



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 109952030 B

(45) 授权公告日 2022.02.08

(21) 申请号 201780067994.0

(22) 申请日 2017.10.25

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109952030 A

(43) 申请公布日 2019.06.28

(30) 优先权数据
62/417,193 2016.11.03 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2019.04.30

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2017/058211 2017.10.25

(87) PCT国际申请的公布数据
W02018/085085 EN 2018.05.11

(73) 专利权人 宣伟投资管理有限公司
地址 美国俄亥俄州

(72) 发明人 辛西娅·D·巴瑞克斯
雅各布·S·唐隆
维多利亚·J·格林

(74) 专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理
有限责任公司 11258

代理人 李剑

(51) Int.Cl.
A01N 59/16 (2006.01)
A01N 25/02 (2006.01)
A01N 25/08 (2006.01)
C09D 5/02 (2006.01)
C09J 11/04 (2006.01)

(56) 对比文件
WO 2008035085 A1, 2008.03.27
CN 104559876 A, 2015.04.29
CN 104559876 A, 2015.04.29
US 2012078155 A1, 2012.03.29
US 2012078155 A1, 2012.03.29
US 2005234149 A1, 2005.10.20
CN 105884318 A, 2016.08.24

审查员 万昭敏

权利要求书2页 说明书13页

(54) 发明名称

涂料和涂饰用的抗微生物剂

(57) 摘要

本发明涉及一种含有抗微生物剂的抗微生物涂料、涂料中间体、涂饰、涂饰中间体或着色剂。所述抗微生物剂是无机含铋化合物,并且可以与其它含铋化合物或其他杀生物剂或方法结合使用。含铋化合物也可用于赋予涂料、涂料中间体、涂饰、涂饰中间体、着色剂、工艺设备或容器抗微性。

1. 一种赋予场所抗微生物性的方法,包括:
 - a) 提供有效量的至少一种抗微生物剂,所述抗微生物剂至少包含无机含铋化合物,其中所述无机含铋化合物是金属含氧阴离子的铋盐或其水合物;并且
 - b) 将所述抗微生物剂引入场所以赋予抗微生物性,其中所述场所包括涂料、涂料中间体、涂饰、涂饰中间体、着色剂、工艺设备、储存容器或其组合。
2. 权利要求1所述的方法,其中所述场所包括分散体、漆、密封剂、稀释剂、色料、釉料、填缝剂、密封材料、还原剂、聚结剂、反应性稀释剂、溶剂、糊剂、填料、粘合剂、载体或其组合。
3. 权利要求1所述的方法,其中所述场所包括油漆、清漆、底漆或其组合。
4. 权利要求1所述的方法,其中无机含铋化合物是铝酸铋。
5. 权利要求1所述的方法,其中所述抗微生物剂还包含有机含铋化合物。
6. 权利要求1所述的方法,其中所述抗微生物剂是固体、糊剂、分散体或溶液的形式。
7. 权利要求1所述的方法,其中所述场所是水性的。
8. 权利要求1所述的方法,其中所述场所是溶剂型的。
9. 权利要求1所述的方法,其中所述场所包含至少一种选自填料、触变剂、流变改性剂、消光剂、颜料、添加剂、表面活性剂、乳化剂、分散剂、杀微生物剂、增稠剂、以及一种或多种聚合物的组分。
10. 权利要求1所述的方法,其中所述工艺设备或储存容器包括槽、泵、混合器、管道或容器。
11. 权利要求1所述的方法,其中所述工艺设备或储存容器包括罐、管或瓶。
12. 权利要求1所述的方法,其中所述场所最初表现出微生物菌落,并且其中根据ASTM D 2574中的评分量度将所述微生物群体减少至少一个标准等级。
13. 权利要求1所述的方法,其中将抗微生物剂作为颗粒或粉末加入基质中。
14. 权利要求1所述的方法,其中所述着色剂是颜料分散体。
15. 权利要求1所述的方法,其中所述场所包含小于1000份每一百万份(ppm)的异噻唑酮、环戊烷、溴硝醇、甲醛或汞。
16. 权利要求1所述的方法,其中所述场所在根据ASTM D 2574在60℃下老化三周后表现出无微生物生长。
17. 一种组合物,其包含涂料、涂料中间体、涂饰、涂饰中间体、着色剂或其组合的场所,其具有至少一种抗微生物剂,所述抗微生物剂至少包含无机含铋化合物,其中所述无机含铋化合物是金属含氧阴离子的铋盐或其水合物,并且其中所述场所包含0.001重量%至20重量%的所述无机含铋化合物。
18. 权利要求17所述的组合物,其中所述场所包括分散体、漆、密封剂、稀释剂、色料、釉料、填缝剂、密封材料、还原剂、聚结剂、反应性稀释剂、溶剂、糊剂、填料、粘合剂、载体或其组合。
19. 权利要求17所述的组合物,其中所述场所包括油漆、清漆、底漆或其组合。
20. 权利要求17所述的组合物,其中所述组合物能够赋予储存设备或容器抗微生物性。
21. 权利要求17所述的组合物,其中无机含铋化合物是铝酸铋。
22. 权利要求17所述的组合物,其中所述抗微生物剂还包含有机含铋化合物。

23. 权利要求17所述的组合物,其中所述抗微生物剂是固体、糊剂、分散体或溶液的形式。

24. 权利要求17所述的组合物,其中所述场所是水性的。

25. 权利要求17所述的组合物,其中所述场所是溶剂型的。

26. 权利要求17所述的组合物,其中所述场所包含至少一种选自填料、触变剂、流变改性剂、消光剂、颜料、添加剂、表面活性剂、乳化剂、分散剂、杀微生物剂、增稠剂、以及一种或多种聚合物的组分。

