如本文所述,结合或得到的材料可以形成所需制品或施涂于表面。如果材料包含漆,可将涂作为层施涂于表面。使用本文描述的材料可以形成的这些制品的实例包括用于电子装置(例如移动电话、智能手机、平板电脑、视频播放器、信息终端装置、笔记本电脑等)壳体、建筑结构(例如工作台面或墙壁)、家用电器(例如炉灶面、冰箱和洗碗机的门等)、信息显示器(例如白板)和汽车部件(例如仪表盘、挡风玻璃、车窗组件等)。

[0082] 本文描述的材料可以包含颜料以赋予颜色。因此,取决于载体颜色、各载体的混合和颗粒负载的量,由所述材料制成的涂层或层可以表现出各种各样的颜色。另外,如通过ASTM D4541所测定的,本文描述的材料和/或涂层未显示出对漆的粘合力有不利影响。在一些情况中,材料或涂层对下方的基材的粘合力比基材的内聚强度大。换言之,在测试中,涂层或涂层与基材之间的粘合力非常强,以至于在将涂层从基材表面分离之前,下方的基材已失效。例如,如果基材包括木材,如通过ASTM D4541所测量的,涂层或层与基材之间的粘合力可以为约300psi或更大、400psi或更大、500psi或更大、600psi或更大以及其间的所有范围、子范围。在一些情况中,当将材料作为涂层或层施涂于基材时,如通过ASTM D4400所测定的,所述材料表现出抗下垂指数值为约3或更大、约5或更大、7或更大、8或更大、9或更大、10或更大、11或更大、12或更大、13或更大、14或更大或者甚至是15或更大。

[0083] 所述材料和/或涂层可以表现出充分的耐久性以用于家用或商业应用。具体而言,当将所述材料作为涂层或层施涂于基材时,如通过ASTM D4213所测量的,所述材料表现出耐擦洗性为约4或更大、5或更大、6或更大、7或更大以及其间的所有范围和子范围。

[0084] 在一个或多个实施方式中,所述材料和/或涂层可以耐潮湿。例如,在将所述材料和/或涂层暴露于高达约95%相对湿度24小时后,所述材料和/或涂层表现出抗微生物活性没有改变。

[0085] 所述材料的一个或多个实施方式可以包括含铜玻璃和载体,所述载体具有含铜玻璃的负载水平,以使得所述材料表现出抵抗或防止污物的存在或生长。污物包括真菌、细菌、病毒及其组合。在一些情况中,材料(如漆、清漆等)中的污物的存在或生长可引起材料的颜色变化,这可降低材料的完整性并对材料的各种性质有负面影响。通过使载体包含最小负载的含铜玻璃(例如约5重量%或更少、约4重量%或更少、约3重量%或更少、约2重量%或更少或者约1重量%或更少),可消除或减少污物。在一些情况中,当污物被消除或有所减少时,载体制剂不需要包括某些组分。因此,当在不包含含铜玻璃的已知材料中时,用于本文描述的材料的一个或多个实施方式的载体制剂比先前可能的载体制剂可具有更大的灵活性和变化形式。

## 实施例

[0086] 通过以下实施例进一步阐述各个实施方式。

[0087] 对比例1

[0088] 评价对比例1A-1E的L\*和C\*值。对比例1A仅包括白颜色对照漆,其未表现出任何抗微生物活性。对比例1B-1D包括与对比例1A相同的对照漆,但是包括含铜玻璃颗粒(具有45摩尔%SiO<sub>2</sub>、35摩尔%CuO、7.5摩尔%K<sub>2</sub>O、7.5摩尔%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和5摩尔%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的组成)以及常用的增白剂碳黑、氧化锌、TiO<sub>2</sub>,如表1所示。对比例1E包括与对比例1A相同的对照漆以及相同的含铜玻璃颗粒,但是无增白剂,如表1所示。

