

400367

公告本

88年12月14日 修正 充

400367

申請日期	87.2.21
案 號	87102497
類 別	C09D 5/12

A4

C4

100-C16

中文說明書修正頁(88年12月)

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	防褪色之含羥基吡啶硫酮之塗料組合物
	英 文	"DISCOLORATION PREVENTION IN PYRITHIONE-CONTAINING COATING COMPOSITIONS"
二、發明 創作人	姓 名	1.保羅 S. 卡婆客 2.派屈克 福拉爾提
	國 籍	
三、申請人	住、居所	1.美國康乃狄克州東漢浦敦市克拉克山莊路129A路 2.美國康乃狄克州瓦特伯瑞市卡堤齊葛若福巷38號
	姓 名 (名稱)	美商雅企化學品公司
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國康乃狄克州紐沃市郵政信箱5204梅瑞特501號
	代 表 人 姓 名	莎拉·艾·歐康納

裝

訂

線

400367

公告本

88年12月14日 修正
充

400367

申請日期	87.2.21
案 號	87102497
類 別	C09D 5/12

A4

C4

100-C16

中文說明書修正頁(88年12月)

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	防褪色之含羥基吡啶硫酮之塗料組合物
	英 文	"DISCOLORATION PREVENTION IN PYRITHIONE-CONTAINING COATING COMPOSITIONS"
二、發明 創作人	姓 名	1.保羅 S. 卡婆客 2.派屈克 福拉爾提
	國 籍	
三、申請人	住、居所	1.美國康乃狄克州東漢浦敦市克拉克山莊路129A路 2.美國康乃狄克州瓦特伯瑞市卡堤齊葛若福巷38號
	姓 名 (名稱)	美商雅企化學品公司
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國康乃狄克州紐沃市郵政信箱5204梅瑞特501號
	代 表 人 姓 名	莎拉·艾·歐康納

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權
美國 1998年2月21日 08/804,225 ☒有 ☐無主張優先權

7

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明(1)

本發明係關於塗料組合物，且更特定言之，係關於其特徵為不論在濕狀態或乾燥後於基質上形成乾薄膜都具有加強抗霉功效及防變色功能之塗料組合物。

羥基吡啶硫酮為熟知的抗微生物添加劑且可用於各式各樣的應用。鈉羥基吡啶硫酮(也稱之為1-羥基-2-吡啶硫酮之鈉鹽，吡啶-2-硫醇-N-氧化鈉，或2-吡啶硫醇-1-氧化鈉鹽)為一種優良的具抗微生物性質的羥基吡啶硫酮，其特色為使用作為殺生物劑及官能流體之防腐劑，比如金屬加工流體、潤滑劑、化妝品和美容用品。鈉羥基吡啶硫酮為熟知的市售產品，通常由2-氯吡啶-N-氧化物與NaSH和NaOH作用製成，例如美國專利第3,159,640號所揭示。

同樣地，鋅羥基吡啶硫酮[又名為吡啶-2-硫醇-N-氧化鋅或雙[1-羥基-2(H)吡啶硫醇]-鋅]為優良的抗微生物添加劑。鋅羥基吡啶硫酮可由1-羥基-2-吡啶硫醇或其鋅鹽之可溶鹽(例如ZnSO₄)作用以形成鋅羥基吡啶硫酮之沉澱物而製成，例如美國專利第2,809,971號所揭示。鋅羥基吡啶硫酮已經使用作為寬譜抗微生物劑及金屬加工流體之防護劑、塑料、塗料、黏合劑及化妝品。它的主要用途為作為美髮產品中之抗頭皮屑劑、各種化妝品中之防護劑以及船用油漆之抗污劑。鋅羥基吡啶硫酮在塗料、黏合劑、生石灰及密封劑之商業用途正成長中。

在鐵離子的存在下，含鈉及鋅羥基吡啶硫酮組合物容易變藍，甚至當鐵離子僅微量存在即存在，更別談當鐵離子大量存在時的情形。同樣地，天然戶外光線之紫外線輻射

五、發明說明(2)

的存在下，羥基吡啶硫酮部份之光降解作用可能發生。此藍或綠褪色為美觀上所不想要的，且為官能上生成所不想要的顏色。

在乾燥形成基質上之乾塗層之後，基於塗料、黏合劑、生石灰及密封劑之美觀通常需要某種想要的顏色，且因為此種產品之調配者施以全力以完成特定顏色之搭配，因此任何造成原有想要之白色或顏色大改變的成份可能使得著色劑之調配者的工作非常困難。例如，當調配水基塗料、塗料底質(即顏料加入之前的部份形成的塗料)、黏合劑、生石灰及密封劑之時，在添加劑中任何不想要的顏色可對生成的產品有不良的影響。此種褪色對想要的產品顏色有不良的影響，而造成色澤不佳的產品。

同樣地，基質上之乾塗膜因曝露於天然戶外光線之紫外線("uv")之下所造成的黃化現象對塗料有兩方面不良的影響。第一點，塗料因為uv曝露而改變顏色所造成之黃化現象為美觀的問題。第二點，因uv曝露使羥基吡啶硫酮光降解，而減少了可保護塗膜之羥基吡啶硫酮的含量。

在過去，已提出各種對藍變色問題的解決方案。經由實例，美國專利第4,957,658及4,818,436號揭示上面所提及因分別在塗料及官能性流體(如金屬加工流體)內存在著鐵離子加羥基吡啶硫酮所形成之變色問題可藉由在塗料及官能性流體中加入1-羥基乙烷-1,1-二膦酸之鹼金屬或鹼土金屬而予以解決。雖然此'658及'436號專利對變色問題提出好的解決方案，但這些解決方案並不總是如想要般的符合經

