



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114804929 B

(45) 授权公告日 2022. 11. 11

(21) 申请号 202210764317.7

(22) 申请日 2022.07.01

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 114804929 A

(43) 申请公布日 2022.07.29

(73) 专利权人 新明珠集团股份有限公司

地址 528061 广东省佛山市禅城区南庄镇

华夏陶瓷博览城陶博大道18号一楼

专利权人 佛山市三水新明珠建陶工业有限公司

广东萨米特陶瓷有限公司

江西新明珠建材有限公司

湖北新明珠绿色建材科技有限公

司

(72) 发明人 黄春林 仝松贞 徐雪英 朱光耀

陈育昆 谢怡伟 宁毓胜 傅建涛

黄知龙 曾惠孙 彭中华 吴美莲

袁小娣 戴志梅 简润桐 叶德林

(74) 专利代理机构 广州三环专利商标代理有限公司 44202

专利代理师 黄绮颖

(51) Int. Cl.

C04B 41/89 (2006.01)

C03C 8/00 (2006.01)

C03C 8/20 (2006.01)

审查员 汪强虹

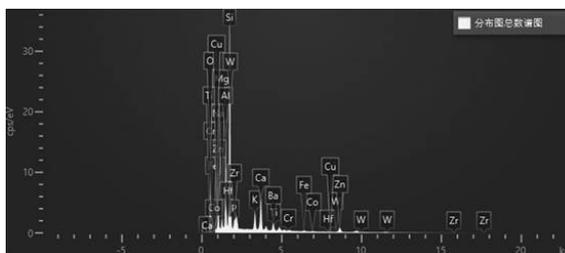
权利要求书1页 说明书9页 附图5页

(54) 发明名称

一种具有抗菌功能的陶瓷砖及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种具有抗菌功能的陶瓷砖及其制备方法,属于建筑陶瓷领域。上述陶瓷砖包括砖坯和抗菌保护釉层,抗菌保护釉层设置在砖坯的表面,抗菌保护釉层由含有复合抗菌剂的抗菌保护釉经高温烧成制备得到;复合抗菌剂包括铜源物料和锌源物料,铜源物料为单质铜,锌源物料为钨酸锌,按照质量比计算,铜源物料:锌源物料=2.5~5:5~7.5。本发明通过设计复合抗菌剂的组成,向保有釉料中加入复合抗菌剂,经过高温烧成,既能够获得具有高效、稳定、长效抗菌性能的陶瓷砖,也能够使陶瓷砖保持其应有的釉面外观。



1. 一种具有抗菌功能的陶瓷砖,其特征在于:

所述陶瓷砖包括砖坯和抗菌保护釉层,所述抗菌保护釉层设置在所述砖坯的表面,所述抗菌保护釉层由含有复合抗菌剂的抗菌保护釉经高温烧成制备得到;

所述抗菌保护釉由保护釉料和复合抗菌剂组成,其中,所述复合抗菌剂由铜源物料和锌源物料组成,按照质量比计算,所述铜源物料和所述锌源物料的总量:所述保护釉料=5~8:92~95;

按照质量百分比计算,所述保护釉料的成份包括:

SiO_2 41.55~47.55%、 TiO_2 0.08~0.16%、 Al_2O_3 20.03~24.03%、 Fe_2O_3 0.10~0.20%、 MgO 2.09~3.69%、 CaO 6.00~7.60%、 Na_2O 1.36~2.36%、 SrO 2.47~3.87%、 BaO 2.07~3.87%、 ZnO 4.99~6.89%;

所述铜源物料为纳米单质铜,所述锌源物料为纳米钨酸锌,按照质量比计算,所述铜源物料:所述锌源物料=2.5~5:5~7.5。

2. 如权利要求1所述具有抗菌功能的陶瓷砖,其特征在于:所述纳米单质铜的粒径为50~70 nm。

3. 如权利要求1所述具有抗菌功能的陶瓷砖,其特征在于:所述纳米钨酸锌的粒径为50~80 nm。

4. 如权利要求1所述具有抗菌功能的陶瓷砖,其特征在于:所述陶瓷砖的高温烧成温度为800~1500℃。

5. 如权利要求4所述具有抗菌功能的陶瓷砖,其特征在于:所述陶瓷砖的高温烧成时间为50~60分钟。

6. 一种如权利要求1~5任一项所述具有抗菌功能的陶瓷砖的制备方法,其特征在于:所述制备方法包括以下工序:

S1. 在砖坯的表面施淋面釉,以在烧成后形成面釉层;

S2. 利用墨水在所述砖坯的表面打印形成图案纹理;

S3. 在所述砖坯的表面施淋抗菌保护釉,所述抗菌保护釉中含有所述铜源物料和所述锌源物料,以在烧成后形成含有所述复合抗菌剂的所述抗菌保护釉层;

S4. 对所述砖坯进行高温烧成处理,烧成温度为1180~1200℃,烧成时间为50~60分钟。

7. 如权利要求6所述具有抗菌功能的陶瓷砖的制备方法,其特征在于:

所述面釉的成分包括: SiO_2 58.54~64.60%、 Al_2O_3 22.31~28.30%、 MgO 1.05~2.70%、 CaO 1.20~2.50%、 Na_2O 2.21~2.84%、 Fe_2O_3 0.01~0.03%、 TiO_2 0.05~0.10%。