[0089] 表1:对比例1A-1E。

实施例	漆	抗微生物添加剂	增白添加剂
对比例 1A	白颜色漆	无	无
对比例 1B	白颜色漆	含铜玻璃颗粒, 100 克/加仑	碳黑, 0.9 克/加仑
[0090] 对比例 1C	白颜色漆	含铜玻璃颗粒, 100 克/加仑	氧化锌, 4.5 克/加仑
对比例 1D	白颜色漆	含铜玻璃颗粒, 100 克/加仑	TiO <sub>2</sub> , 1 重量%
对比例 1E	白颜色漆	含铜玻璃颗粒, 100 克/加仑	无

[0091] 将对比例1A-1E的漆制剂混合,并且在混合后12小时,将各种漆分别施涂于塑料基材并且干燥24小时。随后立即测定L\*和C\*值并且在图1中进行绘制。如图1所示,当与对比例1A的C\*和L\*值比较时,对比例1C和1D未影响C\*和L\*值。对比例1B使C\*值降低但是也使L\*值降低(即颜色从淡橙色变为暗灰色)。为了研究较长期储存的影响,将经过混合的漆在罐中储存一周,并将其施涂于相同的塑料基材以进行颜色测定。储存后,对比例1D表现出C\*显著下降。

[0092] 实施例2

[0093] 实施例2A和实施例2B以及对比例2C和2D各自包括两种与实施例1所使用的不同的白色对照漆,但是使用与对比例1E相同的含铜玻璃颗粒和所述颗粒的浓度。如表2所示,实施例2A和2B包括硫氰酸钠,而对比例2C和2D不包括硫氰酸钠。对照漆A是由百色熊公司(Behr Process Corporation)提供的可商购的半玻璃白色基础漆,而对照漆B为单白色基础漆。

[0094] 表2:实施例2A-2B和对比例2C-2D。

实施例	漆	抗微生物添加剂	增白添加剂
实施例 2A	对照 A	含铜玻璃颗粒, 100 克/加仑	硫氰酸钠, 10 克 /加仑
实施例 2B	对照 B	含铜玻璃颗粒, 100 克/加仑	硫氰酸钠, 10 克 /加仑
对比例 2C	对照 A	含铜玻璃颗粒, 100 克/加仑	无
对比例 2D	对照 B	含铜玻璃颗粒, 100 克/加仑	无

[0096] 将所得的漆混合,并且在混合后12小时,将各种漆分别施涂于塑料基材并且干燥24小时。随后测定L\*和C\*值并且在图2中进行绘制。如图2所示,相对于对比例1E,在实施例2A和2B中,硫氰酸钠的添加显著降低了C\*值并增高了L\*值。

[0097] 然后在针对金黄色葡萄球菌的EPA测试中测试实施例2A-2B,对比例2C-2E的抗微生物效力。对比例2E包括对照漆B和125g硫氰酸钠每加仑漆,但是无含铜玻璃颗粒。如图3所示,添加硫氰酸钠没有不利地影响包括含铜玻璃颗粒的漆的抗微生物活性,并且效力符合对数减少值大于3的目标,该目标是在EPA测试下要求的健康益处所必需的。相比而言,分散在单独的对比例B中的硫氰酸钠在EPA测试下未显示出抗微生物活性。

[0098] 图3还示出了实施例2F和2G,如表3所示,二者表现出了与彼此及与实施例2A-2B和对比例2C-2D相同的抗微生物性能。如上所述,实施例2F和2G在涂漆后表现出更白或更加无色的外观。在干燥24小时后,所述层表现出基本无色或白色外观,如本文所述。

[0099] 表3:实施例2F和2G。

实施例	漆	抗微生物添加剂	增白添加剂
实施例 2F	对照 B	含铜玻璃颗粒, 100 克/加仑	二氧化钛, 1 重 量%
实施例 2G	对照 A	含铜玻璃颗粒, 100 克/加仑	二氧化钛, 1 重 量%