五、發明說明(3)

濟效益或永久耐用。

另一實例，美國專利第4,161,526號揭示應用於皮膚或頭髮之黃至乳黃色羥基吡啶硫酮，羥基吡啶硫酮鹽或雙羥基吡啶硫酮，其含有大約0.01百分比至1百分比之有機羧酸或無機酸之鋅鹽、氫氧化鋅或氧化鋅或其混合物。'526號專利之組合物可有效的避免或去除變色問題，此變色問題係因在組合物中生成經著色之羥基吡啶硫酮、羥基吡啶硫酮鹽或雙羥基吡啶硫酮污染物(譬如說鐵羥基吡啶硫酮)所造成。此'526號專利並不教示非關皮膚或頭髮護理且不含鐵羥基吡啶硫酮之組合物變色問題的解決方案。

除了變色問題之外，不想要的離子，例如鐵離子，可造成相關於羥基吡啶硫酮之抗微生物性能的官能性問題。本發明者相信此性能問題肇因於羥基吡啶硫酮在鐵離子存在下易於生成藍色沉澱物，且羥基吡啶硫酮之沉澱物減少整個組合物可使用之羥基吡啶硫酮的含量，且減少其殺生物的保護作用。

而且，本發明者已經發現在含羥基吡啶硫酮之塗料中大量鋅氧化物的存在可抑制羥基吡啶硫酮所賦與塗料之短期(或起始階段)的抗微生物功效，當其在基質上乾燥而生成乾薄膜即發生。此減少的短期功效對塗料的性能有不良的影響，尤其對塗膜之黴菌阻生性有不良的影響。

對各種含羥基吡啶硫酮之含水塗料組合物(尤其是油漆)、黏合劑、生石灰及密封劑之黃、藍和綠變色問題極度需要新的解決方案。所要的解決方案應可使羥基吡啶硫酮用

五、發明說明(4)

於鐵或銅之塗料組合物，而不遭遇任何所造成的組合物變色，且該方案較便宜，持久，且/或使用比先前技藝所需之水平為低的添加劑。塗料、黏合劑、生石灰及密封劑之製造團體尤其極度需要新的解決方案，即能提供塗料組合物經改良的短期及長期之抗微生物抗力和所生成的塗層能抵抗微生物的侵襲。

一方面，本發明係關於一種含水塗料組合物，其包括

- (a) 水，
- (b) 鹼介質，
- (c) 羥基吡啶硫酮鹽，其含量為組合物重量之0.01%至2.0%，以及
- (d) 鋅氧化物，其選自塗料組合物重量之0.001%至10%濃度的許多適合製造塗料之等級。典型的塗料組合物包括油漆、黏合劑、生石灰、密封劑、乳膠乳液、顏料膠液、修補化合物、接合化合物或混凝土攪和物。

另一方面，本發明係關於一種抑制含羥基吡啶硫酮之塗料組合物因該羥基吡啶硫酮產生紫外線光降解作用而造成乾薄膜變色之方法，該方法包括在該塗料組合物中加入有效量的鋅化合物，其係選自包括有機酸之鋅鹽、無機酸之鋅鹽、氫氧化鋅、氧化鋅及其混合物。

在另一方面，本發明係關於一種去除含水抗微生物組合物之不必要變色的方法，該抗微生物組合物含有選自包括鐵離子、銅離子、與其混合物之金屬離子及羥基吡啶硫酮

五、發明說明(5)

，該方法包括使該組合物與鋅離子接觸，該鋅離子之莫耳量至少等於溶解於該組合物之金屬離子的量。

在另一方面，本發明係關於一種含水抗微生物組合物，其特徵因為羥基吡啶硫酮存在所產生的抗黴菌功效及防變色性能，該組合物係選自包括水基塗料、黏合劑、生石灰及密封劑以及其混合物，該組合物包括水、羥基吡啶硫酮鹽或酸、有機鹼介質以及鋅化合物，該鋅離子存在於該組合物且其含量為塗料組合物重量之0.001%至10%。

在另一方面，本發明係關於一種經塗覆的基板，該基板包括一選自包括木材、金屬、塑膠基質及其混合的基板，以及在該基板上的塗料，該塗料包括羥基吡啶硫酮和鋅離子，其係選自包括有機酸之鋅離子、無機酸之鋅離子、氫氧化鋅、氧化鋅及其混合物。

閱讀以下本發明之詳細描述將對方面有所瞭解。

根據本發明使人驚訝的發現，對於塗料組合物塗於基質所形成的乾塗層，在塗料組合物中鋅化物(例如鋅鹽、氧化鋅及氫氧化鋅)與羥基吡啶硫酮化物(鋅羥基吡啶硫酮較佳)之混合提供有利於抗微生物(尤其是抗黴菌)功效及防護UV侵襲性能的作用。

根據本發明亦使人驚訝的發現，鋅加入於含羥基吡啶硫酮和鐵或銅離子之組合物中可降低或避免因此種組合物所造成的變色問題。不欲為任何特定的理論所束縛，有多種可能的原因可造成變色問題。例如，不想要的離子存在於自來水及塗料組合物之填料成份中，譬如鐵離子，造成不

五、發明說明(6)