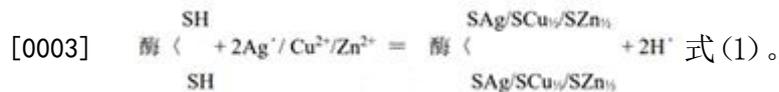
一种具有抗菌功能的陶瓷砖及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于建筑陶瓷领域,具体地,涉及一种具有抗菌功能的陶瓷砖及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着陶瓷墙地砖产品技术的不断升级进步,陶瓷产品不仅只是用于美化居住环境,提升空间的美感,随着抗菌剂在陶瓷产品中的应用,产品具有了抑菌、杀菌的功能,此类功能大大拓宽了瓷砖产品的应用场景,提高了陶瓷墙地砖的功能性。目前抗菌陶瓷砖的抗菌功能的实现,主要有两种方式:1、陶瓷砖经过抛光后,利用其表面的毛细孔,在把抗菌剂以液体形式经过加压填充进毛细孔中,抗菌剂在缓释过程中同空气水份反应,形成 OH^- ,从而具有抗菌效果。2、通过把抗菌剂加入釉料同陶瓷砖一起烧成,陶瓷砖在使用过程中,抗菌剂缓释从而产生抗菌效果。目前常用的抗菌剂主要是Cu、Ag、Zn离子抗菌剂,这些抗菌剂在使用过程中,缓慢释放出 Cu^{2+} 、 Ag^+ 、 Zn^{2+} ,其在低浓度下能破坏细菌的细胞膜,或者其与细菌体中酶蛋白的巯基能迅速结合,如下式(1)所示,由此降低细胞原生质活性酶的活性,抑制细菌的分裂,从而产生抗菌功能。由于此三种金属离子的缓释,所以含 Cu^{2+} 、 Ag^+ 、 Zn^{2+} 无机抗菌剂可以发挥持久的抗菌效果。



[0004] 目前已有的抗菌陶瓷砖抗菌功能仍然存在着问题,比如,一种通过把抗菌剂填充毛细孔的方式获得的抗菌陶瓷砖,其抗菌性能会随着抗菌陶瓷砖的使用时间而降低。另外一种通过把载银、铜或者锌等抗菌剂加入釉料获得抗菌陶瓷砖,其釉料在经过烧成后抗菌效果并不够稳定,原因是载银抗菌剂超过800度烧成后的抗菌效果大大降低,而陶瓷烧成往往在1180度以上,而铜类抗菌剂本身抗菌效果并不明显,锌类抗菌剂由于在高温下分解部分形成氧化锌,在同釉料一同烧成时,会产生锌铝尖晶石晶体,从而失去了活性,而使抗菌效果大大减少或丧失。目前生产抗菌类陶瓷砖的企业不在少数,但抗菌效果显著的同时还能持久且稳定的较少。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种具有抗菌功能的陶瓷砖及其制备方法,以使陶瓷砖在经过高温烧成后仍然具备良好的抗菌性能。

[0006] 根据本发明的一个方面,提供一种具有抗菌功能的陶瓷砖,该陶瓷砖包括砖坯和抗菌保护釉层,抗菌保护釉层设置在砖坯的表面,抗菌保护釉层由含有复合抗菌剂的抗菌保护釉经高温烧成制备得到;复合抗菌剂包括铜源物料和锌源物料,铜源物料为单质铜,锌源物料为钨酸锌,按照质量比计算,铜源物料:锌源物料=2.5~5:5~7.5。

[0007] 本发明所采用复合抗菌剂以单质铜和钨酸锌作为原料,上述两种物料本身具有良好的抗菌效果。铜的杀菌原理为:Cu不仅具有直接杀菌的功能,Cu与水在有氧的条件下发生

化学反应,产生自由基(-OH)和活性阳离子(O^{2-}),它们具有很强的氧化还原作用,能够破坏微生物细胞增殖能力,从而具有了抑菌的功能。钨酸锌的杀菌原理,钨酸锌的结构形式为 $ZnWO_4$,在其结构中,氧在平行方向近似六方最紧密堆积,阳离子在平行方向的八面体层间有序分布,结构畸变使得 Zn^{2+} 从层间更容易溶出,而得到抗菌效果。

[0008] 然而,发明人经过长期的研发与生产发现,运用单质铜作为单一的抗菌剂参杂到釉料中时,经过高温烧成会造成陶瓷砖釉面变黄,而钨酸锌本身的熔融温度偏高,当运用钨酸锌作为单一的抗菌剂参杂到釉料中,经过高温烧成后所形成的釉面会比较粗糙,影响陶瓷砖的釉面质感。然而,使钨酸锌与单质铜搭配,两者在高温烧成的过程中相互复合,抑制了各自与釉料中的物料发生反应,一方面避免了由于单质铜与釉料发生反应而产生影响陶瓷砖产品外观颜色的问题,一方面解决了钨酸锌造成釉面不够细腻的问题,此外,正是由于具有抗菌活性的物料不与釉料发生反应,从而保证了复合抗菌剂在具有不同配方的釉料中都能够稳定发挥。本发明所提供的复合抗菌剂能够应用于不同的陶瓷砖工艺,相对于目前只有在陶瓷砖抛光后再做抗菌处理的技术,上述复合抗菌剂在制备陶瓷砖的应用中具有更高的灵活性,能够在非抛光的陶瓷砖产品中实现抗菌效果,使得具备抗菌性能的陶瓷砖的生产更为方便。

