



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201418386 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 05 月 16 日

(21)申請案號：102121120 (22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 06 月 14 日

(51)Int. Cl. : C09D5/16 (2006.01) C09D7/12 (2006.01)
C08K9/00 (2006.01) C08K3/34 (2006.01)

(30)優先權：2012/06/19 德國 102012210294.9

(71)申請人：贏創工業股份有限公司 (德國) EVONIK INDUSTRIES AG (DE)
德國

(72)發明人：舒茲 卡沙里納 SCHULZ, KATHARINA (DE)；柴黎紐 喬里 TSCHERNJAEW,
JURI (DE)；莫茲 路迪格 MERTSCH, RUEDIGER (DE)；麥可 剛瑟 MICHAEL,
GUENTHER (DE)；梅爾 喬根 MEYER, JUERGEN (DE)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 31 頁

(54)名稱

用於減少污垢之添加物，彼之製造方法及彼於塗料中之用途

FOULING-REDUCING ADDITIVES, PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF AND USE THEREOF
IN COATINGS

(57)摘要

本發明關於一種用於減少污垢之添加劑，其含有至少 a)一種具有中值粒徑 d_{50} 為 100-500 μm 之改性或非改性的矽石、矽酸鹽或矽凝膠，b)一種具有中值粒徑 d_{50} 為 20-70 μm 之改性或非改性的矽石、矽酸鹽或矽凝膠及 c)一種具有中值粒徑 d_{50} 為 $< 20 \mu\text{m}$ 之改性或非改性的矽石、矽酸鹽或矽凝膠。根據本發明的用於減少污垢之添加劑係藉由混合製備。用於減少污垢之添加劑可使用於塗料中。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201418386 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 05 月 16 日

(21)申請案號：102121120 (22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 06 月 14 日

(51)Int. Cl. : **C09D5/16 (2006.01)** **C09D7/12 (2006.01)**
 C08K9/00 (2006.01) **C08K3/34 (2006.01)**

(30)優先權：2012/06/19 德國 102012210294.9

(71)申請人：贏創工業股份有限公司 (德國) EVONIK INDUSTRIES AG (DE)
 德國

(72)發明人：舒茲 卡沙里納 SCHULZ, KATHARINA (DE)；柴黎紐 喬里 TSCHERNJAEW,
 JURI (DE)；莫茲 路迪格 MERTSCH, RUEDIGER (DE)；麥可 剛瑟 MICHAEL,
 GUENTHER (DE)；梅爾 喬根 MEYER, JUERGEN (DE)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 31 頁

(54)名稱

用於減少污垢之添加物，彼之製造方法及彼於塗料中之用途

FOULING-REDUCING ADDITIVES, PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF AND USE THEREOF
IN COATINGS

(57)摘要

本發明關於一種用於減少污垢之添加劑，其含有至少 a)一種具有中值粒徑 d50 為 100-500 μm 之改性或非改性的矽石、矽酸鹽或矽凝膠，b)一種具有中值粒徑 d50 為 20-70 μm 之改性或非改性的矽石、矽酸鹽或矽凝膠及 c)一種具有中值粒徑 d50 為 < 20 μm 之改性或非改性的矽石、矽酸鹽或矽凝膠。根據本發明的用於減少污垢之添加劑係藉由混合製備。用於減少污垢之添加劑可使用於塗料中。

發明摘要

※申請案號：102121120

C09D 5716(2006.01)

C09D 712(2006.01)

※申請日：102年06月14日

※IPC分類：C08K 9/60(2006.01)

C08K 3/34(2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

用於減少污垢之添加物，彼之製造方法及彼於塗料中之用途

Fouling-reducing additives, process for production thereof and use thereof in coatings

【中文】

本發明關於一種用於減少污垢之添加劑，其含有至少 a) 一種具有中值粒徑 d_{50} 為 100-500 μm 之改性或非改性的矽石、矽酸鹽或矽凝膠， b) 一種具有中值粒徑 d_{50} 為 20-70 μm 之改性或非改性的矽石、矽酸鹽或矽凝膠及 c) 一種具有中值粒徑 d_{50} 為 $<20 \mu\text{m}$ 之改性或非改性的矽石、矽酸鹽或矽凝膠。

根據本發明的用於減少污垢之添加劑係藉由混合製備。

用於減少污垢之添加劑可使用於塗料中。

【英文】

The present invention relates to a fouling-reducing additive containing at least a) one modified or non-modified silica, silicate or silica gel having a median particle size d_{50} of 100-500 μm , b) one modified or non-modified silica, silicate or silica gel having a median particle size d_{50} of 20-70 μm and c) one modified or non-modified silica, silicate or silica gel having a median particle size d_{50} of $<20 \mu\text{m}$.