可溶之鐵羥基吡啶硫酮沉澱物，其不僅使組合物變色，也消耗含鈉羥基吡啶硫酮之組合物中可使用的羥基吡啶硫酮，因此減少該組合物之抗微生物功效。

此外，天然戶外光線之紫外線輻射易造成含羥基吡啶硫酮之乾薄膜塗層變黃。頃發現，在含羥基吡啶硫酮之塗料組合物中存在氧化鋅，其重量為塗料組合物重量之0.002重量%至0.5重量%較佳，以此塗料組合物塗覆基質的結果，可增進抗微生物功效及避免不必要的塗料組合物之藍化作用或其他變色，且可避免不必要的乾薄膜黃化作用或其他變色。

本文所用術語"變色作用"係用以描述任何無法接受之灰色、藍色、黑色、紫色、綠色或非天然或所要的顏色或油漆或塗料底質配方所要之人工顏色。術語"變色作用"也用以描述將基質塗以此塗料組合物所產生乾薄膜之任何黃色或棕色變色。此種黃色或棕色變色通常係因為塗料中之羥基吡啶硫酮的光降解作用。

塗料組合物之變色可歸因於不必要的金屬離子(例如鐵或銅離子)由製備塗料組合物之原材料中進入塗料組合物。通常原材料包括自來水、用以製造塗料組合物之填料(例如碳酸鈣)以及羥基吡啶硫酮之來源，其包括鈉羥基吡啶硫酮、鋅羥基吡啶硫酮及其混合物。注意、例如鈉羥基吡啶硫酮本身之天然顏色為澄黃色。但常見鐵和/或銅污染物由自來水或用以製造塗料組合物之填料進入含水組合物，此造成組合物之變色。定量變色之程度的方法之一為

五、發明說明(7)

測量反射顏色參數，和由這些參數計算白色值。其他方法為肉眼檢查組合物之任何非白色徵狀，以與所要的顏色或白色作比較。

在水基塗料、黏合劑、生石灰及密封劑中，常見鐵或銅離子雜質達到含量250ppm或更高之明顯水平。將有效量的有機酸或無機酸之鋅鹽、氫氧化鋅或氧化鋅或其混合物加入組合物中，通常肇因於存在之鐵離子與羥基吡啶硫酮相結合的藍變色可適量的降低、消除或避色，因銅離子存在所造成之綠變色亦復如此。

上面所提及之有機酸或無機酸之鋅鹽、氫氧化鋅或氧化鋅、或其混合物，所需用於塗料組合物及基質塗以塗料組合物所形成之乾薄膜中以防變色之含量可由塗料組合物之重量的0.001%或更低改變至10%或更高(由0.001%至3%較佳，由0.02%至0.5%更佳)。

為了當於乾薄膜中使用氧化鋅時能提供短期及長期抗微生物功效的有利混合，今已發現，較佳氧化鋅之含量不應超出塗料組合物之重量的0.5重量%(由0.002%至0.2%更佳)。超過0.5%，則有氧化鋅抑制乾薄膜中鋅羥基吡啶硫酮之短期功效的風險，此係因習知之共同離子效應，其係肇因於鋅存在於這些成份之故。此共同離子效應迫使朝向未經離子化之鋅羥基吡啶硫酮達成平衡，此處鋅離子、羥基吡啶硫酮離子，以及未經離子化之鋅羥基吡啶硫酮都存在於組合物中，且只要此成份以未經離子化的形式存在，則鋅羥基吡啶硫酮之抗微生物功效即遭抑制。

五、發明說明(8)

用於本發明之方法及組合物的羥基吡啶硫酮以羥基吡啶硫酮鹽較佳，例如鈉羥基吡啶硫酮、鋅羥基吡啶硫酮、聚葡萄糖、二硫化鎂羥基吡啶硫酮等，但是若情況需要可使用羥基吡啶硫酮酸。更佳的羥基吡啶硫酮鹽為包括鈉羥基吡啶硫酮及鋅羥基吡啶硫酮，而鋅羥基吡啶硫酮則是佳。

本發明中使用的鈉羥基吡啶硫酮為習知之市售產品，其通常由2-氯吡啶-N-氧化物與NaSH和NaOH作用製成，例如美國專利第3,159,640號所揭示。

鋅羥基吡啶硫酮可由1-羥基-2-吡啶硫醇(即羥基吡啶硫酮酸)或其鋅鹽之可溶鹽(例如 $ZnSO_4$)係用以形成鋅羥基吡啶硫酮之沉澱物而製成，例如美國專利第2,809,971號所揭示。

本發明之含水組合物適用於各種的使用，比如肥皂、洗髮精、護膚藥劑、油漆、或加入或加於塑膠或編織或未編織纖維中，因此除了抗微生物成份之外，也含有需要的成份於生成的含水組合物中。

本發明之抗微生物組合物尤其適用於油漆之形式，其包括室內及室外家用油漆，工業及商業用油漆。此外，當抗微生物成份加入於乳膠型之室外油漆時，此抗微生物組合物提供必要的功效。

本發明之塗料組合物可用之於基質，比如木材、塑膠或金屬基質，且可乾燥而生成乾塗層。

經由塗覆本發明之塗料組合物於基質並使其乾燥而形成之乾薄膜顯現卓越的抑制菌類及藻類生長的性能，如將塗

五、發明說明(9)