27. 权利要求20所述的组合物,其中所述储存设备或容器包括槽、泵、混合器、管道或容器。

28. 权利要求20所述的组合物,其中所述储存设备或容器包括罐、管或瓶。

29. 权利要求17所述的组合物,其中所述场所最初表现出微生物菌落,并且其中根据ASTM D 2574中的评分量度将所述微生物群体减少至少一个标准等级。

30. 权利要求17所述的组合物,其中所述着色剂是颜料分散体。

31. 权利要求17所述的组合物,其中所述场所包含小于1000份每一百万份(ppm)的异噻唑酮、环戊烷、溴硝醇、甲醛或汞。

32. 权利要求17所述的组合物,其中所述场所在根据ASTM D 2574在60℃下老化三周后表现出无微生物生长。

涂料和涂饰用的抗微生物剂

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2016年11月3日提交的美国临时申请序列号62/417,193的权益,所述申请均通过引用整体并入本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及涂料和涂饰用的抗微生物剂的技术领域。

背景技术

[0004] 湿法或半固体形式的基质通常用于制备涂料、油漆、清漆、糊剂、洗剂、凝胶等。该基质具有广泛的商业用途的应用。然而,基质的制造环境和潜在的储存条件可能引入微生物或允许微生物的生长。微生物的生长会对基质的应用和使用产生不利影响。结果,常规的杀生物剂通常掺入基质中以防止或消除微生物的生长。

[0005] 常规杀生物剂的使用可引起某些健康或安全问题。可用于湿法或半固体基质的许多杀生物剂通常使用过敏原材料,产生潜在的健康危害,含有挥发性有机化合物(VOC)或具有潜在毒性。例如,一种常规杀生物剂是异噻唑酮。根据欧洲分类和标签标准,含有异噻唑酮的产品必须在标签上加警告,表明与含有杀生物剂的产品接触可能会产生过敏反应。此外,处理较大浓缩量的异噻唑酮,例如在基质的大规模生产中,已导致对潜在健康危害的严重警告。

[0006] 从前述内容可以理解,本领域需要的是用于基质的有效杀生物剂,其可以容易地包含在各种制剂中,是环境友好的、对人类是完全安全的并且具有低毒性。本文公开并要求保护可用于各种基质的这种杀生物剂。

发明内容

[0007] 本说明书提供了一种抗微生物剂,以赋予场所抗微生物性能或特性。可以将抗微生物组合物施用于场所,以起到消毒剂或防腐剂的作用。出于本发明的目的,场所是指易受微生物生长影响的地点(site)、地方(place)、位置、对象、材料、设备或过程。在某些实施方式中,所述场所可以是涂料、涂料中间体、涂饰、涂饰中间体、着色剂、工艺设备、储存容器或其任意组合。有效量的抗微生物剂可以与场所一起使用或在场所中使用,用于预防、减少或消除微生物生长或污染。

[0008] 在一个实施方式中,处理场所的方法包括提供有效量的至少一种抗微生物剂(其至少包含无机含铋化合物),并将抗微生物剂加入至少部分所述场所中以赋予抗微生物性。

[0009] 在另一个实施方式中,可以使用用于预防、减少或消除场所中的微生物的组合物。该组合物含有有效量的至少一种抗微生物剂,该抗微生物剂至少包含无机含铋化合物,以消除场所中的微生物污染。

[0010] 本发明的上述概述并非意图描述本发明的每一个公开的实施方式或每一种实施情况。下面的描述更具体地举例说明说明性的实施方式。在整个申请的多个地方,通过实例

的列表提供指导,这些实例可以以各种组合方式使用。在每种情况中,所列举的列表仅用作代表性的组,而不应该被解释为穷举性的列表。

[0011] 在如下的说明中阐明了本发明的一个或多个实施方式的细节。从说明书出发,本发明的其它特征、目的和优点是明显的。

[0012] 选择的定义

[0013] 除另有指明外,本文中使用的下列术语具有下面提供的含义。

[0014] 术语“抗微生物剂”是指杀死微生物或抑制其生长的化合物或组分。本文中的微生物可以是任何微生物或微观生物,包括例如细菌、真菌或病毒。如本文所用,术语“抗微生物剂”包括被视为“抗菌”或“抗真菌”的化合物或组分。

[0015] 术语“粘合剂树脂”是指适用于涂料和涂饰组合物的天然或合成聚合物,以形成其中粘合剂可代表连续相的干燥、固化或以其他方式硬化的涂层或膜。

[0016] 术语“载体”是指可用于制备含有悬浮颜料和其它悬浮固体颗粒材料的油漆和其它涂料组合物的挥发性含水(水性)或有机液体溶剂或分散剂(溶剂型)。

[0017] 术语“涂料”和“涂饰”通常是指作为保护层、美观层或两者施加到基材上并且可以增加所得产品的耐久性或延长其使用寿命的组合物。

[0018] 术语“着色剂”是指可以添加到基础涂料组合物(例如,基础油漆或色料)中以改变这种基础涂料组合物的色调或颜色的组合物,并且通常且优选地是基本上不含高分子量成膜聚合物粘合剂(如通常用于油漆和其它涂料组合物中的那些)。