The fouling-reducing additive according to the invention is produced by mixing.

The fouling-reducing additive can be used in paints.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

用於減少污垢之添加物，彼之製造方法及彼於塗料中之用途

Fouling-reducing additives, process for production thereof and use thereof in coatings

【技術領域】

本發明關於用於減少污垢之添加劑，彼之製造方法及彼於塗料中之用途。

在本發明的情況下，詞句用於減少污垢之添加劑用來代替習用詞句防污添加劑，以便確立根據本發明的添加劑之作用從釋放污垢塗之層和易於清潔之塗層的意義上來說完全是基於物理作用，且不需要除生物劑或除生物活性物質。

【先前技術】

EP2281855A1 揭示防污添加劑，其根據化學作用原理而起作用，即用於減少污垢之作用機制係基於從塗層釋放（浸出）除生物劑，特別是天然除生物劑，諸如薄荷醇。

此外，WO9729157A1、EP1570980A1、JP10025427A 和 JP09053612A 中已知用於減少污垢之添加劑，其係以物理作用原理為基礎，例如構建用於產生包含空氣的表面之

塗料表面。藉由使用細顆粒或纖維，形成三元邊界層空氣-水-塗料，據說此對表面的黏著性質具有有利的作用。不利的是：在移動物體（例如船）的情況下在浸泡於水中期間，空氣只能保持在層邊界層很短的時間，所以根據此塗料不提供長期活性。

JP08268377A 描述作為一種替代方案，藉由壓縮機供應空氣，其對於某些應用不太相關。

CN101792534A 揭示具有防污活性之微-和奈米-結構化表面，其係藉由鑄製表面（模具）製造。以此方式，理想情況下可複製天然防污表面（例如鯊魚皮），其係根據物理作用原理。雖然證明人工表面的防污活性，但此技術的基礎沒被轉換為工業規模。

此外，DE102006030055A1 揭示以奈米尺度疏水性粒子為主之奈米結構塗料系統。然而，此等在機械負荷下不是很穩定，因為官能化粒子系統不能牢固地固定在黏合劑中，所以沒有提供長期活性。此外，藉由單峰奈米粒子產生表面形貌，其在本發明的情況下不適合於物理污垢減少。

無數的科學刊物描述根據分層結構化表面之物理污垢減少，因此，例如”Surface modification approaches to control marine biofouling”，Scardino，Advances in marine antifouling coatings and technology，2009年，Woodhead公司出版，第664-692頁。由此已知：關於防污活性，表面應配置不同大小等級的結構。由於各種活在海中的生

物，就減少污垢之作用的進一步意義而言，只使用一種結構不可能達成防污作用。因此，爲了抵禦微生物，相較於微生物諸如蚌類和藻類，需要使用其他結構大小。該大小等級從幾奈米改變至數百微米。

EP1591509A1 描述藉由陶瓷微空心珠產生蓮花效應表面，其又將被奈米粒子（例如氧化鋁、氫氧化鋁（aluminium oxyhydrate）、二氧化鈦、二氧化鋅）佔用且在習知蓮花效應應用（建築物壁面、建築物、屋頂）情況下具有改良之使用壽命。

同樣地，EP1283077A1 描述一種由粒子所產生的凹陷和高處之自潔表面，其中該粒子以活性不只根據物理作用的方式配有抗微生物性質，即活性成分。

US20080241408A1 描述藉由使用二種分別在 15-2000 nm 和 1-200 nm 之範圍內的尺寸之膠體粒子產生一種具有在 <500 nm 範圍內之結構的蓮花效應表面，即拒液性表面。