覆以此塗料組合物之平板作戶外曝曬測試所顯示之結果。然而，可以想像的某些油漆調配物，即富含親水組份之油漆調配物，可能提供比測試之塗料較有利於黴菌及藻類生長之環境。黴菌需要潮濕之境以存活。塗膜中之親水材料保持薄膜較高之潮濕水平，此提供黴菌較佳之生長環境，也助長親水材料之加速瀝濾。這些調配物中之親水組份易於造成相當可溶之抗微生物添加劑由此調配物中瀝濾出來，此瀝濾效果因此造成犧牲長期抗微生物之保護功能而得到好的短期抗微生物保護功能。這樣的情形之下，根據本發明假設，使用鋅羥基吡啶硫酮，其為不溶於水之抗微生物添加劑，與水溶性之抗微生物添加劑混合可提供想要之短期及長期抗微生物保護性能的卓越混合於高含量親水組份之油漆調配物所成之乾塗膜之內。相當水溶性之抗微生物劑當根據本發明與鋅羥基吡啶硫酮混合則可用為乾薄膜之共殺生物劑，該相當水溶性之抗微生物包括丁基胺基甲酸碘丙炔酯("IPBC")、正鋅基異噻唑啉酮("OIT")、硫氰酸亞甲酯("MTC")、硫氰基甲基硫代苯并噻唑("TCMTB")、噻唑基苯并咪唑("TBZ")、苯并咪唑基胺基甲酸甲酯("BCM")，三唑，例如氯苯基乙基二甲基乙基三唑乙醇("Tebuconazole"，由Bayer所銷售)，經取代三嗪，例如第三丁基胺基環丙基胺基甲基硫代-s-三嗪，及二氯苯基二甲基脲("Diuron"，由Bayer所銷售)，和其混合物。這些殺生物劑要不單獨或與鋅羥基吡啶硫酮混合加入想要的油漆中，使油漆中鋅羥基吡啶硫酮對殺生物劑含量之莫耳比率

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明 (10)

為由 1:10 至 10:1。

除了抗微生物劑組份之外，如本技藝所熟知通常油漆組合物包含樹脂、顏料及各種不同選擇性添加劑，例如增稠劑、潤濕劑等。該樹脂係選自由包括乙烯基、醇酸、環氧、丙烯酸、聚胺甲酸酯和聚酯樹脂以及其混合物較佳。該樹脂之含量為油漆或油漆基底重量之大約 20% 至 80% 之間較佳。

此外，本發明之油漆組合物視需要含額外之選擇性添加物，包括除了對冷凍及電解質之安定性和發泡性質，也對黏度、濕潤性及分散性具有利影響之添加劑。製造船用油漆時，該油漆包含使油漆於航行環境下逐漸脫落之潤脹劑較佳，如此使得油漆表面新暴露的殺生物劑與航行環境之水介質接觸以更新殺生物之功效。潤脹劑實例為天然或合成黏土，例如高嶺土、微晶高嶺土(膨土)、黏土雲母(muscovite)以及亞氯酸鹽(hectonite)等。除了黏土之外，包括天然或合成聚合物，例如 POLYMERGEL 所銷售聚合物之其他潤脹劑，頃發現可使用於本發明之組合物中以提供所想要的脫落功效。潤脹劑可單獨或混合使用。選擇性添加劑之總量不超過油漆組合物總重量之 20 重量%較佳，大約 1 重量%至大約 5 重量%則更佳。

增稠劑包括纖維素 30 衍生物，例如甲基、羥基乙基、羥基丙基及羧基甲基纖維素、聚(乙烯基醇)、聚(乙烯基吡咯烷酮)、聚(乙二醇)、聚(丙烯酸)鹽及丙烯酸/丙烯醯胺鹽共聚物。

五、發明說明 (11)

適當的潤濕劑與分散劑包括聚硫酸鈉、低分子量聚(丙烯酸)鹽、聚(乙烷磺酸)鹽、聚(乙烯基膦酸)鹽、聚(順式丁烯二酸)鹽及順式丁烯二酸與乙烯共聚物之鹽，1烯烴3至18碳原子和/或苯乙烯。

爲了增加對冷凍及電解質之安定性可加入各種的單體1,2-二醇至油漆組合物，例如乙二醇、丙二烯(1,2)及丁二烯(1,2)或其聚合物，或乙基氧化化合物。例如環氧乙烷與長鏈烷醇類、胺類、醇酸酚類、聚(丙二醇)或聚(丁二醇)或其混合等之反應產物。

油漆組合物之薄膜生成的最低溫度可藉由加入溶劑以降低，例如乙二醇、丁基乙二醇、酯酸乙基乙二醇脂、醋酸乙基二甘醇酯、醋酸丁基二甘醇酯或烷基化芳族烴。適合的去沫劑有例如聚(丙烯乙二醇)和聚矽氧烷。其他選擇性的殺生物劑可額外加入本發明之油漆配方中。

本發明之油漆組合物可用作爲天然或合成材料之油漆，例如木材、紙、金屬、織物及塑膠。由其適合作爲戶外油漆，且爲絕佳的船用油漆。

本發明之含水組合物的其他重要應用爲作爲乳膠瓷磚黏合劑，除了抗微生物組份之外，通常包括例如乳膠乳液、選擇性松脂乳液、選擇性增塑劑、選擇性抗氧化劑及選擇性顏料或填料(比如碳酸鈣)。本發明之含水組合物的其他重要應用爲作爲乳膠生石灰，除了抗微生物組份之外通常包括丙烯酸乳膠、非離子界面活性劑、分散劑、選擇性增塑及選擇性顏料或填料(比如碳酸鈣)。