[0101] 实施例3

[0102] 硫氰酸钠也是公认的抗微生物剂和防腐剂,其通常用于食品和化妆品。在EPA测试下评价硫氰酸钠在单独的漆(无铜玻璃颗粒)中的抗微生物活性,以排除包括含铜颗粒和硫氰酸钠的实施例的抗微生物活性由硫氰酸钠本身引起的可能性。对比例3A和3B包括彼此相同的白色基础漆,以及不同浓度的硫氰酸钠(实施例3A包括10克/加仑,对比例3B包括100克/加仑)。将所得的漆施涂于塑料基材上并在室温下于空气中固化24小时,然后在针对金黄色葡萄球菌的EPA测试下进行抗微生物测试。图4示出了向漆中添加硫氰酸钠未导致显著的抗微生物活性。因此,实施例2中使用的10克/加仑浓度对所观察到的抗微生物活性没有显著作用。

[0103] 对本领域的技术人员而言,显而易见的是可以对本发明进行各种修改和变动而不偏离本发明的范围或精神。

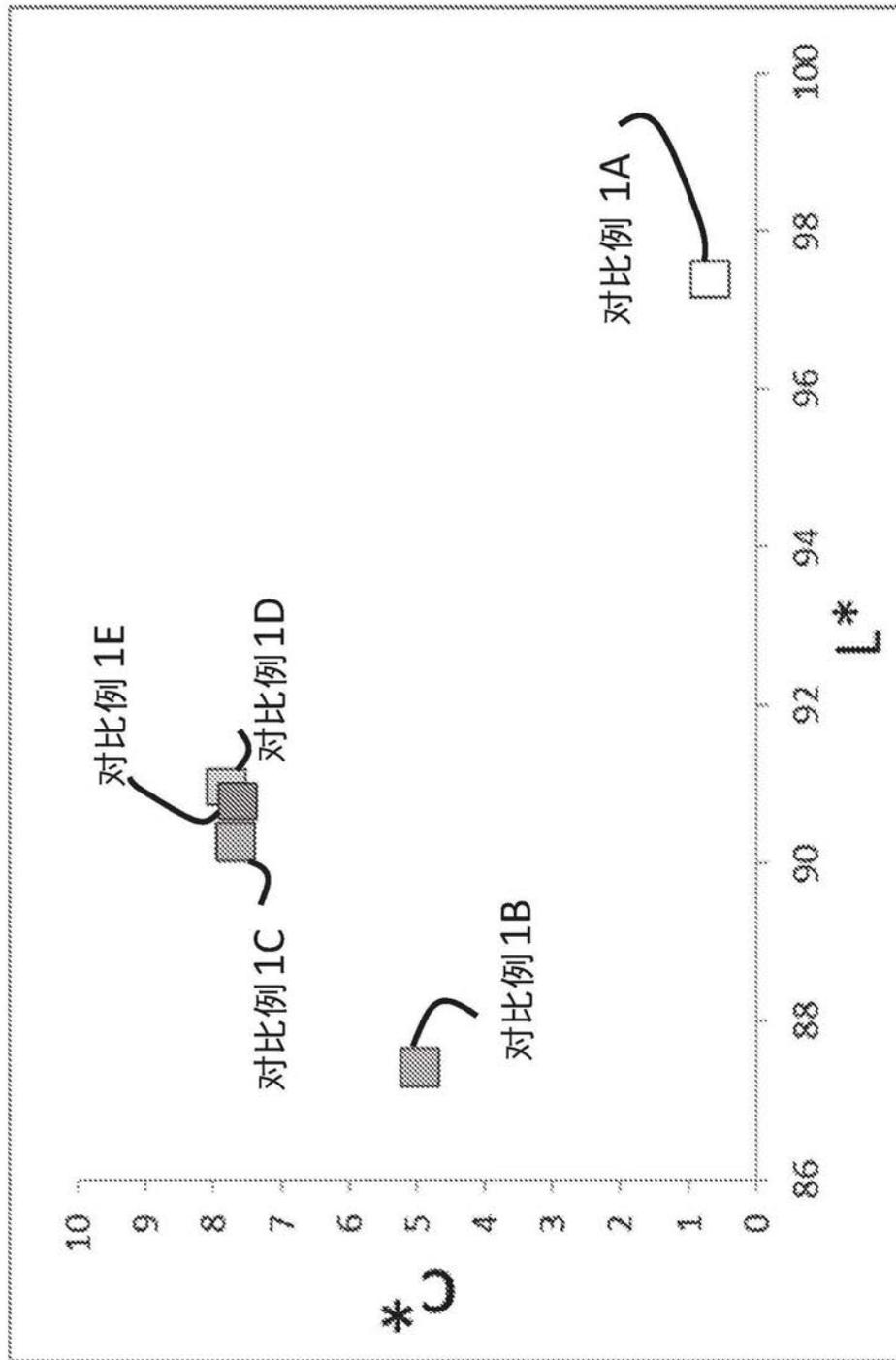


图1