[0009] 本发明将单质铜和钨酸锌混合形成混合物料,这样的混合物料的抗菌效果具有耐高温、稳定性高、耐候性高的特点,其在与陶瓷釉料一起经历高温烧成后仍然具有优异的抗菌活性。将有单质铜与钨酸锌掺入釉料中,提供 $800\sim 1500^{\circ}\text{C}$ 的烧成条件,单质铜和钨酸锌在高温下分别形成从稳定的晶态向游离态转变,在游离态的铜与游离态的钨酸锌共存时,相互抑制了彼此分别与釉料中的其他成分发生反应,一方面避免了抗菌活性成分转化为硅酸盐类化合物从而降低了抗菌活性成分的抗菌效果,另一方面也避免了釉料因与抗菌活性成分发生反应而影响釉层的颜色或外观。此外,本发明采用的复合抗菌剂比单一抗菌剂效果更为优异。本发明的突出优异性在于通过设计复合抗菌剂的组成,向保有釉料中加入复合抗菌剂,经过高温烧成,既能够获得具有高效、稳定、长效抗菌性能的陶瓷砖,也能够使陶瓷砖保持其应有的釉面外观。

[0010] 优选地,铜源物料为纳米铜,且,锌源物料为纳米钨酸锌。纳米铜和纳米钨酸锌均具有较大的比表面积,在少量使用的情况下,即能够提供足够的抗菌活性区域,产生有效的抗菌效果,另外,纳米颗粒的粒径比较小,容易均匀地分散在釉料中,利用该釉料在陶瓷砖表面形成釉层,能够使陶瓷砖表面的各个区域都得到严密的抗菌保护,从而有效地降低病菌侵染陶瓷砖的可能。

[0011] 优选地,纳米铜的粒径为 $50\sim 70\text{ nm}$ 。所采用的纳米铜为粉状固体。

[0012] 优选地,纳米钨酸锌的粒径为 $50\sim 80\text{ nm}$ 。所采用的纳米钨酸锌为粉状固体。

[0013] 优选地,抗菌保护釉由保护釉料和铜源物料、锌源物料组成,按照质量比计算,铜源物料和锌源物料的总量:保护釉料=5~8:92~95。

[0014] 优选地,按照质量百分比计算,保护釉料的成份包括: SiO_2 41.55~47.55%、 TiO_2 0.08~0.16%、 Al_2O_3 20.03~24.03%、 Fe_2O_3 0.10~0.20%、 MgO 2.09~3.69%、 CaO 6.00~7.60%、 Na_2O 1.36~2.36%、 SrO 2.47~3.87%、 BaO 2.07~3.87%、 ZnO 4.99~6.89%。本方案通过将单质铜和钨酸锌掺入具有上述物料组成的保护釉料中,进行高温烧成,能够更彻底地避免单质铜因氧化导致釉面变色或者抗菌性能发生折损的情况,使陶瓷砖在经历高温烧成后能够更好地

保持其本身的显示效果以及应有的抗菌性能。在高温烧成的过程中,釉料中铝离子、硅离子需要与烧成气氛中提供的氧元素结合以分别转化为铝氧四面体结构和硅氧四面体结构,另外,釉料中的其他氧化物也会通过与烧成气氛中的氧结合以转化为各种晶体(钙长石、钡锶长石、钾钠长石、锌铝尖晶石晶相),相对上述物料而言,掺杂在釉料中作为抗菌活性组分的铜和钨酸锌分别与氧气反应的活性较低,由此,在烧成的过程中铜和钨酸锌不会发生氧化。

[0015] 优选地,上述抗菌保护釉料按照以下工序制得:将保护釉料与铜源物料、锌源物料按比例混合,然后将混合所得物料进行球磨处理至细度达到在325目筛余为0.4~0.6%,比重调为1.30~1.32 g/mL。

[0016] 优选地,陶瓷砖的高温烧成温度为800~1500℃。

[0017] 优选地,陶瓷砖的高温烧成时间为50~60分钟。

[0018] 本发明提供的具有抗菌性能的陶瓷砖表面设有具有高效、长效、稳定的抗菌活性的保护釉层,在陶瓷砖存放和使用的过程中,表面的保护釉层能够及时、持续地释出抗菌活性物料。在与采用相同的釉料配方而没有加入抗菌成分制备的陶瓷砖相比,上述陶瓷砖的釉面颜色和细腻程度不受影响。与在烧成后的陶瓷砖表面涂覆抗菌涂层的做法相比,本发明提供的陶瓷砖具有更稳定、长效的抗菌活性。本发明所提供的具有抗菌功能的陶瓷砖,对大肠杆菌的抗菌率达到99.5%以上,对黄色葡萄球菌的抗菌率达到99.5%以上,对大肠杆菌及黄色葡萄球菌的抗菌耐久性都达到99.5%以上。

[0019] 根据本发明的另一个方面,提供一种上述具有抗菌功能的陶瓷砖的制备方法,该制备方法包括以下工序:S1.在砖坯的表面施淋面釉,以在烧成后形成面釉层;S2.利用墨水在砖坯的表面打印形成图案纹理;S3.在砖坯的表面施淋抗菌保护釉,抗菌保护釉中含有铜源物料和锌源物料,以在烧成后形成含有复合抗菌剂的抗菌保护釉层;S4.对砖坯进行高温烧成处理,烧成温度为1180~1200℃,烧成时间为50~60分钟。

[0020] 上述陶瓷砖的生产工艺简单,不需要另加设备,只需要把抗菌剂直接加入釉料同陶瓷砖一起烧成即可得到具有抗菌效果的抗菌功能性陶瓷砖。

[0021] 优选地,按照质量百分比计算,面釉的成分包括:SiO₂ 58.54~64.60%、Al₂O₃ 22.31~28.30%、MgO 1.05~2.70%、CaO 1.20~2.50%、Na₂O 2.21~2.84%、Fe₂O₃ 0.01~0.03%、TiO₂ 0.05~0.10%。