[0019] 术语“组分”指的是包含具体特征或结构的任意化合物。组分的实例包括化合物、单体、低聚物、聚合物以及其中包含的有机基团。

[0020] 术语“包括”及其变体在这些术语出现在说明书和权利要求书中时不具有限制性含义。

[0021] 术语“母料(concentrate)”或“浓缩物”是指可以在工厂中用作中间体的组合物,由该中间体制成用于销售点分配设备的流体着色剂,或者由其制备预混合的预着色流体涂料组合物,所述浓缩物包含所公开的固体颜料颗粒、所公开的反应性液体载体和如果需要的话颜料润湿剂或分散剂。

[0022] 当相对于场所使用时,术语“分散体”包含均匀分布在连续液相中的颗粒。

[0023] 当与抗微生物剂结合使用时,术语“有效量”是指足以至少不利地影响微生物生长的量,并且可包括完全杀灭、根除、阻止生长、抑制或减少微生物数量。

[0024] 当用于提及聚合物粘合剂时,术语“成膜”是指聚合物粘合剂的溶液或分散体可以在合适的载体上以薄的湿层(例如,约150-200 μm 厚度)涂覆,然后干燥、固化或以其他方式硬化(如果需要借助于合适的聚结剂)以在载体上形成含有聚合物的基本上连续的干膜涂层(例如,约75-100 μm 厚)。

[0025] 术语“中间体”是指适合于进一步加工或与另一种组合物组合以产生最终产品的组合物或产品。

[0026] 术语“场所(locus)”是指易受微生物生长影响的地点(site)、地方(place)、位置、对象、材料、设备或过程。“场所(loci)”指的是不止一个场所。

[0027] 如本文所用,术语“抗微生物性”是指包含有效量的抗微生物剂以产生生物抑制效果(例如,根据ASTM D 2574中的评分量度将微生物污染减少至少一个标准等级)或甚至杀

生物效果(例如消除微生物污染)并且可包括例如完全杀灭、根除、阻止生长、抑制或减少微生物数量的组合物。减少或消除微生物污染可以发生在(i)已经表现出微生物生长或污染的场所处或其上,或在(ii)可能支持微生物生长或污染的场所处或其上。

[0028] 术语“颜料”是指天然或合成的颗粒材料,其具有光反射或光吸收特性以及适用于使油漆和其它涂料组合物着色的表面能和粒度,并且将被解释为包括不溶性材料(诸如无机或有机粉末颜料)以及可溶性材料(诸如有机染料)。

[0029] 术语“销售点”是指定制混合的涂料组合物以小批量(例如,半品脱、1品脱、1夸脱、1升、1加仑、4升、5加仑或20升容器,对应于约0.2至20升的容器)着色和混合用于销售给最终用户(例如,画家、建筑商和房主)的地点。代表性销售点包括零售油漆店、可移动的零售车辆、五金店、建筑物供应商店(包括仓库)和配送中心。

[0030] 除非另有说明,术语“聚合物”包括均聚物和共聚物(即两种或更多种不同单体的聚合物)。

[0031] 术语“优选的”和“优选地”是指在某些情况下可以提供某些益处的本发明的实施方案。然而,在相同或其他情况下,其他实施例也可以是优选的。此外,对一个或多个优选实施方案的叙述并不意味着其他实施方案是无用的,并且不旨在将其他实施方案排除在本发明的范围之外。

[0032] “稳定分散体”是指如果允许在室温的透明混合容器中不受干扰地静置至少8小时则不会发生明显可检测的相分离的分散体。

[0033] 术语“基本上不含”是指场所包含小于1000份每一百万份(ppm)的所述化合物。当相对于场所使用时,术语“本质上不含”是指场所含有小于100份每一百万份(ppm)的所述活动化合物。

[0034] 当在本文中使用时,不使用数量词、“至少一个”、和“一个或多个”可互换使用。因此,例如,包含添加剂的涂料组合物可被解释为表示该涂料组合物包含“一种或多种”添加剂。

[0035] 同样在本文中,以端点描述的数值范围包括该范围内所包含的所有数值(例如1至5包括1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5等)。此外,一个范围的公开包括在该较宽范围内包含的所有子范围的公开(例如1至5公开了1至4、1.5至4.5、1至2等)。

具体实施方式

[0036] 本说明书提供了一种抗微生物组合物和将抗微生物剂引入场所以赋予其抗微生物性的方法。组合物的某些实施方式可包括例如涂料、涂料中间体、涂饰、涂饰中间体或着色剂。或者,该组合物可用于完全杀死、根除、阻止生长、抑制或减少工艺设备或储存容器中存在的微生物数量。

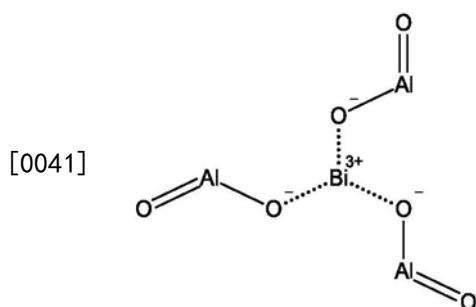
[0037] 在一个方面,场所可包括适用于涂料、涂饰或着色剂应用的各种组合物。例如,组合物可以是任何类型的有机、无机或混合涂料、涂料中间体、涂饰、涂饰中间体或着色剂。可以将有效量的至少一种抗微生物剂引入场所。在一些实施方式中,场所可以是能够接受抗微生物剂的液体、固体、糊剂、分散体或溶液。用于形成或制造产品(如涂料、涂料中间体、涂饰、涂饰中间体或着色剂)的工艺设备也可用有效量的至少一种抗微生物剂处理。另外,还可以用抗微生物剂处理容纳各种场所的储存容器,以防止形成微生物菌落或减少或消除微