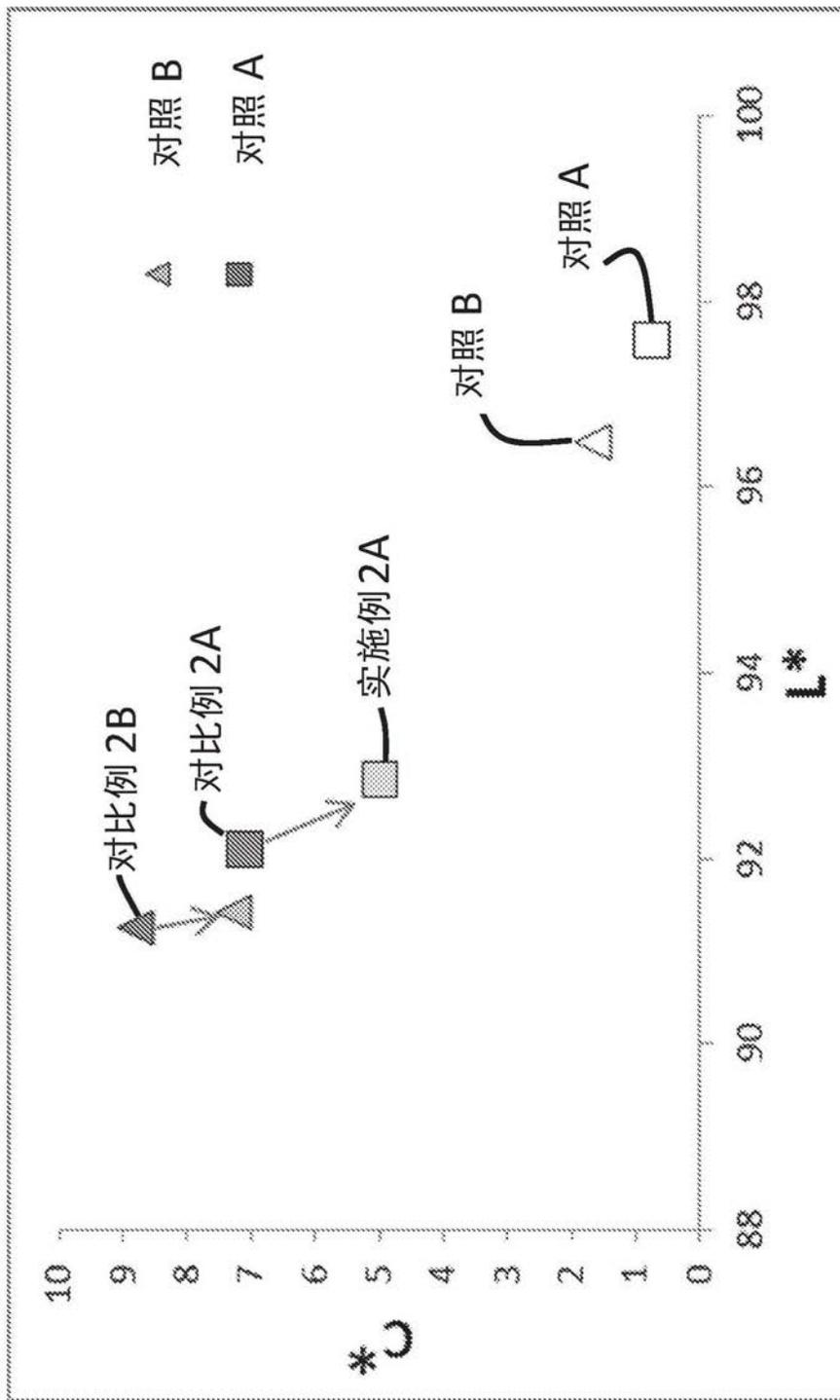


图2

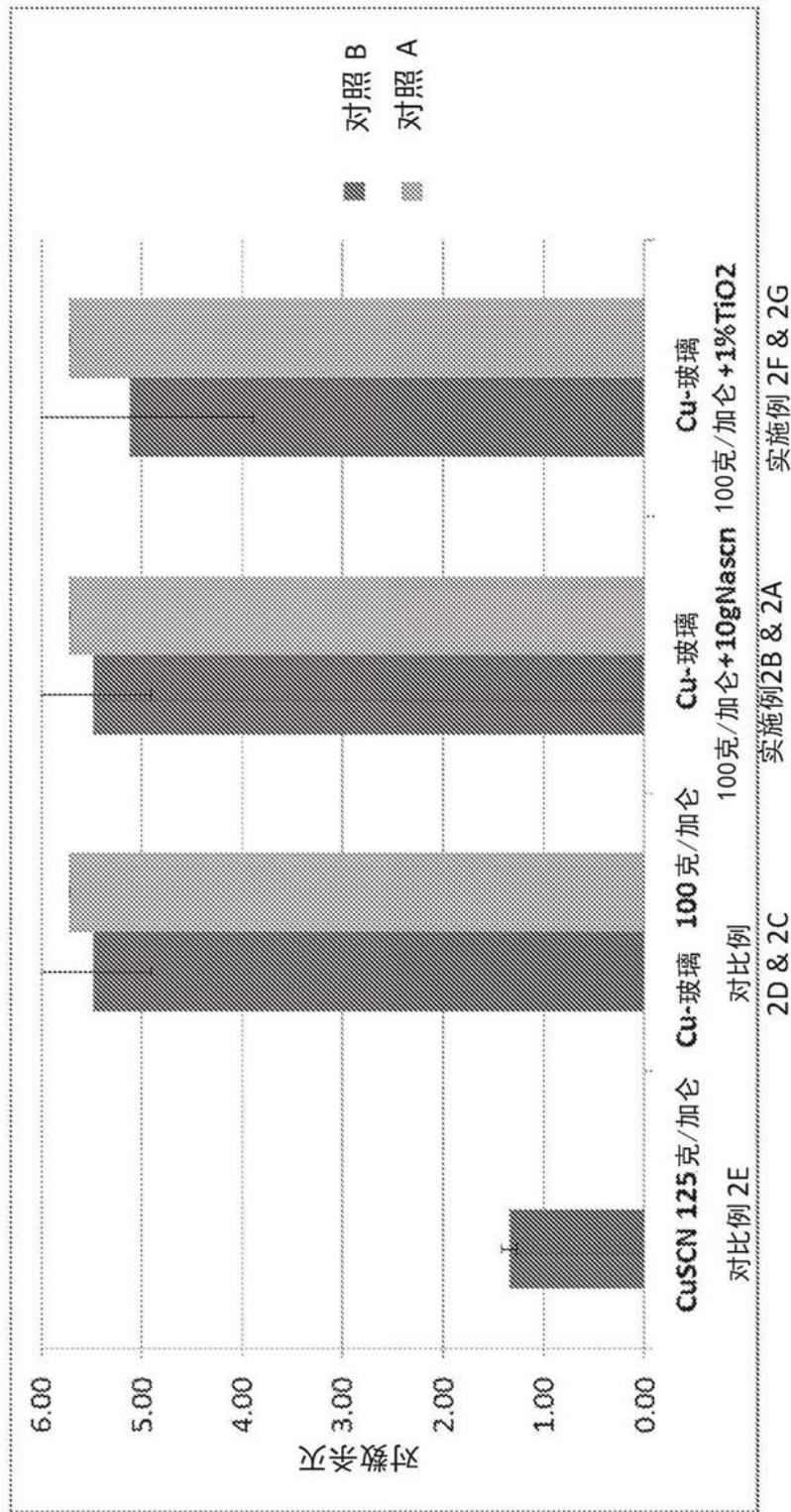


图3

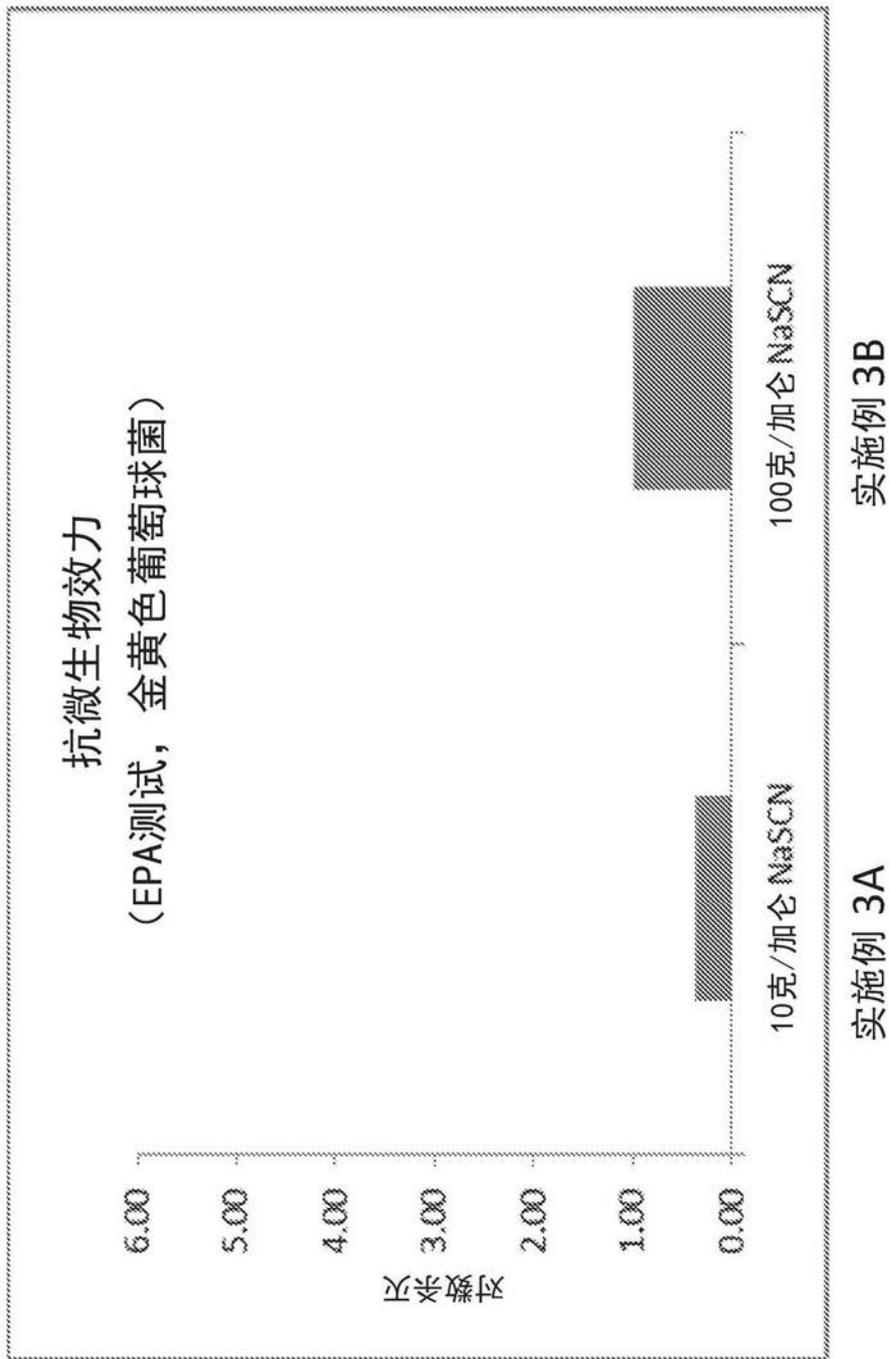


图4