[0022] 优选地,面釉的施釉方式为喷油柜喷釉,釉料比重为1.45~1.52 g/mL,施釉量为120~140 g/m²。

[0023] 优选地,按照质量百分比计算,砖坯的成分包括以下物料:SiO₂ 60.14~65.31%、Al₂O₃ 21.5~26.1%、MgO 0.80~1.42%、CaO 0.52~1.12%、Na₂O 2.31~3.31%、Fe₂O₃ 0.20~0.30%、TiO₂ 0.20~0.25%。

[0024] 优选地,在S1中,在对砖坯进行施淋面釉之前,先对砖坯进行干燥处理,使砖坯的含水率达到0.3~0.5%。优选地,在180~200℃下对砖坯进行干燥处理,干燥时间为60~65分钟。干燥后的砖坯具有一定的强度,为后续施淋面釉、利用深刻墨水打印图案、施淋抗菌保护釉提供高强度的砖坯。

附图说明

[0025] 图1为实施例1所制得的陶瓷砖成品的抗菌性能分析检测结果;

- [0026] 图2为实施例1所制得的陶瓷砖成品的外观图；
[0027] 图3为对应图2的光泽度测试结果；
[0028] 图4为实施例1所制得的陶瓷砖成品的扫描电镜图；
[0029] 图5为对应图4的元素分析图；
[0030] 图6为对比例2所制得的陶瓷砖成品的外观图；
[0031] 图7为对应图6的光泽度测试结果；
[0032] 图8为对比例3所制得的陶瓷砖成品的光泽度测试结果。

具体实施方式

[0033] 以下将结合附图及实施例对本发明做进一步说明。需要指出的是，以下所述实施例旨在便于对本发明的理解，而对其不起任何限定作用。

[0034] 实施例1

[0035] 本实施例用于制备砖坯坯体的配方为常规的仿古类坯体配方，按照质量百分比计算，其主要成分包括以下物料： SiO_2 62.94%、 Al_2O_3 24.8%、 MgO 1.19%、 CaO 0.81%、 Na_2O 2.81%、 Fe_2O_3 0.22%、 TiO_2 0.2%，酌减5.73%，粉料水份为6.5~7%。按量称量组成砖坯坯体配方的物料，将其混合后用于压制砖坯，压制砖坯规格不受抗菌效果限制，可在所有规格上实现。将经压制得到的砖坯置于干燥窑中进行干燥，干燥窑温度为180~200℃，干燥周期为60~65分钟，经干燥后砖坯含水率为0.3~0.5%。

[0036] S1. 在砖坯经过上述干燥处理后，在砖坯的表面施淋面釉，面釉施釉方式为喷釉柜喷釉，釉料比重为1.45~1.52 g/mL，施釉量为120~140g/m²，按照质量百分比计算，本实施例所采用的面釉的主要成分包括以下物料： SiO_2 61.54%、 Al_2O_3 25.31%、 MgO 1.85%、 CaO 1.86%、 Na_2O 2.61%、 Fe_2O_3 0.02%、 TiO_2 0.05%，酌减及微量杂质 6.75%。

[0037] S2. 经过施完面釉的砖坯，进入喷墨机进行喷墨打印，按设定的图案进行打印瓷砖花色。

[0038] S3. 经过打印图案后的砖坯，进行喷施抗菌保护釉；在本实施例中，使纳米铜和纳米钨酸锌抗菌按照纳米铜：纳米钨酸锌=2.5:7.5的质量比配制用于复配作为复合抗菌剂原料，在本实施例中，所采用的纳米铜和纳米钨酸锌的粒径均为50 nm左右。在本实施例中，所采用的保护釉料包括如下化学组成： SiO_2 44.55%、 TiO_2 0.12%、 Al_2O_3 22.03%、 Fe_2O_3 0.15%、 MgO 2.89%、 CaO 6.80%、 Na_2O 1.86%、 SrO 2.4%、 BaO 3.47%、 ZnO 5.99%。按照保护釉料：复合抗菌剂原料=95:5的质量比称取保护釉料和复合抗菌剂原料，并向保护釉料中加入复合抗菌剂原料，然后对由此形成的混合釉料进行球磨至细度达到釉料在325目筛余为0.4~0.6%，比重调为1.30~1.32 g/mL，由此形成本步骤中使用的抗菌保护釉。

[0039] S4. 将完成施釉的砖坯转移进入辊道窑中进行烧成，烧成温度在1180度，烧成时间为55分钟，烧成后经过磨边即得到本实施例提供的陶瓷砖成品。

[0040] 实施例2

[0041] 本实施例参照实施例1提供的原料及工艺方法制备陶瓷砖，与实施例1相比，本实施例的区别在于，使纳米铜和纳米钨酸锌抗菌按照纳米铜：纳米钨酸锌=3:7的质量比配制本实施例所使用的复合抗菌剂原料。除此之外，方案中所涉及的其他配方配比及工艺参数与实施例1保持一致。

[0042] 实施例3

[0043] 本实施例参照实施例1提供的原料及工艺方法制备陶瓷砖,与实施例1相比,本实施例的区别在于,使纳米铜和纳米钨酸锌抗菌按照纳米铜:纳米钨酸锌=4:6的比例配制本实施例所使用的复合抗菌剂原料。除此之外,方案中所涉及的其他配方配比及工艺参数与实施例1保持一致。

[0044] 实施例4

[0045] 本实施例参照实施例1提供的原料及工艺方法制备陶瓷砖,与实施例1相比,本实施例的区别在于,使纳米铜和纳米钨酸锌抗菌按照纳米铜:纳米钨酸锌=5:5的质量比配制本实施例所使用的复合抗菌剂原料。除此之外,方案中所涉及的其他配方配比及工艺参数与实施例1保持一致。