另外的功能性可藉由用烴類（例如烷基鏈）、矽烷類或除生物劑改性粒子而產生（EP1882722A1）。

依照天然圖案的微結構化表面，除了使用粒子，也可藉由使用以天然植物圖案（諸如水分布的種子）或動物圖案（諸如海獅）定向的纖維產生。WO2007108679A1 描述 μm 纖維之使用，其藉由靜電荷噴在濕塗料上，且因此產生海獅狀表面結構。熟習該項技術者已知此類型的應用很難以切實轉換成工業規模。

此外，結構化表面也可藉由聚合物改性產生（Development and Testing of Hierarchically Wrinkled Coatings for Marine Antifouling, Efimenko, Applied Materials & Interfaces, 第 1 冊，第 5 號，1031-1040，2009）。

【發明內容】

本發明之一目的為提供用於減少污垢之添加劑，其併入塗料中，根據無毒的物理作用原理，達成減少污垢之作用，且減少污垢之塗料甚至可以工業規模藉由習知方法製造。此外，根據具有所使用之濃度的適應和熟習該項技術者已知的最佳化參數之任何黏合劑系統，所施加之硬化塗料的減少污垢之活性應為可能。

本發明之另一目的為提供用於減少污垢之添加劑，其實質上或完全地生物可降解及/或為生物上無害的。

本發明之另一目的為提供用於減少污垢之添加劑，其確保不僅在航程期間且在船艇或其他物體與水（特別是海水）接觸或進行接觸之等待時間期間具有足夠的減少污垢之保護。

本發明之另一目的為提供用於減少污垢之添加劑，其併入所選擇之塗料中可確保更容易地清洗附著的污垢。此更容易清洗是根據下列的事實：藉由使用該等添加劑，產生微結構化表面且減少黏著點的數目。此外，塗層的流動動力學可有利地產生，其同樣會導致更容易清洗。

在本發明的意義範圍內生物降解性或生物可降解表示有機化學品生物降解的能力，即彼等被活生物體或其酵素破壞的能力。在理想情況下，此化學代謝完全進行礦化，所以有機化合物分解至無機物質，例如二氧化碳、氧氣和氮。分析上，可測定此過程，例如，藉由指定半衰期。如果完全生物降解就上述定義的含義而言是不可能的，則確定所使用的添加劑就本發明的意義而言是無害的。也就是說添加劑對其他生物體沒有毒性或有害作用。添加劑不會累積在水中或只至輕微的程度，且對環境無害的。

在本發明的意義範圍內對環境有害的表示長期會直接或間接損壞或不可逆的改變人類、動物、植物、生物群落和其棲息地且特別是土壤之物質和物質的混合物之性質。

在本發明的意義範圍內，減少污垢表示相較於不包含用於減少污垢之添加劑的相同塗料，配有用於減少污垢之添加劑的塗料減少被污垢生物體定殖（即微污垢和巨污垢）之性質。

本發明有關於一種用於減少污垢之添加劑，其含有至少

a) 一種具有中值粒徑 d_{50} 為 100-500 μm （較佳 100-300 μm ）之改性或非改性的矽石、矽酸鹽或矽凝膠，

b) 一種具有中值粒徑 d_{50} 為 20-70 μm （較佳 20-50 μm ）之改性或非改性的矽石、矽酸鹽或矽凝膠及

c) 一種具有中值粒徑 d_{50} 為 $<20 \mu\text{m}$ （較佳 10 nm-10 μm ）之改性或非改性的矽石、矽酸鹽或矽凝膠。

用於減少污垢之添加劑可無除生物或除生物活性物質。該等矽石可為沈澱及/或熱解矽石。例如，可使用根據 EP 1398301 A2、EP 1241135 A1、EP 1648824 A1、EP 0798348 A1、EP 0341383 A1 或 EP 0922671 A1 之沈澱或熱解矽石。

沈澱或熱解矽石和矽凝膠已用作塗料中的添加劑之標準（例如用於流變性控制或消光），所以可確保根據熟習該項技術者已知的方法將添加劑的容易摻入和均勻分佈於塗料中，而無需完成再調配塗層系統的配方。