生物菌落(如果已经存在的话)。工艺设备的非限制性实例包括可用于生产涂料、涂饰、着色剂或其中间体的槽、泵、管道、混合器等。储存容器的非限制性实例包括任何容器、罐、管或瓶。

[0038] 因此,在一个实施方式中,本说明书提供了无机含铋抗微生物剂,用于预防、减少或消除场所中的微生物污染或生长。抗微生物剂优选以足以至少防止微生物定殖的量存在,或者如果在引入或使用抗微生物剂时存在微生物菌落,则以减少微生物菌落的量存在。在存在微生物菌落的某些应用中,菌落可以减少如根据ASTM D 2574至少一个标准等级的改进所表明,优选根据ASTM D 2574至少为“1”等级,最优选根据ASTM D 2574为“0”等级。可以使用各种这样的抗微生物剂。可以基于下列因素选择特定的无机含铋抗微生物剂:例如待处理的微生物;抗微生物剂与待处理系统的物理和化学相容性;在储存条件下抗微生物剂的稳定性;毒性;其他环境因素或经济因素。抗微生物剂理想地是具有低人类毒性的非过激物质。抗微生物剂的水溶性是理想的因素,但并非在所有实施方式中都是必需的,例如,当使用除水之外的溶剂或抗微生物剂的悬浮液时。还可以使用抗微生物剂的混合物,包括具有协同活性的混合物。

[0039] 因此,在一个方面,抗微生物剂包括至少一种含铋化合物,优选无机铋化合物,更优选各种阴离子的多价铋盐,最优选金属氧阴离子的无机铋盐。这些化合物包括它们的无水形式以及各种水合物,包括半水合物、五水合物和其它水合形式,以及它们的混合物和组合等。

[0040] 各种阴离子的这种铋盐的合适实例包括但不限于硅酸铋、硅铝酸铋镁、铝酸铋、硼酸铋、锰酸铋、磷酸铋等。在一个优选的方面,无机含铋化合物是金属氧阴离子的铋盐,例如铝酸铋、锰酸铋、以及它们的混合物或组合等。出于说明目的,优选的铝酸铋的化学结构如下:



[0042] 在一些实施方式中,无机含铋化合物可与一种或多种有机含铋化合物一起使用,所述有机含铋化合物包括例如碱式碳酸铋、碱式柠檬酸铋、柠檬酸铋、bismuth titrate、没食子酸铋、碱式没食子酸铋、水杨酸铋、碱式水杨酸铋等。无机含铋化合物可以与一种或多种其它无机含铋化合物一起使用,例如,不是金属氧阴离子铋的铋化合物。这些化合物的合适实例包括但不限于氢氧化铋、三氧化铋、硝酸铋、碱式硝酸铋等,以及它们的混合物或组合。

[0043] 许多无机化合物被认为难以用作抗微生物剂,并且许多无机化合物具有严重的缺点,包括环境毒性和成本。令人惊奇的是,当无机铋化合物(例如铝酸铋)在场所中使用时表现出有效的抗微生物活性,相对便宜,并且对环境无毒。

[0044] 此外,目前与涂料组合物、涂饰或着色剂一起使用的许多常规杀生物剂或生物表

面活性剂体系主要用于减少或抑制生物膜形成,例如,固着微生物污染,其中微生物附着于施用组合物的部件或基材上。相反,所公开的抗微生物剂可用于处理固着微生物污染以及由自由移动的微生物引起的污染(即运动微生物污染)二者。

[0045] 在各个方面,场所可以作为涂料、涂料中间体、涂饰或涂饰中间体存在。这种场所的非限制性实例包括油漆、清漆、着色剂、分散体、漆、密封剂、稀释剂、色料、釉料、底漆、填缝剂、密封材料、还原剂、聚结剂、反应性稀释剂、溶剂、糊剂、填料、粘合剂、载体或它们的组合。在某些实施方式中,涂料或涂饰组合物通常包含成膜树脂或粘合剂,任选的树脂用固化剂或交联剂,和任选的一种或多种颜料。着色剂可包括具有载体和至少一种颜料的分散体。

[0046] 在涂料、涂料中间体、涂饰和涂饰中间体中,场所可以使用选自提供所需的膜性能的任何树脂组分或树脂组分组合的粘合剂树脂。聚合物粘合剂的非限制性实例包括热固性材料、热塑性材料或两者,并且可由环氧树脂、聚酯、聚氨酯、聚酰胺、丙烯酸类、聚氯乙烯、尼龙、含氟聚合物、硅酮、其他树脂或其组合制成。丙烯酸类、环氧树脂、聚氨酯和聚酯是特别优选的。

[0047] 涂料、涂料中间体、涂饰或涂饰中间体的某些实施方式可包含用于成膜树脂或粘合剂的固化剂或交联剂。具体交联剂的选择可取决于成膜树脂中存在的官能团。交联剂的非限制性实例包括具有胺官能团、亚胺官能团、羟基官能团、羧基官能团、环氧官能团或异氰酸酯官能团的那些。

[0048] 在一个方面,场所可包含一种或多种颜料组分,包括用于使涂料或涂饰变色或不透明的颜料或填料。合适的颜料实例包括但不限于,例如二氧化钛白、炭黑、灯黑、氧化铁黑、氧化铁红、氧化铁黄,氧化铁棕(黄色和红色氧化物与黑色氧化物的混合物)、酞菁绿、酞菁蓝、有机红(例如萘酚红、喹吖啶酮红和甲苯胺红)、喹吖啶酮品红、喹吖啶酮紫罗兰、DNA橙和/或有机黄(例如Hansa yellow)。