[0046] 实施例5

[0047] 本实施例参照实施例1提供的原料及工艺方法制备陶瓷砖,与实施例1相比,本实施例的区别在于,利用等量的微米级单质铜替代实施例1中采用的纳米铜配制本实施例所使用的复合抗菌剂原料。除此之外,方案中所涉及的其他配方配比及工艺参数与实施例1保持一致。

[0048] 实施例6

[0049] 本实施例参照实施例1提供的原料及工艺方法制备陶瓷砖,与实施例1相比,本实施例的区别在于,利用等量的微米级钨酸锌替代实施例1中采用的纳米钨酸锌配制本实施例所使用的复合抗菌剂原料。除此之外,方案中所涉及的其他配方配比及工艺参数与实施例1保持一致。

[0050] 对比例1

[0051] 本对比例参照实施例1提供的原料及工艺方法制备陶瓷砖,与实施例1相比,本实施例的区别在于,在S3的过程中,省略向保护釉料中加入纳米铜和纳米钨酸锌的步骤,以实施例1采用的保护釉料直接喷施在砖坯的表面,利用经过喷施保护釉料的砖坯进行高温烧成后制得本对比例的陶瓷砖成品。除此以外,方案中所涉及的其他配方配比及工艺参数与实施例1保持一致。

[0052] 对比例2

[0053] 本对比例参照实施例1提供的原料及工艺方法制备陶瓷砖,与实施例1相比,本实施例的区别在于,利用等量的纳米铜替代实施例1中采用的纳米钨酸锌,以纳米铜作为单一的抗菌剂加入到保护釉中形成本对比例的抗菌保护釉。除此以外,方案中所涉及的其他配方配比及工艺参数与实施例1保持一致。

[0054] 对比例3

[0055] 本对比例参照实施例1提供的原料及工艺方法制备陶瓷砖,与实施例1相比,本实施例的区别在于,利用等量的纳米钨酸锌替代实施例1中采用的纳米铜,以纳米钨酸锌作为单一的抗菌剂加入到保护釉中形成本对比例的抗菌保护釉。除此以外,方案中所涉及的其他配方配比及工艺参数与实施例1保持一致。

[0056] 对比例4

[0057] 本对比例参照实施例1提供的原料及工艺方法制备陶瓷砖,与实施例1相比,本实施例的区别在于,按照保护釉料:复合抗菌剂原料=97:3的质量比称取保护釉料和复合抗菌

剂原料,并向保护釉料中加入复合抗菌剂原料。除此以外,方案中所涉及的其他配方配比及工艺参数与实施例1保持一致。

[0058] 对比例5

[0059] 本对比例参照实施例1提供的原料及工艺方法制备陶瓷砖,与实施例1相比,本实施例的区别在于,使纳米铜和纳米钨酸锌抗菌按照纳米铜:纳米钨酸锌=5:5的比例配制本实施例所使用的复合抗菌剂原料,并且,按照保护釉料:复合抗菌剂原料=97:3的质量比称取保护釉料和复合抗菌剂原料,并向保护釉料中加入复合抗菌剂原料。除此以外,方案中所涉及的其他配方配比及工艺参数与实施例1保持一致。

[0060] 对比例6

[0061] 本对比例参照实施例1提供的原料及工艺方法制备陶瓷砖,与实施例1相比,本实施例的区别在于,使纳米铜和纳米钨酸锌抗菌按照纳米铜:纳米钨酸锌=4:6的比例配制本实施例所使用的复合抗菌剂原料,并且,按照保护釉料:复合抗菌剂原料=98:2的质量比称取保护釉料和复合抗菌剂原料,并向保护釉料中加入复合抗菌剂原料。除此以外,方案中所涉及的其他配方配比及工艺参数与实施例1保持一致。

[0062] 对比例7

[0063] 本对比例参照实施例1提供的原料及工艺方法制备陶瓷砖,与实施例1相比,本实施例的区别在于,在S3的过程中,省略向保护釉料中加入纳米铜和纳米钨酸锌的步骤,以实施例1采用的保护釉料直接喷施在砖坯的表面,在经过烧成后,利用含有纳米铜和纳米钨酸锌的抗菌剂涂覆在烧成完成后得到的陶瓷砖成品的表面,待抗菌剂的溶剂挥发后在陶瓷砖的表面形成抗菌涂层,在上述抗菌剂中,纳米铜和钨酸锌的配比与其二者在实施例1所采用的复合抗菌剂中的配比相同,上述抗菌剂满足使纳米铜和纳米钨酸锌在本对比例中的使用量与二者在实施例1中的使用量相等。除此以外,方案中所涉及的其他配方配比及工艺参数与实施例1保持一致。

[0064] 对比例8

[0065] 本对比例参照实施例1提供的原料及工艺方法制备陶瓷砖,与实施例1相比,本实施例的区别在于,利用等量的纳米银替代实施例1中采用的纳米铜配制本实施例所使用的复合抗菌剂原料。除此之外,方案中所涉及的其他配方配比及工艺参数与实施例1保持一致。

[0066] 对比例9

[0067] 本对比例参照实施例1提供的原料及工艺方法制备陶瓷砖,与实施例1相比,本实施例的区别在于,利用等量的纳米氧化锌替代实施例1中采用的纳米钨酸锌配制本对比例所使用的复合抗菌剂原料。除此之外,方案中所涉及的其他配方配比及工艺参数与实施例1保持一致。

[0068] 测试例1

[0069] 对实施例1~6以及对比例1~9所制得的陶瓷砖成品进行抗菌性能测试以及釉面光泽度测试。其中,抗菌性能测试为将相关样品送至广东微生物检测中心进行检测的结果,具体检测方法以广东微生物检测中心检测结果为准,抗菌性能的测试结果如表1所示。其中,对应实施例1的陶瓷砖成品的抗菌性能分析结果如图1所示,另外,图2中展示了该陶瓷砖成品的外观图,而光泽度、扫描电镜以及元素分析的结果分别见图3、图4、图5。对比例1制备陶