三種矽石、矽酸鹽或矽凝膠 a) -c) 可以可變比彼此混合。在此情況中所使用之混合比和量可對所產生之結構具有相當影響且因而對用於減少污垢之活性具有相當影響。較佳地，矽石、矽酸鹽或矽凝膠 a) : b) : c) 的混合比（以質量為基準計）可為 3 : 2 : 1 至 0.5 : 0.5 : 1。特佳地，矽石、矽酸鹽或矽凝膠的混合比 a) : b) : c)（以質量為基準計）可為 1 : 1 : 1 ; 3 : 2 : 1 或 6 : 4 : 5。取決於所選擇之系統，規定以外的混合比也可證明是有利的。

在本發明之一較佳具體實例中，矽石、矽酸鹽或矽凝膠 a) -c) 可以改性的形式使用。改性可經由粒子之表面改性或浸漬進行。

表面改性之方法可為任何用矽烷類、聚矽氧類、脂肪酸類、碳化合物類、聚合物類等等之官能化，其導致共價鍵或者物理鍵，例如根據固體粒子和材料系統之間的凡得

瓦力。然而，在此情況下必須注意：由於此官能化，不產生就除生物作用之意義而言的抗微生物性質，而只有達成表面性質之改性（例如疏水性）。可使用的用於表面改性之矽烷類（例如）下列矽烷類，單獨或呈混合物：

有機矽烷類 $(\text{RO})_3\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$ 和 $(\text{RO})_3\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n-1})$ ，

其中 R 為相同或不同且為烷基（諸如甲基、乙基、正丙基、異丙基或丁基）及 $n=1-20$ ，

有機矽烷類 $\text{R}'_x(\text{RO})_y\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$ 和 $\text{R}'_x(\text{RO})_y\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n-1})$ ，

其中 R 為相同或不同且為烷基（諸如甲基、乙基、正丙基、異丙基或丁基），R' 為相同或不同且為烷基（諸如甲基、乙基、正丙基、異丙基、丁基或環烷基及 $n=1-20$ ； $x+y=3$ ， $x=1$ 或 2 ， $y=1$ 或 2 ，

鹵有機矽烷類 $\text{X}_3\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$ 和 $\text{X}_3\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n-1})$ ，

其中 $\text{X}=\text{Cl}$ 或 Br ； $n=1-20$ ，

鹵有機矽烷類 $\text{X}_2(\text{R}')\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$ 和 $\text{X}_2(\text{R}')\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n-1})$ ，

其中 $\text{X}=\text{Cl}$ 或 Br ，R'=烷基（諸如甲基、乙基、正丙基、異丙基、丁基或環烷基）及 $n=1-20$ ，

鹵有機矽烷類 $\text{X}(\text{R}')_2\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$ 和 $\text{X}(\text{R}')_2\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n-1})$ ，

其中 $\text{X}=\text{Cl}$ 或 Br ；R' 為相同或不同且為烷基（諸如甲基、乙基、正丙基、異丙基、丁基或環烷基）及 $n=1-20$ ，

有機矽烷類 $(\text{RO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_m\text{-R}''$ ，

其中 R 為相同或不同且為烷基（諸如甲基、乙基、正丙基、異丙基或丁基）， $m=0.1-20$ ，R''=甲基、芳基（諸如 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 或經取代之苯基）、 C_4F_9 、 $\text{OCF}_2\text{-CHF-CF}_3$ 、 C_6F_{13} 、

OCF_2CHF_2 、 $\text{S}_z-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OR})_3$ ，其中 $z=1-10$ ， SH 、 $\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ ，其中 R^1 =烷基或芳基； R^2 =H、烷基或芳基； R^3 =H、烷基、芳基、苯甲基、 $\text{C}_2\text{H}_4\text{NR}^4\text{R}^5$ ，其中 R^4 =H 或烷基和 R^5 =H 或烷基，