[0049] 除了至少一种粘合剂树脂之外,场所可包含一种或多种添加剂。合适的添加剂包括但不限于填料、聚合物、触变剂、流变改性剂、消光剂、颜料、添加剂、表面活性剂、乳化剂、分散剂、杀微生物剂、增稠剂等。添加剂可包括添加到场所的一种或多种成分,以在储存、处理、施用和其他或后续阶段期间改变性质或增强性能。涂料或涂饰的理想性能特征包括例如耐化学性、耐腐蚀性、耐微生物性、耐磨性、耐粘性、硬度、光泽度、反射率、延长的保质期、外观和/或这些性能的组合以及类似的其他性能。优选的性能增强添加剂包括漆、蜡、消光剂、抗微生物剂、防止破损和磨损的添加剂等。

[0050] 在一个实施方式中,取决于预期应用的条件、污染程度等,无机含铋化合物的量可以足以提供生物抑制或杀生物效果的量存在于场所。在一个方面,基于场所的总重量,无机含铋化合物可以以至少约0.001重量%、0.2重量%、0.3重量%、0.5重量%且高达1重量%至约2重量%、5重量%、8重量%、10.0重量%或20重量%的量存在。如果无机含铋化合物与有机含铋化合物、杀微生物剂或其它催化剂一起使用,则基于场所中树脂固体的总重量,无机含铋化合物的含量可为至少约0.025重量%、0.05重量%、0.075重量%且高达约0.5重量%、1重量%、2重量%或约5重量%的量存在。

[0051] 着色剂是可以使用有效量的抗微生物剂的另一个潜在的场所。着色剂通常用于实现涂料和涂饰的销售点创建。优选地,着色剂基本上不含成膜聚合物粘合剂,更优选地,着色剂不含成膜聚合物粘合剂。

[0052] 实施方式可包括可以是分散体或固体组合物形式的着色剂。在一个方面,着色剂是用于制造流体着色剂或成品涂料(例如油漆)的浓缩稳定分散体,其中至少95重量%的浓缩物是(i)固体颜料颗粒、(ii)液体稀释剂(优选非挥发性液体稀释剂)、和(iii)本发明的无机含铋化合物的混合物。另外,在一些实施方式中,通常使用一种或多种常规润湿剂或分散剂来促进颗粒分散和分离,阻止颗粒附聚,并减少将颜料或着色剂与基础涂料组合物混合所需的时间。

[0053] 由于通常将使用的各种颜料之间的密度差异,所以通过参考颜料的体积百分比而不是颜料的重量百分比来最好地表达所公开的着色剂中的固体颜料颗粒的量。由于可用颜料之间的粒度和颜色强度的差异,颜料量通常还取决于所选择的颜料。然而,作为一般规则,与通常存在于成品涂料中的这种颜料的最高浓度相比,着色剂将含有更高的浓度(例如,以基于颜料的体积百分比表示的浓度的至少两倍)。着色剂的非限制性实例包括PCT公开申请W0 2016/161387中公开的那些,其全部内容通过引用并入本文。着色剂的示例性颜料量例如至少约2体积%、至少约4体积%、至少约6体积%、至少约8体积%、至少约10体积%或至少约12体积%颜料,且至多约60体积%、至多约50体积%、至多约40体积%、至多约30体积%、至多约25体积%或至多约20体积%颜料。

[0054] 着色剂中无机含铋化合物的量足以赋予着色剂抗微生物性。基于场所的总重量,无机含铋化合物可以以至少约0.001wt%、0.2wt%、0.3wt%、0.5wt%且高达1wt%至约2wt%、5wt%、8wt%、10.0wt%或20wt%的量存在。

[0055] 在某些实施方式中,无机含铋化合物可优选用作着色剂中的增量剂。常规着色剂通常使用增量剂如滑石、硫酸钡、碳酸钙和其它物质作为佐剂以减少着色剂中昂贵的颜料的量。除了赋予抗微生物性之外,掺入无机含铋化合物可以减少或消除向着色剂中添加其它佐剂的需要。

[0056] 在其他实施方式中,着色剂可以采用固体组合物的形式。这样,无机含铋化合物可以掺入固体着色剂中。用于使涂料和涂料组合物着色的固体着色剂的非限制性实例包括PCT公开申请号:W02015165994中描述的那些,其全部内容通过引用并入本文。

[0057] 已经在工业中使用各种技术来防止或减少工艺设备和储存容器中的微生物生长。例如,已经使用物理去除方法,例如强力洗涤(powerwashing)。诸如使用杀生物剂、卤化化合物和含金属化合物的化学方法也是已知的。然而,这些方法存在几个缺点。它们通常昂贵且劳动强度大,并且用于减少或防止微生物污染的一些化学品可能是有毒的。将有毒化学物质释放到空气或废水流中的环境问题也妨碍了这些化学品的使用。

[0058] 在一个实施方式中,本说明书提供了用于赋予场所(诸如工艺设备或储存容器)抗微生物性的方法。储存容器或工艺设备的非限制性实例包括槽、泵、混合器、管道、罐、容器、管或瓶。该方法可以防止、减少或消除场所中的微生物污染,而不会将有毒化学物质释放到空气或废水流中,并且不使用昂贵且劳动密集的技术或材料。在某些实施方式中,该方法提供有效量的可以引入所述场所的无机含铋抗微生物剂。在一个方面,可以在使用之前或期间将抗微生物剂引入场所。