瓷砖的过程中,并没有采用抗菌活性成分,所制得的陶瓷砖基本上没有抗菌效果。从检测结果可看出,实施例1~4运用本发明所述方法及抗菌剂所制得抗菌陶瓷砖具有优异的抗菌性能,无论在杀菌率还是在抗菌持久性方面都达到抗菌标准。实施例5和实施例6分别采用微米级的单质铜和钨酸锌制备抗菌陶瓷,与实施例1所制得的抗菌陶瓷砖相比,实施例5和实施例6所制得的抗菌陶瓷砖的抗菌性能较低,其原因在于与纳米级的抗菌剂原料相比,微米级的原料的比表面积较小,在少量使用的情况下,不足以提供足够的抗菌活性区域,同时,微米级的抗菌剂有效活性成分无法均匀地分布在釉料中,从而导致由此烧成的釉面无法实现全区域严密抗菌,存在抗菌性能薄弱区域,病菌容易从这些抗菌性能薄弱的区域入侵陶瓷砖。另外,以对比例1所提供的陶瓷砖成品作为对照,比对其他实施例以及对比例提供的参试陶瓷砖的釉面颜色,实施例1~5所制得的陶瓷砖成品的颜色与对比例1的陶瓷砖釉面颜色、光泽度基本相同,而对比例2~9所制得的陶瓷砖成品与对比例1的陶瓷砖成品相比,釉面的颜色与光泽度皆有不同程度的改变,其中,对比例2所制得的陶瓷砖成品的釉面颜色与光泽度的变化最为明显。

[0070] 对比例2和对比例3均为采用单组分抗菌剂制备抗菌陶瓷砖的实施例,与实施例1相比,对比例2和对比例3所制得的抗菌陶瓷砖的抗菌性能明显偏低,其原因在于,在烧成前后,抗菌剂的有效成分没有发生显著的变化,另一方面,单组分抗菌剂的使用,会对釉层外观产生明显的影响,如图6、7所示,对比例2采用以单质铜作为单组分抗菌剂制备抗菌陶瓷砖,陶瓷砖的釉面光泽度偏高,亚光效果不明显,使得釉面的仿古效果失真,而如图8所示,对比例3采用以钨酸锌作为单组分抗菌剂制得的抗菌陶瓷砖的釉面细腻度不足,导致其光泽度偏低。

[0071] 实施例1和对比例7所采用的具有抗菌活性的原料都是相同的,然而,对比例7直接将抗菌剂组分以涂布的方式涂覆于已经烧成的陶瓷砖表面,制备过程中,纳米单质铜和纳米钨酸锌没有经历过高温烧成,两者在釉面各自发挥其本身所具有的抗菌作用,通过数据比对,与实施例1相比,对比例7制得的陶瓷砖的抗菌率明显偏低,由此说明,以纳米单质铜和纳米钨酸锌作为原料经过高温反应能够大幅度地提高抗菌剂的抗菌效果。

[0072] 对比例8采用了Ag基抗菌剂,检测结果显示可看出抗菌效果不够稳定,且杀菌率达不到要求。而对比例9与实施例1同样采用了Zn基抗菌剂,但是通过抗菌效果比对结果可以说明,与采用纳米钨酸锌的实施例1相比,对比例9采用纳米氧化锌作为活性抗菌成分,得到的陶瓷砖的抗菌率偏低,釉面光泽度也偏高。其中的原因可能是,纳米氧化锌与纳米单质铜组成的反应体系在高温烧成过程中,并不具备良好的反应活性,针对纳米单质铜,纳米钨酸锌并不能表现出相对于釉料中的其他物质更具优势的竞争力,由此,釉料中的单质铜在高温烧成的过程中,会与其他釉料发生反应,进而会影响釉层的颜色和光泽度,也会削减抗菌剂的抗菌能力。

[0073] 综上所述,利用纳米单质铜和纳米钨酸锌作为抗菌活性物质,使其混合在釉料中,经历高温烧成,能够在砖体表面形成具有优异抗菌能力的釉层,且釉层的颜色和光泽度基本不受抗菌剂的加入所影响。其中的原因,是纳米单质铜和纳米钨酸锌在高温的条件下,能够相互抑制彼此与釉料的其他物质发生反应,由此避免了抗菌剂的引入对釉层颜色带来显著的影响。

[0074] 表1抗菌性能测试结果

[0075]	项目	大肠杆菌杀菌率	黄色葡萄球菌杀菌率	大肠杆菌抗菌耐久性	黄色葡萄球菌抗菌耐久性	光泽度
	实施例1	99.57%	99.73%	99.48%	99.50%	9
	实施例2	99.15%	99.74%	99.32%	99.65%	9.5
	实施例3	99.12%	99.65%	99.23%	99.65%	9
	实施例4	99.98%	99.97%	99.96%	99.99%	9.5
	实施例5	94.52%	93.12%	87.96%	84.71%	8.5
	实施例6	90.66%	91.22%	88.56%	85.61%	8
	对比例1	12.35%	8.56%	8.33%	6.95%	10
	对比例2	77.56%	65.82%	55.23%	54.36%	22
	对比例3	74.32%	69.52%	45.32%	46.32%	3
	对比例4	65.32%	68.53%	50.32%	49.85%	11
	对比例5	75.89%	76.52%	70.36%	71.42%	11.5
	对比例6	55.23%	52.36%	48.28%	67.86%	10
	对比例7	23.56%	22.38%	19.85%	17.55%	9.5
	对比例8	55.96%	67.58%	45.78%	44.87%	16
	对比例9	75.36%	85.32%	65.38%	66.98%	18