有機矽烷類 $(\text{R}')_x(\text{RO})_y\text{Si}(\text{CH}_2)_m-\text{R}''$ ，

其中 R 為相同或不同且為烷基（諸如甲基、乙基、正丙基、異丙基或丁基）， R' 為相同或不同且為烷基（諸如甲基、乙基、正丙基、異丙基、丁基或環烷基）， $x+y=3$ ， $x=1$ 或 2 ， $y=1$ 或 2 ； $m=0.1$ 至 20 ， R'' =甲基、芳基（諸如 C_6H_5 或經取代之苯基）、 C_4F_9 、 $\text{OCF}_2-\text{CHF}-\text{CF}_3$ 、 C_6F_{13} 、 OCF_2CHF_2 、 $\text{S}_z-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OR})_3$ ，其中 $z=1-10$ ， SH 、 $\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ ，其中 R^1 =烷基或芳基； R^2 =H、烷基或芳基； R^3 =H、烷基、芳基、苯甲基、 $\text{C}_2\text{H}_4\text{NR}^4\text{R}^5$ ，其中 R^4 =H 或烷基和 R^5 =H 或烷基，

鹵有機矽烷類 $\text{X}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_m-\text{R}^6$ ，

其中 $\text{X}=\text{Cl}$ 或 Br ， $m=0.1-20$ ， R^6 =甲基、芳基（諸如 C_6H_5 或經取代之苯基）、 C_4F_9 、 $\text{OCF}_2-\text{CHF}-\text{CF}_3$ 、 C_6F_{13} 、 $\text{O}-\text{CF}_2-\text{CHF}_2$ 、 SH 或 $\text{S}_z-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OR})_3$ ，其中 $z=1-10$ 和 R 為相同或不同且為烷基（諸如甲基、乙基、正丙基、異丙基或丁基），

鹵有機矽烷類 $\text{RX}_2\text{Si}(\text{CH}_2)_m\text{R}^6$

$\text{X}=\text{Cl}$ 或 Br ， $m=0.1-20$ ， R 為相同或不同且為烷基（諸如甲基、乙基、正丙基、異丙基或丁基）， R^6 =甲基、芳基（諸如 C_6H_5 或經取代之苯基）， C_4F_9 、 $\text{OCF}_2-\text{CHF}-\text{CF}_3$ 、 C_6F_{13} 、 $\text{O}-\text{CF}_2-\text{CHF}_2$ 、 SH 或 $\text{S}_z-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OR})_3$ ，其中 $z=1-$

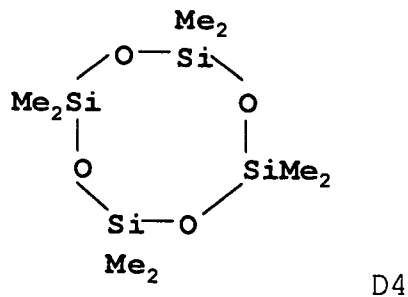
10，

鹵有機矽烷類 $R_2XSi(CH_2)_mR^6$

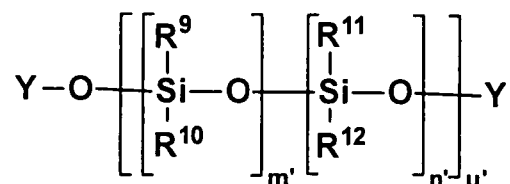
$X=Cl$ 或 Br ， $m=0.1-20$ ， R 為相同或不同且為烷基（諸如甲基、乙基、正丙基、異丙基或丁基）， $R^6=$ 甲基、芳基（諸如 C_6H_5 或經取代之苯基）、 C_4F_9 、 $OCF_2-CHF-CF_3$ 、 C_6F_{13} 、 $O-CF_2-CHF_2$ 、 SH 或 $S_z-(CH_2)_3Si(OR)_3$ ，其中 $z=1-10$ ，

矽氮烷類 $R^7R^8_2SiNHSiR^8_2R^7$ ，其中 R^7 、 R^8 為相同或不同且為烷基、乙烯基或芳基，

環狀聚矽氧烷類 D3、D4、D5 及其同系物，其中 D3、D4 和 D5 表示具有 3、4 或 5 個類型 $-O-Si(CH_3)_2$ 的單元之環狀聚矽氧烷類，例如八甲基環四矽氧烷（D4）