[0059] 在一个实施方式中,抗微生物剂可以直接添加到场所的任何部分。这可以例如包括槽、管道、输送机、单轨、喷雾器、壁、后冲洗系统等。在一个实施方式中,抗微生物剂可以掺入溶液中,该溶液可以直接添加到场所中或者是场所的一部分。在另一个实施方式中,抗

微生物剂在溶液中的浓度可足以减少或消除场所中的微生物污染。取决于需要处理的场所的表面或设备的类型,可以相应地调整抗微生物剂的递送方法。与典型的抗微生物处理系统相反,在一些实施方式中,所公开的无机含铋化合物可以直接添加到输送或放置在工艺设备或储存容器中的组合物的任何部分。

[0060] 因此,在一个方面,本文所述的抗微生物剂可以在加入液体供应或料流之前以浓缩的形式提供。例如,抗微生物剂可以比处理场所所需的浓度水平显著更浓。在一个方面,可以提供比通常所需浓度高约3至约5倍浓度的试剂。

[0061] 在某些实施方式中,抗微生物剂可以与常规清洁或预防技术组合使用,例如加压洗涤、使用杀生物剂和手动洗涤。当与抗微生物剂结合使用时,杀生物剂可以提供协同效应,因为杀生物剂可以破坏并可能消除目标微生物种类。例如,可以在将杀生物剂添加到该过程之前使抗微生物剂循环通过该过程。在示例性方法中,抗微生物剂可以在将杀生物剂添加到该过程之前、期间或之后约15至约60分钟施加并用于场所,例如工艺设备或储存容器。

[0062] 为了确定抗微生物剂的有效性,至少在处理之前、优选在实施处理之前和之后确定微生物水平是有用的。用于监测和检测样品中微生物水平和存在的各种方法和装置是本领域已知的,并且这些方法或装置中的任何一种都可以与所公开的抗微生物剂一起使用。

[0063] 优选地,可以在短时间(例如少于约24小时)内实现污染的显著降低,以减少或甚至消除微生物污染。然而,取决于在清洁过程开始时污染的严重程度,处理的有效性或实现期望的污染减少所需的时间长度可能存在变化。

[0064] 在一个优选的实施方式中,抗微生物剂或方法可以导致在工艺设备或储存容器中持续消除或降低微生物水平至少一周或更长的连续操作时间。如果相对较重的污染再次出现并且在短时间内(例如少于一周)检测到,则抗微生物剂的一次或多次后续添加可减少或消除再次出现的污染。

[0065] 抗微生物剂可以用作预防性维护计划的一部分。例如在预防性维护计划中的重复或间歇安排的处理也是有用的,特别是在严重污染的区域或易于受到这种污染的区域。

[0066] 预期各种实施方式可包括分散在溶液中的无机含铋化合物。无机含铋化合物可以以足以杀死活动微生物或破坏场所内固着微生物之间的粘附的量存在。抗微生物剂的溶液可以直接添加到场所的任何部分,包括直接添加到通过或保持在该过程中的任何液体流,或者它可以用作直接清洁溶液。

[0067] 通过减少或消除常规抗微生物剂和杀生物剂(例如异噻唑酮、环戊烷、溴硝醇、甲醛、汞和常用于涂料、涂饰和着色剂的其它物质)的量,可以加入和使用无机含铋化合物,以增强涂料、涂料中间体、涂饰、涂饰中间剂或着色剂。在一些实施方式中,涂料、涂料中间体、涂饰、涂饰中间体或着色剂基本上不含、优选本质上不含异噻唑酮、环戊烷、溴硝醇、甲醛或汞。

[0068] 在某些方面,根据ASTM D 2574,所公开的包含无机含铋化合物的涂料、涂料中间体、涂饰、涂饰中间体或着色剂在约100°F (37°C) 至约140°F (60°C) 的温度范围下老化1周至12周后可表现出微生物抗性。

[0069] 包含抗微生物剂的涂料、涂料中间体、涂饰、涂饰中间体和着色剂可用于各种各样的应用中。非限制性实例包括:建筑涂料,包装涂料,木器涂料,木材涂饰,工业涂料,汽车涂

料,塑料涂料,电子涂料和农业涂饰。所公开的抗微生物剂的使用防止、减少或消除微生物生长,而不会不利地影响健康安全或环境问题。优选地,含有无机含铋化合物的场所在全球化学品协调分类和标记系统下没有任何健康危害警告。

[0070] 实施例

[0071] 通过以下实施例来阐释本发明。应该理解,具体的实例、材料、量和程序应该按照如本文所述的本发明的范围和精神广义地解释。除非另有声明,所有份和百分比均以重量计且所有分子量均是重均分子量。除非另外指出,使用的所有化合物均可商购自例如 Sigma-Aldrich, St. Louis, Missouri。

[0072] 测试方法

[0073] 除非另有说明,否则在下列实施例中使用以下测试方法。

[0074] ASTM D 2574: 容器中乳胶漆耐对微生物攻击抗性的标准测试。该测试按照ASTM标准进行,除了注意到制备接种物和试验程序的下列修改。

[0075] 接种物的制备: 用于形成挑战库的细菌有7种,它们包括: *P. aeruginosa* (ATCC#10145)、*E. aerogenes* (ATCC#13048)、*E. coli* (ATCC#10536)、*K. pneumonia* (ATCC#10031)、*S. aureus* (ATCC#6538)、*B. subtilis* (ATCC#6051) 和 *S. enterica* (ATCC#13312)。在测试计划开始前24小时通过如下步骤制备细菌培养物: 用10 μ l 接种环从平板中选择一个菌落, 将其加入10mL 无菌胰蛋白酶大豆肉汤管中并将其置于振荡培养箱中。将7种有机体中的每一种1mL 组合到锥形管中的池中。然后将1mL 产生的池加入到锥形管中的9mL 无菌胰蛋白酶大豆肉汤中, 以获得 $\sim 10^8$ CFU/mL 的接种物浓度。