五、發明說明 (12)

本發明之含水抗微生物組合物可用於任何此處所述之各種應用，如液態或可展布固體之形式下的消毒劑及防腐劑，單獨或其與如水、液態碳氫化合物、乙醇、異丙醇等之惰性載體的混合物。使用習用的程序，這些含水抗微生物組合物可應用於控制各種基板上的細菌與黴菌，且於習用的程序(如噴塗、浸塗、浸潤浸漬作用等)下以抗微生物量應用於細菌或黴菌有機體或應用於基板上。

以下面實例進一步說明本發明。除非另有所示，"份數"及"%"分別為"重量份數"及"重量百分比"。

雖然本發明已經於上面以參考例對特定具體實例加以描述，但很明顯的可做許多改變，修正及變動而不違反此處所揭示之本發明的概念。因此，可包含所有如此的改變、修正及變動，且仍在所附申請專利項目之精神及範圍內。

以下的實例可說明本發明，但並不限制本發明之範圍。

比較實例 A氧化鋅用作丙烯酸乳膠屋用油漆內之抗黴菌劑的功效

為了測試氧化鋅用作乳膠屋用油漆內之抗黴菌添加劑的功效，進行以下的實驗。以下面的組合物來製造油漆：

含氧化鋅之乳膠油漆公式：

<u>成分</u>	<u>公克</u>
水	240.0
羥基乙基纖維素	6.0
Tamol 960 1	6.2
乙二醇	50.0

五、發明說明 (13)

膠體643 2	2.0
Triton® CF-103	5.0
三聚磷酸鉀	3.0
顏料研粉：	
二氧化鈦(金紅石)	500.0
矽酸鋁鎂	335.0
綠玻縷石	6.0
氧化鋅	12.0
矽酸鋁	47.0
丙二醇	68.0
稀釋劑	
水	201.0
丙烯酸乳膠乳液 60.0%固體	760.0
膠體 643	6.0
Texanol® 4	22.0
羥基乙基纖維素 2.5% 水中	80.0
氣	0.5

總重量(以公克計) 2349.7

以刷子塗覆兩層油漆於未塗底漆白色松木基板以決定是否此塗料支持塗料中之黴菌的生長。戶外風化兩個月之後，依據 ASTM D3274-82 的程序評估生長之評價為 6 (中度生長)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明 (14)

比較實例 B鋅羥基吡啶硫酮於丙烯酸乳膠屋用油漆中之功效

爲了作爲另一測試氧化鋅用作乳膠屋用油漆內之抗黴菌添加劑的功效，進行以下的實驗。以下面的組合物來製造油漆：

含鋅羥基吡啶硫酮但不含氧化鋅之乳膠油漆公式：

<u>成分</u>	<u>公克</u>
水	240.0
羥基乙基纖維素	6.0
Tamol 960 1	6.2
乙二醇	50.0
膠體 643 2	2.0
Triton® CF-103	5.0
三聚磷酸鉀	3.0
顏料研粉：	
二氧化鈦(金紅石)	500.0
矽酸鋁鎂	335.0
綠玻縷石黏土	6.0
鋅羥基吡啶硫酮 48% 分散液	24.0
矽酸鋁	47.0
丙二醇	68.0
稀釋劑	
水	201.0
丙烯酸乳膠乳液 60.0%固體	760.0

五、發明說明 (15)

膠體 643	6.0
Texanol [®] 4	22.0
羥基乙基纖維素 2.5% 水中	80.0
氨	0.5

總重量(以公克計) 2361.7

以刷子塗覆兩層油漆於未塗底漆白色松木基板以決定是否此塗料支持塗料中之黴菌的生長。戶外風化兩個月之後，依據 ASTM D3274-82 的程序評估生長之評價為 8 (低度生長)。

實例 1鋅羥基吡啶硫酮及氧化鋅於丙烯酸乳膠屋用油漆中之功效

爲了測試氧化鋅及鋅羥基吡啶硫酮之混合用作乳膠屋用油漆內之抗黴菌添加劑的功效，進行以下的實驗。以下面的組合物來製造油漆：

含鋅羥基吡啶硫酮且含氧化鋅之乳膠油漆配方：

<u>成分</u>	<u>公克</u>
水	240.0
羥基乙基纖維素	6.0
Tamol 960 1	6.2
乙二醇	50.0
膠體 643 2	2.0
Triton [®] CF-103	5.0
三聚磷酸鉀	3.0
顏料研粉：	

五、發明說明 (16)

二氧化鈦(金紅石)	500.0
矽酸鋁鎂	335.0
綠玻縷石黏土	6.0
鋅羥基吡啶硫酮 48% 分散液	18.0
氧化鋅	3.0
矽酸鋁	47.0
丙二醇	68.0
稀釋劑	
水	201.0
丙烯酸乳膠乳液 60.0%固體	760.0
膠體 643	6.0
Texanol [®] 4	22.0
羥基乙基纖維素 2.5% 水中	80.0
氨	0.5

總重量(以公克計) 2361.7

註解

- 1 陰離子分散劑，Rohm and Haas公司的產品
- 2 去沫劑，Rhone-Poulenc公司的產品
- 3 非離子界面活性劑，Union Carbide公司的產品
- 4 聚結劑，Eastman Kodak公司的產品