下列類型之聚矽氧烷類或聚矽氧油，



其中 $R^9=$ 烷基，

$R^{10}=$ 經取代或未經取代之烷基、芳基或 H

$R^{11}=$ 經取代或未經取代之烷基或芳基

R^{12} =經取代或未經取代之烷基、芳基或 H

$Y = CH_3$ 、H、 C_vH_{2v+1} ，其中 $v=1-20$ ，

$Si(CH_3)_3$ 、 $Si(CH_3)_2H$ 、 $Si(CH_3)_2OH$ 、 $Si(CH_3)_2(OCH_3)$

或 $Si(CH_3)_2(C_vH_{2v+1})$

其中

R^{10} 或 R^{11} 或 R^{12} 可為 $(CH_2)_v-NH_2$ 且

$v=1-20$ ， $m'=0、1、2、3、\dots 100\ 000$ ， $n'=0、1、2、3、\dots 100\ 000$ ， $u'=0、1、2、3、\dots 100\ 000$ 。

較佳地，作為表面改性劑，可使用下列物質：辛基三甲氧基矽烷、辛基三乙氧基矽烷、六甲基二矽氮烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、十六烷基三甲氧基矽烷、十六烷基三乙氧基矽烷、二甲基聚矽氧烷、九氟己基三甲氧基矽烷、十三氟辛基-三甲氧基矽烷或十三氟辛基三乙氧基矽烷。

特佳地，可使用六甲基二矽氮烷、辛基-三乙氧基矽烷或二甲基聚矽氧烷類。

該改性可藉由例如用聚矽氧油、聚乙二醇、多醣類、嵌段聚合物類、己內酯類、交酯和乙交酯聚合物類、聚酞類、聚酯類、羥丁酸類、聚磷睛類、聚磷酸酯類、聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯、海藻酸鹽、明膠、瓊脂或果膠浸漬而達成。改性的矽石、矽酸鹽或矽凝膠可以與純矽石、矽酸鹽或矽凝膠相似的方式併入塗料系統中，其中可產生額外功能性，其具有減少污垢之作用或其修改塗料之加工性質。在改性的矽石、矽酸鹽或矽凝膠的情況下，幾乎完全

嵌入黏合劑中可以矽石/矽酸鹽或矽凝膠表面不能自由暴露和所存在之表面功能性不能被活化的方式進行。

在本發明之一較佳具體實例中，該矽石、矽酸鹽或矽凝膠 a-c 可為非改性和改性的矽石之混合物。在此情況下，三種矽石、矽酸鹽或矽凝膠 a-c 之一、二或三者以改性的形式存在。

除了該中值直徑，所使用之矽石和矽酸鹽可具有從 10 至 45 μm (較佳 20 至 43 μm) 之細度計值，及/或從 50 至 350 g/l (較佳 50 至 300 g/l) 之夯實密度，及/或從 180 至 360 g/100 g 之吸油值及/或從 200 至 450 g/100g (較佳 320 至 400 g/100g) 之 DBP 值，及/或從 100 至 600 m^2/g (較佳 200 至 550 m^2/g ，特佳地 300 至 550 m^2/g ，非常特佳地 350 至 500 m^2/g) 之 BET，及/或從 6 至 14 ml/g (0.0042 - 414 MPa, 140°) 之總孔體積。非常特佳地，該矽石和矽酸鹽具有多個上述物化性質之組合且尤佳地，上述性質全部之組合。

取決於該濃度，藉由在用此等塗料調配物塗佈之表面上將微結構化粒子引入塗料調配物，可產生微結構化，其影響生物膜生長和巨污垢。

爲了能夠達到塗料系統之足夠增強，BET 表面積是重要的。

根據本發明的用於減少污垢之添加劑可為粉末 (較佳自由流動粉末)。此表示如 DIN 53492 中所指明使用流出漏斗測量的產物之流動性較佳具有值 1。根據本發明的用