[0076] 测试程序: 将接种物的1:100 稀释液加入到每个样品中(例如400 μ l 到40mL 样品中), 其提供 $\sim 10^6$ CFU/mL 挑战。然后将样品置于35 $^{\circ}$ C 培养箱中24小时以在每次接种前培养新有机体。在第0天、第2天、第7天和第14天接种样品。每次接种后将样品放回培养箱中。为了检查污染, 将每个样品划线到无菌大豆琼脂平板上并培养预期的周期。根据标准观察并报告平板上的细菌生长。标准如下: 等级“0”表示无细菌回收, “1”表示痕量污染(1至9个菌落), “2”表示轻度污染(10至99个菌落), “3”表示中度污染(>100个不同的菌落), “4”表示重度污染(菌落生长在一起并且难以区分)。培养每个样品的周期和温度可以变化以对系统施加应激。如果适用, 所有变化都在说明和报告结果中注明。

[0077] ASTM E 2315: 用Time-Kill法评定抗微生物活性的标准指南。该测试程序可用于确定化合物作为消毒剂的潜力。测试的持续时间相对较短, 并且提供了测量液体抗微生物制剂的杀生物潜力的有效方法。以类似于ASTM 2574的方式制备微生物培养物。将等体积的测试产品置于足够的无菌测试容器中。将一定体积的微生物培养物(通常为产品体积的1/10) 置于测试容器中, 然后立即混合。出于本公开的目的, 在最初的12小时内每小时进行接触时间和测量, 在24小时和7天进行两次最终测量。为了测量初始微生物浓度, 将盐水对照容器掺入相同的微生物培养物, 然后计数。使用与ASTM D 2574相同的标准报告结果。

[0078] 实施例

[0079] 实施例1和对比例1

[0080] 对于实施例1和对比例1, 使用表1中列出的原料以所述重量百分比产生着色剂分散体。具体地, 将各成分混合, 然后研磨直至颜料颗粒达到约7的Hegman研磨。每个实施例进行ASTM D 2574并如上所述进行改性。每个周期对应额外的一周。结果报告在表2中。对比例

1在1天后表现出严重的细菌生长。含有铝酸铋的实施例1没有表现出细菌生长。

[0081] 表1

[0082]	%	CE1	1
	润湿剂	4.13	4.13
	水	72.15	67.15
	消泡剂	0.83	0.83
	铝酸铋	0	5.00
	表面活性剂	3.36	3.36
	分散剂	4.36	4.36
[0083]	颜料红 122	15.17	15.17
		100	100

[0084] 表2

[0085]			周期 1				周期 2				周期 3				周期 4		
	#		第 1 天	第 2 天		第 1 天	第 4 天		第 1 天	第 6 天		第 1 天	第 6 天	第 13 天			
			4	4		4	4		4	4		4					
			0	0		0	0		0	0		0					

[0086] 实施例2和对比例2和3。

[0087] 对比例1和2以及实施例2的颜料分散体是使用与实施例1相同的方法制备。实施例2掺入5wt%的铝酸铋。对比例2不包含任何抗微生物剂。对比例3使用异噻唑酮作为抗微生物剂。表3列出了用于形成颜料分散体的所有组分。通过老化分开样品在ASTM D 2574下进行每个实施例的培养和老化。将样品分成三个,一个指定室温,一个在60℃下3周,另一个在60℃下6周。初步结果表明,铝酸铋和异噻唑酮防腐剂可有效预防微生物生长。结果如表4所示。无机铋化合物至少与异噻唑酮抗微生物剂一样有效。

[0088] 表3

[0089]	%	CE2	CE3	2
	润湿剂	4.23	4.23	4.23
	水	45.94	45.73	40.94
	胺	0.20	0.20	0.20
	消泡剂	0.55	0.55	0.55
	异噻唑酮防腐剂	-	0.21	-
	杀菌剂	0.12	0.12	0.12
	铝酸铋	-	-	5.00
	表面活性剂	7.71	7.71	7.71
[0090]	分散剂	8.94	8.94	8.94
	颜料黄 74	32.31	32.31	32.31
		100	100	100

[0091] 表4

[0092]	#	挑战 1 @ 10 ⁶ CFU/mL	周期 1		挑战 1 @ 10 ⁶ CFU/mL	周期 2		挑战 1 @ 10 ⁶ CFU/mL	周期 3		挑战 1 @ 10 ⁶ CFU/mL	周期 4		
			第 1 天	第 2 天		第 1 天	第 4 天		第 1 天	第 6 天		第 1 天 (T-15)	第 6 天 (T-20)	第 13 天 (T-27)
			4	4		4	4		4	4		4		
			0	0		0	0		2	0		2		
			0	0		0	0		0	0		1		

[0093] 实施例3至6和对比例4

[0094] 为了证明含铋化合物在液体介质如乳胶漆中的抗微生物效果和消毒效力,将 0.01wt%、0.1wt%、1wt% 和 5wt% 下不同水平的铝酸铋加入水中并根据 ASTM E 2315 测试。包括不含抗微生物剂的对比例作为对照。预期结果列于表5中。

[0095] 表5.