以刷子塗覆兩層油漆於未塗底漆白色松木基板以決定是否此塗料支持塗料中之黴菌的生長。戶外風化兩個月之後，依據 ASTM D3274-82 的程序評估生長之評價為 10(無生長)。

五、發明說明 (17)

由上面三個實例(比較實例A及B和實例1)之所有三種油漆塗覆於相同松木平板之三個不同區段使因使用不同木材所造成之影響減為最小。實例1證明鋅羥基吡啶硫酮及氧化鋅之混合可適度提供完全抑制黴菌於塗覆之木材基質的生長，其中單一的氧化鋅或鋅羥基吡啶硫酮(比較實例A及B)並不提供如此的抑制功效。

實例2

氧化鋅之功效以避免含羥基吡啶硫酮之 油漆底質因紫外光線曝曬而造成黃變色

為了測試氧化鋅之功效以避免、排除或降低含羥基吡啶硫酮之油漆因紫外線所造成的黃變色，進行以下的實驗。

含羥基吡啶硫酮及不含羥基吡啶硫酮之兩含水乳膠油漆配方(如下)的樣品用於嵌板且曝露於QUV氣候計下500個小時。於時間原點及曝露500個小時之後測量黃色指數("YI")。不含羥基吡啶硫酮之油漆曝露500個小時之後的YI差為黃色增加1.34。含0.3重量%之活性羥基吡啶硫酮的油漆則為黃色增加3.68，表示含羥基吡啶硫酮之油漆曝曬於UV下其黃色增加。

對這些油漆的每一個樣品加入0.5%之氧化鋅。不含羥基吡啶硫酮之油漆其曝露於QUV氣候計下500個小時之後的YI差為黃色增加0.37。含羥基吡啶硫酮的油漆於曝露500個小時之後則為黃色增加0.19。此結果證明當羥基吡啶硫酮的油漆曝曬於紫外線時，氧化鋅可避免此含羥基吡啶硫酮之油漆黃色生成。

五、發明說明 (18)

含及不含羥基吡啶硫酮之乳膠油漆配方：

成分	A	B
水	103.0克	103.0
羥基乙基纖維素	2.5克	2.5
Tamol 960 1	12.9	12.9
乙二醇	18.0	18.0
膠體643 2	2.0	2.0
Nuosept 95	3.0	3.0
三聚磷酸鉀	2.0	2.0
顏料研粉：		
二氧化鈦(金紅石)	200.0	200.0
矽酸鈉鉀鋁	225.0	225.0
綠玻縷石黏土	4.0	4.0
稀釋劑		
水	50.0	50.0
丙烯酸乳膠乳液 63.0%固體	260.0	260.0
膠體 643	4.0	4.0
Texanol [®] 4	12.0	12.0
羥基乙基纖維素 2.5% 水中	132.0	132.0
氨	1.0	1.0
鋅氨基吡啶硫酮48% 分散液		
總重量(以公克計)	1031.4	1037.4

對200公克的A及B兩者，加入2.00克之50%氧化鋅分散液
以比較含及不含鋅羥基吡啶硫酮之油漆的黃化整理摘要於

五、發明說明 (19)

23頁3-10行。

實例3減少氧化鋅之量以避免含羥基吡啶硫酮油漆底質因紫外光線曝曬而造成黃變色之功效

決定是否可使用較低濃度的氧化鋅以避免、排除或降低含羥基吡啶硫酮油漆因紫外線所造成黃變色。依循實例2的程序，兩種油漆製備如下：

<u>成分</u>	<u>A</u>	<u>B</u>
水	103.0克	103.0
羥基乙基纖維素	2.5克	2.5
Tamol 960 1	12.9	12.9
乙二醇	18.0	18.0
膠體643 2	2.0	2.0
Nuosept 95	3.0	3.0
三聚磷酸鉀	2.0	2.0
顏料研粉：		
二氧化鈦(金紅石)	200.0	200.0
矽酸鈉鉀鋁	225.0	225.0
綠玻縷石黏土	4.0	4.0
氧化鋅	2.0	6.0
稀釋劑		
水	50.0	50.0
丙烯酸乳膠乳液 63.0%固體	260.0	260.0
膠體 643	4.0	4.0
Texanol [®] 3	12.0	12.0
羥基乙基纖維素 2.5% 水中	132.0	132.0

五、發明說明 (20)

氨	1.0	1.0
鋅羥基吡啶硫酮48% 分散液	6.0	6.0
總重量(以公克計)	1045.4	1049.4

註解

- 1 陰離子分散劑，Rohm and Haas公司的產品
- 2 去沫劑，Rhone-Poulenc公司的產品
- 3 聚結劑，Eastman Kodak公司的產品

由這些油漆所形成之薄膜曝露於QUV氣候計下以UVA 340電燈泡之連續光線照射72小時。於其時測量YI指數，其與時間原點時的YI值之差如下：

YI

油漆樣品 A 1.35

油漆樣品 B 0.76

此實例之結果證明配方中氧化鋅少於0.2%將降低因UV曝曬所引起的黃化。多加入0.4%氧化鋅而成總共0.6重量%將降低更多因UV引至之黃化。

實例4

排除油漆基底因羥基吡啶硫酮及
鐵離子存在所造成之藍變色

氧化鋅具排除含鈉羥基吡啶硫酮之油漆基底因鐵離子存在所造成之藍色。

為測試氧化鋅之功效以排除或降低含鈉羥基吡啶硫酮之油漆因鐵離子存在所造成之藍色，進行以下的實驗。

將重150公克含鈉羥基吡啶硫酮及鐵離子之兩種含水(乳膠)油漆配方(如下列)之樣品置於塑膠杯中。將木製舌狀

五、發明說明 (21)