於減少污垢之添加劑因此能夠特別好地處理和運輸。

本發明進一步關於一種製造根據本發明的用於減少污垢之添加劑的方法，其特徵在於將下列混合：一種具有粒徑為 100-500 μm （較佳 100-300 μm ）之改性或非改性的矽石、矽酸鹽或矽凝膠 a）、一種具有粒徑為 20-70 μm （較佳 20-50 μm ）之改性或非改性的矽石、矽酸鹽或矽凝膠 b）和一種具有粒徑為 <20 μm （較佳 10 nm-10 μm ）之改性或非改性的矽石、矽酸鹽或矽凝膠 c）。該等矽石、矽酸鹽或矽凝膠 a-c 可經改性。該改性可經由粒子之表面改性或浸漬進行。

混合可（例如）在捏合機、槳葉乾燥機、滾筒式混合器、立式混合器、槳混合器、Schugi 混合器、水泥混合器、Gericke 連續混合器、Eirich 混合器、及/或 silo 混合器中進行。

在混合單元中之溫度可介於 5°C 和 120°C 之間。

混合可在空氣氛圍下進行。根據本發明的用於減少污垢之添加劑可使用於塗料系統（較佳塗料）中。

包含根據本發明的用於減少污垢之添加劑的塗料系統可施加於物體的表面以保護與水（特別是海水）接觸或進行接觸之物體的表面。

本發明進一步關於一種塗料，其特徵在於其含有至少

a) 一種具有中值粒徑 d_{50} 為 100-500 μm （較佳 100-300 μm ）之改性或非改性的矽石、矽酸鹽或矽凝膠，

b) 一種具有中值粒徑 d_{50} 為 20-70 μm （較佳 20-50

μm) 之改性或非改性的矽石、矽酸鹽或矽凝膠及

c) 一種具有中值粒徑 d_{50} 為 $<20 \mu\text{m}$ (較佳 $10 \text{ nm}-10 \mu\text{m}$) 之改性或非改性的矽石、矽酸鹽或矽凝膠。

根據本發明的塗料可無除生物劑或除生物活性物質。

該改性或非改性的矽石、矽酸鹽或矽凝膠 a) -c) 可以任何所要的順序分散在成品塗料調配物中。

本發明進一步關於一種塗料，其特徵在於其含有根據本發明的用於減少污垢之添加劑。

根據本發明的塗料以塗料為基準計可含有 1-40 重量% (較佳 10-20 重量%) 用於減少污垢之添加劑。

用於減少污垢之添加劑可用中等剪切力分散在成品塗料調配物中和該塗料然後可使用習知方法施加作為最後塗層。為此目的可使用滾筒和噴霧器。除了所使用之粒子、混合比、粒子濃度和塗料調配物的選擇之外，施加技術在此也可對所得結構具有影響。

進一步還發現：可藉由利用與水接觸時發生水解進行改性的矽石/矽酸鹽或矽凝膠表面之活化和因此所存在的表面活性基團之活化。為此目的，矽石、矽酸鹽或矽凝膠可被改性的或浸漬，例如先用水溶性聚合物，和然後藉由該等方法併入塗料系統。當與水接觸時（即在所欲使用期間），由於發生水擴散進入塗料網絡中，所以水溶性聚合物會被溶解。所使用之水溶性聚合物可為生物可降解和對環境沒有害的。由於聚合物脫離粒子表面，同時，位於粒子上的塗料被分離，藉此暴露粒子表面。顆粒仍保持被塗

料基質充份包圍，以此方式，矽石、矽酸鹽或矽凝膠不暴露於塗料系統，且不能從塗料基質離開。藉由此機制，可能以靶標方式將功能性分布在塗料中，且所以當在疏水性塗料系統中使用純矽石/矽酸鹽或矽凝膠粒子，例如親水性斑點可在疏水性基質中產生。這些交替表面又將呈現特別好的減少污垢之性質。此外，藉由此機制，改性的矽石/矽酸鹽或矽凝膠粒子之功能性在併入塗料基質之後可能以靶標方式暴露於表面。

相較於沒有添加結構化元素之參考系統，以此方式製造之塗料在抵抗試驗生物 *Ps. Atlantica* 之實驗室生物實驗和現場實驗中皆呈現減少污垢之作用。使用所述添加劑所產生之另一優點為：增加機械強度，以及調節流變性的可能性。使用根據本發明的用於減少污垢之添加劑，可以塗覆暴露於生物污垢風險中的所有物體。這些特別是遊艇、商用船、淹沒在水中的建築物 and 設施，諸如，例如，登陸台、碼頭岸壁、石油鑽井平台等等、航道標誌，其他浮標或測量探針。