#	铝酸铋的量		周期 1													
			1 hr	2 hr	3 hr	4 hr	5 hr	6 hr	7 hr	8 hr	9 hr	10 hr	11 hr	12 hr	24 hr	7 天
[0096]	3	.01% in H ₂ O	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	1	0
	4	0.1% in H ₂ O	4	4	4	4	4	4	3	3	2	1	1	1	0	0
	5	1% in H ₂ O	4	4	3	3	2	1	1	1	1	1	0	0	0	0
	6	5% in H ₂ O	3	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	CE4	H ₂ O 对照	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4

[0097] 实施例7和对比例5:工艺设备

[0098] 对两个相同的45升Premier水平介质研磨机进行消毒并准备处理。在#1研磨机上,处理250加仑基本上不含细菌防腐剂的水性酞菁绿液体着色剂。在#2研磨机上,处理含有10wt%铝酸铋的250加仑水性酞菁绿液体着色剂。在处理完成后,每个研磨机用30加仑干净的自来水冲洗,然后用氮气吹扫。从每个研磨机获得等分的残余液体,并按照测试方法所述进行ASTM D 2574。预期结果列于表6中。

[0099] 表6.

#	周期 1		周期 2		周期 3		周期 4		
	第 1 天	第 2 天	第 1 天	第 4 天	第 1 天	第 6 天	第 1 天	第 6 天	第 13 天
CE5	4	4	4	4	4	4	4	4	4
7	0	0	0	0	0	0	0	0	0

[0101] 实施例8和对比例6:

[0102] 对两个相同的2500加仑混合槽进行消毒并准备用于处理。在槽#1中,理2000加仑基本上不含细菌防腐剂的水性乳胶乳液漆。在槽#2中,理含有5wt%铝酸铋的2000加仑水性乳胶乳液漆。在处理完成后,每个槽用30加仑干净的自来水冲洗,然后排干。从每个槽中获得等分的残余液体,并按照测试方法的描述进行ASTM D 2574。预期结果列于表7中。

[0103] 表7.

#	周期 1		周期 2		周期 3		周期 4		
	第 1 天	第 2 天	第 1 天	第 4 天	第 1 天	第 6 天	第 1 天	第 6 天	第 13 天
CE6	4	4	4	4	4	4	4	4	4
8	0	0	0	0	0	0	0	0	0

[0105] 实施例9-11和对比例7

[0106] 在实施例9-11和CE7中,使用表8的组分产生白色乳胶漆。通过将固体组分(包括铝酸铋)与胺和聚结剂一起在水中混合并搅拌来产生分散体。然后将分散体放入剩余组分的溶液中并搅拌以产生约3.7L白色涂料。以类似于ASTM 2574的方式制备微生物培养物。将等体积的测试产品置于足够的无菌测试容器中。将一定体积的微生物培养物(通常为产品体积的1/10)置于测试容器中,然后立即混合。出于实施例9-11和CE7的目的,在最初的12小时内每小时进行接触时间和测量,在24小时和7天进行两次最终测量。结果报告在表9中。

[0107] 实施例12-14和对比例8.

[0108] 在实施例12-14和CE8中,使用表8的组分产生透明基础涂料。通过将固体组分(包括铝酸铋)与胺和聚结剂一起在水中混合并搅拌来产生分散体。然后将分散体放入剩余组分的溶液中并搅拌以产生约3.7L白色涂料。以类似于ASTM 2574的方式制备微生物培养物。将等体积的测试产品置于足够的无菌测试容器中。将一定体积的微生物培养物(通常为产品体积的1/10)置于测试容器中,然后立即混合。出于实施例12-14和CE8的目的,在最初的12小时内每小时进行接触时间和测量,在24小时和7天进行两次最终测量。结果报告在表9中。

[0109] 表8

[0110]	%	CE7	9	10	11	CE8	12	13	14
	水	15.97	15.97	15.97	14.48	15.94	15.94	15.45	11.45
	杀菌剂	0.47	0.47	0.47	0.47	0.47	0.47	0.47	0.47
	聚结剂	1.27	1.27	1.27	1.27	2	2	2	2
	消泡剂	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18
	表面活性剂	1.44	1.44	1.44	1.44	1.44	1.44	1.44	1.44
	增量剂	3.51	3.41	2.51	-	0.51	0.41	-	-
	胶乳	65.37	65.37	65.37	65.37	75	75	75	75
	胺	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12
	增稠剂	1.98	1.98	1.98	1.98	3	3	3	3
	表面活性剂	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34
[0111]	TiO ₂	8.35	8.35	8.35	8.35	-	-	-	-
	铝酸铋	-	0.1	1	5	-	0.1	1	5
		100	100	100	100	100	100	100	100

[0112] 表9

		周期 1													
#		1 hr	2 hr	3 hr	4 hr	5 hr	6 hr	7 hr	8 hr	9 hr	10 hr	11 hr	12 hr	24 hr	第 7 天
CE7	挑战 1 @ 10 ⁶ CFU/mL	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	0	0
9		4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	2	0
10		4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	0	0
11		4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	0	0
CE8		4	4	3	3	2	2	2	2	1	1	1	0	0	0
12		4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	0	0
13		4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	0	0
14		4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	0	0

[0114] 本文中引用的所有专利、专利申请和出版物以及电子可得材料的全部公开内容通过引用并入本文。给出上述详细说明和实施例仅仅是为了清楚理解。不应由其理解为不必要的限制。本发明并不局限于所表明和所描述的精确细节，并且对于本领域技术人员来说明显的变化包含在权利要求书所限定的本发明的范围内。在一些实施方式中，在不存在任何未具体公开的元素的情况下，可以适当地实施本文中以说明方式公开的本发明。