阻浮器浸於每一樣品中且然後乾燥以提供控制或空白對照。加入氯化鐵於每一樣品中以提供每一樣品濃度 64ppm 之鐵離子。塗覆舌狀阻浮器以提供一比較基礎。油漆本身或舌狀阻浮器上所塗覆之薄膜並無變色形成。

含鈉羥基吡啶硫酮及氧化鋅之乳膠油漆配方：	
成份	公克
水	240.00
羥基乙基纖維素	6.0
Tamol 850 ¹	14.2
乙二醇	50.0
膠體 643 ²	2.0
Triton [®] CF-10 ³	5.0
鈉羥基吡啶硫酮 40% 活性	3.0
三聚磷酸鉀	3.0
顏料研粉	
二氧化鈦(金紅石)	424.0
矽酸鋁鎂	228.0
綠坡縷石黏土	3.0
氧化鋅	50.0
矽酸鋁	100.0
丙二醇	68.0
稀釋劑	
水	84.0
丙烯酸乳膠乳液 58.0% 固體	700.0
膠體 643	6.0
Texanol ^{®4}	18.6
羥基乙基纖維素 2.5% 水中	236.4
總重量(以公克計)	2241.2

¹. 陰離子分散劑，Rohm and Haas 公司的產品

五、發明說明 (22)

2. 去沫劑，Rhone-Poulenc公司的產品
3. 非離子界面活性劑，Union Carbide公司的產品
4. 聚結劑，Eastman Kodak公司的產品

其次，作為比較，將重150公克之兩個樣品(其為各含鈉羥基吡啶硫酮而不含鐵離子之下列含水(乳膠)油漆配方)置於塑膠杯中。將木製舌狀阻浮器浸於每一樣品中且然後乾燥以提供控制或空白對照。加入氯化鐵於每一樣品中以提供每一樣品濃度64ppm之鐵離子。以肉眼觀察舌狀阻浮器之塗覆以提供一比較基礎。30分鐘之後，油漆本身或舌狀阻浮器上所塗覆之薄膜有藍灰變色形成。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

頁

五、發明說明 (23)

含鈉羥基吡啶硫酮及氧化鋅之乳膠油漆配方：	
成份	公克
水	240.00
羥基乙基纖維素	6.0
Tamol 850 ⁵	14.2
乙二醇	50.0
膠體643 ⁶	2.0
Triton [®] CF-10 ⁷	5.0
鈉羥基吡啶硫酮40%活性	3.0
三聚磷酸鉀	3.0
顏料研粉	
二氧化鈦(金紅石)	424.0
矽酸鋁鎂	228.0
綠坡縷石黏土	3.0
矽酸鋁	100.0
丙二醇	68.0
稀釋劑	
水	84.0
丙烯酸乳膠乳液 58.0% 固體	700.0
膠體 643	6.0
Texanol ^{®8}	18.6
羥基乙基纖維素 2.5% 水中	236.4
總重量(以公克計)	2191.2

⁵. 陰離子分散劑，Rohm and Haas公司的產品

⁶. 去沫劑，Rhone-Poulenc公司的產品

⁷. 非離子界面活性劑，Union Carbide公司的產品

⁸. 聚結劑，Eastman-Kodak公司的產品

五、發明說明 (24)

實例 5排除油漆因羥基吡啶硫酮及鐵離子存在所造成之藍變色

氧化鋅具排除含鋅羥基吡啶硫酮之油漆因鐵離子存在所造成之藍色。

鐵離子存在時，含鋅羥基吡啶硫酮之油漆組合物也易於變藍至變灰，但以一遠比含鈉羥基吡啶硫酮之油漆慢之速率轉變。

將48百分比之含水的鋅羥基吡啶硫酮加於含1.0%氧化鋅之白色油漆而得到含鋅羥基吡啶硫酮為3000ppm等級之樣品。然後加入氧化鐵以得到含鐵離子濃度為64ppm之樣品。放置一個月，未發現該油漆有變色。

當塗覆該組合物於生鐵及銅上，未發現變色現象。該結果令人驚訝，因預期銅將使油漆呈現綠色，且預期鐵使油漆呈現藍色。

作為比較，48百分比之含水的鋅羥基吡啶硫酮加於不含氧化鋅之白色油漆而得到含鋅羥基吡啶硫酮為3000ppm等級之樣品。然後加入氧化鐵以得到含鐵離子濃度為64ppm之樣品。放置一個月，發現該油漆轉呈藍色。

實例 6排除水基塗料因羥基吡啶硫酮及鐵離子存在所造成之變色的方法

將48百分比之含水的鋅羥基吡啶硫酮加於白色油漆而得到含鋅羥基吡啶硫酮為3000ppm等級之樣品。然後加入氯

五、發明說明 (25)

化鐵以得到含鐵離子濃度為25ppm之樣品。放置兩天，發現該油漆轉呈藍色。加入0.007百分比(70ppm)之硫化鋅於該油漆且混合五分鐘。再放置五分鐘之後，可觀察到油漆變白且不再有顯著可見的藍色。於油漆中加硫化鋅移除了因加入鋅羥基吡啶硫酮及氯化鐵而生成的藍色。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

四、中文發明摘要 (發明之名稱: 防褪色之含羥基吡啶硫酮之塗料組合物)