[0076] 实施例7

[0077] 本实施例参照实施例1记载的方式制备陶瓷砖。本实施例以用于参与陶瓷砖制作的保护釉料组成作为变量,以设置不同的处理组,除了上述变量以外,各处理组用于制备陶瓷砖所采用的物料以及实施的操作与实施例1严格保持一致。本实施例设置的处理组标记为:处理组1、处理组2、处理组3、对比处理组1、对比处理组2。

[0078] 处理组1所采用的保护釉料具有如下化学组成:SiO₂ 44.55%、TiO₂0.12%、Al₂O₃ 22.03%、Fe₂O₃ 0.15%、MgO 2.89%、CaO 6.80%、Na₂O1.86%、SrO2.4%、BaO3.47%、ZnO5.99%。其余为酌减与杂质。

[0079] 处理组2所采用的保护釉料具有如下化学组成:SiO₂47.55%、TiO₂ 0.16%、Al₂O₃ 24.03%、Fe₂O₃ 0.20%、MgO 2.25%、CaO 6.5%、Na₂O 1.38%、SrO 2.50%、BaO2.12%、ZnO5.05%。其余为酌减与杂质。

[0080] 处理组3所采用的保护釉料具有如下化学组成:SiO₂ 42.55%、TiO₂ 0.16%、Al₂O₃ 24.03%、Fe₂O₃ 0.10%、MgO3.69%、CaO7.60%、Na₂O2.36%、SrO3.87%、BaO3.65%、ZnO6.5%。其余为微量杂质与酌减。

[0081] 对比处理组1所采用的保护釉料包括如下化学组成:SiO₂ 60.05%、TiO₂ 0.20%、Al₂O₃23.30%、Fe₂O₃ 0.08%、MgO 1.05%、CaO 4.50%、Na₂O 0.89%、SrO 1.59%、BaO 1.98%、ZnO 4.44%。其余为微量杂质与酌减。

[0082] 对比处理组2所采用的保护釉料具有如下化学组成:SiO₂38.99%、TiO₂ 0.50%、Al₂O₃ 33.68%、Fe₂O₃ 0.13%、MgO 0.56%、CaO 8.92%、Na₂O 1.20%、SrO 2.03%、BaO 1.56%、ZnO 3.65%。其余为微量杂质与酌减。

[0083] 参照测试例1,对本实施例所制得的陶瓷砖成品进行抗菌性能测试以及釉面光泽度测试。其中,抗菌性能测试为将相关样品送至广东微生物检测中心进行检测的结果,具体检测方法以广东微生物检测中心检测结果为准,抗菌性能的测试结果如表2所示。通过表2中展示的数据,可以看到,本实施例的处理组1~3所制得的陶瓷砖成品都能够达到优越的抗菌效果,并且砖面的光泽度都在10左右,与对比例1制得的陶瓷砖(没有加入抗菌成分)的釉面光泽度相近,由此可以证明,处理组1~3在其对应采用的保护釉料中掺入纳米铜和纳米钨

酸锌,并不会对烧成后的釉面显示效果造成明显的影响。然而,与处理组1~3对比,对比处理组1和对比处理组2所制备的陶瓷砖的抗菌效果有所下降,而且,釉面光泽度也与在不加入抗菌成分的情况下制得的陶瓷砖的光泽度存在着明显的差异(对比处理组1光泽度偏高,对比处理组2光泽度偏低),由此,可以说明保护釉料的配方组成也会对抗菌瓷砖的烧成效果产生一定的影响,本实施例处理组1~3所提供的保护釉料配方,能够更好地避免作为抗菌活性成分的纳米铜或纳米钨酸锌在高温烧成的过程中发生氧化,进而能够达到不折损抗菌活性成分的抗菌性能、不影响陶瓷砖面显示效果的效果。

[0084] 表2 抗菌性能测试结果

项目	大肠杆菌杀菌率	黄色葡萄球菌杀菌率	大肠杆菌抗菌耐久性	黄色葡萄球菌抗菌耐久性	光泽度
处理组1	99.5%	99.3%	98.56%	98.33%	10
处理组2	99.11%	98.76%	97.23%	97.89%	9
处理组3	97.21%	96.53%	95.60%	94.53%	9
对比处理组1	87.56%	88.23%	83.31%	82.56%	15
对比处理组2	76.53%	74.23%	65.89%	66.45%	6

[0086] 以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非对本发明保护范围的限制,尽管参照上述实施例对本发明进行了详细的说明,所属领域的普通技术人员应当理解,可以对本发明的技术方案进行修改或者等同替换,但这些修改或替换均在本发明的保护范围之内。



中国认可
国际互认
检测
TESTING
CNAS L1747

广东省微生物分析检测中心

GUANGDONG DETECTION CENTER OF MICROBIOLOGY

分析检测结果

ANALYSIS AND TEST RESULT

报告编号 (Report No.): 2021SP11816R01

1. 检测项目: 抗菌性能				
测试微生物	空白对照样品 “0”接触 菌落总数 (cfu/片)	空白对照样品 培养 24h 后 菌落总数 (cfu/片)	抗菌陶瓷试样 培养 24h 后 菌落总数 (cfu/片)	抗菌率 (%)
大肠杆菌 (<i>Escherichia coli</i>) AS1.90	7.6×10^3	1.0×10^7	4.3×10^4	99.57
金黄色葡萄球菌 (<i>Staphylococcus aureus</i>) AS1.89	7.4×10^3	1.2×10^6	3.2×10^3	99.73
2. 检测项目: 抗菌耐久性能 (按照 GB/T 9266 洗刷液为 5% 浓度的次氯酸钠消毒液, 洗刷次数为 500 次, 进行抗菌性能试验。)				
测试微生物	空白对照样品 “0”接触 菌落总数 (cfu/片)	空白对照样品 培养 24h 后 菌落总数 (cfu/片)	抗菌陶瓷试样 培养 24h 后 菌落总数 (cfu/片)	抗菌率 (%)
大肠杆菌 (<i>Escherichia coli</i>) AS1.90	7.6×10^3	1.0×10^7	3.5×10^3	99.96
金黄色葡萄球菌 (<i>Staphylococcus aureus</i>) AS1.89	7.4×10^3	1.2×10^6	<20	>99.99
评价参考如下:				
项目		抗菌率		
抗菌性能		≥90%		
抗菌耐久性能		≥85%		
(接下页)				