本發明所揭示係一種含水塗料組合物，該塗料組合物包括(a)水，(b)鹼介質，(c)羥基吡啶硫酮鹽，其含量為組合物重量之0.01%至2.0%，及(d)鋅氧化物，其係選自塗料組合物重量之0.001%至10%濃度的許多適合製造塗料之等級。本發明所揭示亦係一種含水抗微生物塗料組合物，其特徵為抗霉功效及防變色，此係歸因於羥基吡啶硫酮的存在，該組合物選自包括水基塗料、黏合劑、生石灰及密封劑以及其混合物，該組合物包括水、羥基吡啶硫酮鹽或酸、有機鹼介質、以及鋅化合物，該鋅離子存在於該組合物且其含量為塗料組合物重量之0.001%至10%。

英文發明摘要 (發明之名稱: "DISCOLORATION PREVENTION IN PYRITHIONE-CONTAINING COATING COMPOSITIONS")

Disclosed is an aqueous coating composition comprising: (a) water, (b) a base medium, (c) a pyrithione salt, in an amount of from 0.01% to 2.0% based upon the weight of the composition, and (d) zinc oxide compound selected from the many grades suitable for paint manufacture at a concentration of from 0.001% to 10% based upon the weight of the coating composition. Also disclosed is an aqueous antimicrobial coating composition, characterized by antimildew efficacy and protected against discoloration attributable to the presence of pyrithione therein, said composition being selected from the group consisting of water-based paints, adhesives, caulks and sealants, and combinations

四、中文發明摘要 (發明之名稱：)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

英文發明摘要 (發明之名稱：)

thereof, said composition comprising water, a
pyrithione salt or acid, an organic base medium and
a zinc compound, said zinc ion being present in said
composition in an amount of from 0.001% to 10% based
upon the weight of the coating composition.

六、申請專利範圍



400367

1. 一種含水塗料組合物，其特徵包括：
 - a) 水，
 - b) 鹼介質，
 - c) 羥基吡啶硫酮鹽，其濃度為組合物重量之0.01%至2.0%，及
 - d) 氧化鋅，其濃度為塗料組合物重量之0.001%至10%。
2. 如申請專利範圍第1項之塗料組合物，其中該氧化鋅之濃度為塗料組合物重量之0.001%至3%。
3. 如申請專利範圍第1項之塗料組合物，其中該氧化鋅之濃度為塗料組合物重量之0.02%至0.5%。
4. 如申請專利範圍第1項之塗料組合物，其中該氧化鋅之濃度為塗料組合物重量之0.002%至0.2%。
5. 如申請專利範圍第1項之塗料組合物，其中該鹼介質為聚乳膠。
6. 如申請專利範圍第1項之塗料組合物，其中該組合物另含其殺生物劑，其包括丁基胺基甲酸碘丙炔酯("IPBC")、正鋅基異噻唑啉酮("OIT")、硫氰酸亞甲酯("MTC")、硫氰基甲基硫代苯并噻唑("TCMTB")、噻唑基苯并咪唑("TBZ")、苯并咪唑基胺基甲酸甲酯("BCM")，三唑(諸如氯苯基乙基二甲基乙基三唑乙醇)、經取代三嗪(例如第三丁基胺基環丙基胺基甲基硫代-s-三嗪)或二氯苯基二甲基脲，或其組合。
7. 一種抑制含羥基吡啶硫酮之塗料組合物因該羥基吡啶硫

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍



400367

1. 一種含水塗料組合物，其特徵包括：
 - a) 水，
 - b) 鹼介質，
 - c) 羥基吡啶硫酮鹽，其濃度為組合物重量之0.01%至2.0%，及
 - d) 氧化鋅，其濃度為塗料組合物重量之0.001%至10%。
2. 如申請專利範圍第1項之塗料組合物，其中該氧化鋅之濃度為塗料組合物重量之0.001%至3%。
3. 如申請專利範圍第1項之塗料組合物，其中該氧化鋅之濃度為塗料組合物重量之0.02%至0.5%。
4. 如申請專利範圍第1項之塗料組合物，其中該氧化鋅之濃度為塗料組合物重量之0.002%至0.2%。
5. 如申請專利範圍第1項之塗料組合物，其中該鹼介質為聚乳膠。
6. 如申請專利範圍第1項之塗料組合物，其中該組合物另含其殺生物劑，其包括丁基胺基甲酸碘丙炔酯("IPBC")、正鋅基異噻唑啉酮("OIT")、硫氰酸亞甲酯("MTC")、硫氰基甲基硫代苯并噻唑("TCMTB")、噻唑基苯并咪唑("TBZ")、苯并咪唑基胺基甲酸甲酯("BCM")，三唑(諸如氯苯基乙基二甲基乙基三唑乙醇)、經取代三嗪(例如第三丁基胺基環丙基胺基甲基硫代-s-三嗪)或二氯苯基二甲基脲，或其組合。
7. 一種抑制含羥基吡啶硫酮之塗料組合物因該羥基吡啶硫

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

酮產生紫外線光降解作用而造成乾薄膜變色的方法，其中該塗料組合物中加入量為塗料組合物重量之0.001%至10%的鋅化合物，其包括有機酸之鋅鹽、無機酸之鋅鹽、氫氧化鋅、氧化鋅，或其組合。

8. 如申請專利範圍第7項之方法，其中該鋅化合物包括氧化鋅、氫氧化鋅、硫化鋅、氯化鋅，或其組合。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