物分
★
检测

图1



图2



图3

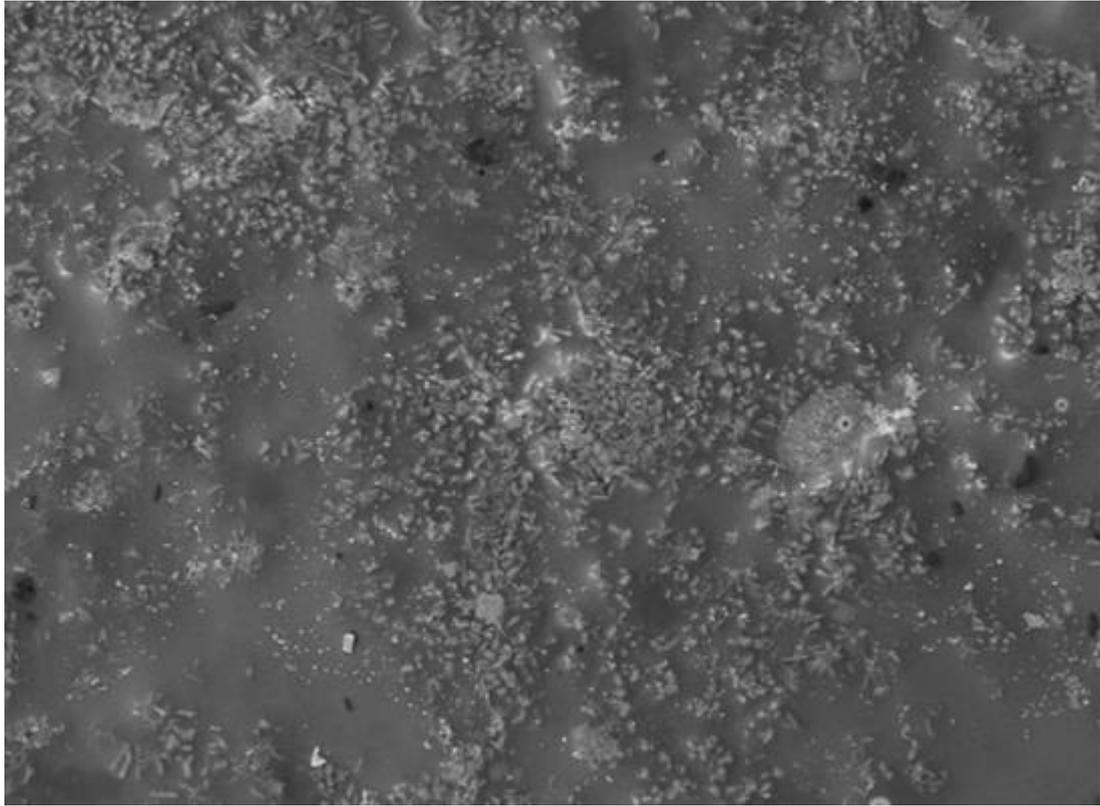


图4

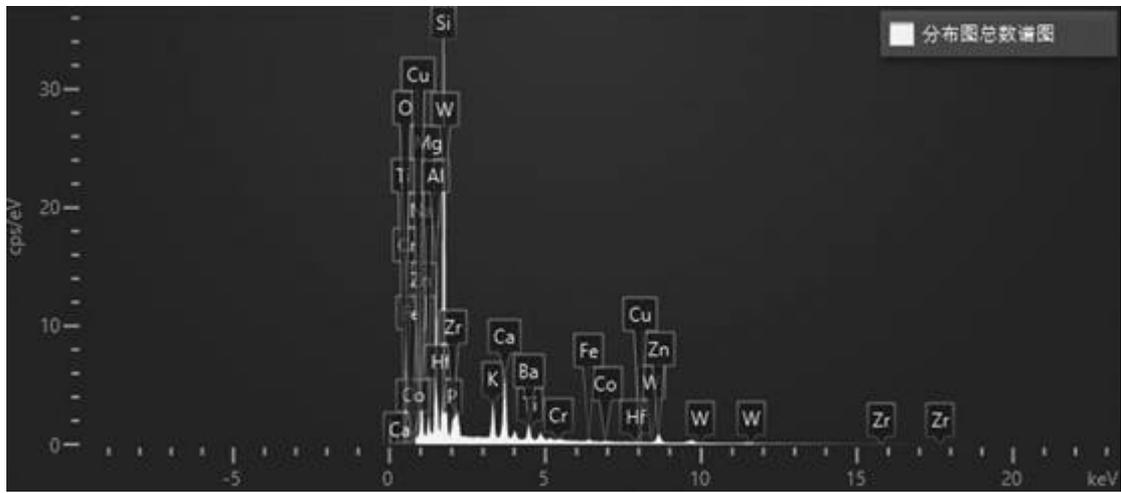


图5



图6



图7



图8