測量方法

矽石、矽酸鹽或矽凝膠之物化性質的分析

DBP 值的測定：

測量多孔性粒子之吸收能力的 DBP 吸收（DBP 值）係根據 DIN 標準 53601 測量如下：

將 12.50 g 的具有 0-10%水分含量之粉狀或珠型支撐

材料（隨意地，藉由在乾燥櫥中於 105℃ 下乾燥調整水分含量）放進 Brabender 吸收計“E”之捏合機室（商品編號 279061）（無弄濕轉矩感測器的輸出過濾器）。在顆粒的情況下，使用從 3.15 至 1 mm 之篩分粒級（來自 Retsch 之不銹鋼篩）（藉由以塑膠刮勻溫和地擠壓顆粒通過具有 3.15 mm 孔寬度的篩）。使用固定合（捏合機槳葉之旋轉速率 125 rpm），在室溫下經由“Dosimat Brabender T 90/50”以 4 ml/min 之速率將酞酸二丁酯滴加至混合物。僅使用低功率需求且依照參考數位顯示器進行添加。測定朝向終點時，混合物變成糊狀，此以功率需求陡然提高指示。於 600 數值之顯示（0.6 Nm 之扭矩）時，藉由電接觸關閉捏和機及 DBP 計量二者。以可讀取 DBP 消耗（毫升）之方式將用於 DBP 進料的同步馬達連接至數位計數器。DBP 吸收以不帶小數位之單位[g/（100g）]報導且係根據下列公式計算：

$$DBP = \frac{V * D * 100}{E} * \frac{g}{100g} + K$$

其中 DBP=DBP 吸收（以 g/（100g）計）

V=所消耗之 DBP（以 ml 計）

D=DBP 之密度（以 g/ml 計）（於 20℃ 下為 1.047 g/ml）

E=矽石之起始重量（以 g 計）

K=根據水分校正表之校正值（以 g/（100g）計）

該 DBP 吸收係針對無水乾燥支撐材料界定。當使用

濕支撐材料（特別是沈澱矽石或矽凝膠）時，對於計算 DBP 吸收，應考慮校正值 K。此值可根據以下校正表測定，例如 5.8% 之支撐材料的水含量表示 DBP 吸收增加 33 g / (100 g)。根據以下“水分的測定或乾燥失重”所述的方法測定支撐材料的水分。

表：酞酸二丁酯吸收 - 無水 - 之水分校正表

% 水分	.% 水分				
	.0	.2	.4	.6	.8
0	0	2	4	5	7
1	9	10	12	13	15
2	16	18	19	20	22
3	23	24	26	27	28
4	28	29	29	30	31
5	31	32	32	33	33
6	34	34	35	35	36
7	36	37	38	38	39
8	39	40	40	41	41
9	42	43	43	44	44
10	45	45	46	46	47

吸油值的測定

如 DIN EN ISO 787-5 所指明使用亞麻仁油測定吸油值。

水分或乾燥失重的測定

如 ISO 787-2 中所指明在 105°C 下乾燥 2 時之後測量支撐材料之水分或乾燥失重 (TV)。此乾燥失重主要由水分組成。

步驟

將 10 g 粉末珠型或粒狀材料稱入 (精確至 0.1 mg 的準確度) 具有磨砂玻璃蓋之乾稱量瓶 (直徑 3 cm, 高 3 cm) 中 (初始重量 E)。在乾燥櫥中蓋子打開於 105±2°C 下將樣品乾燥 2 小時。然後密封稱量瓶並在使用矽膠作為乾燥介質的乾燥櫥中冷卻至室溫。在精密天平上稱重 (精確至 0.1 mg) 稱量瓶/玻璃燒杯, 以測定最終重量 A。從下式測定含水量水分 (TV), 以百分率計:

$$TV = (1 - A/E) * 100,$$

其中 A=最終重量, 以 g 計和 E=初始重量, 以 g 計。

中值粒徑 d_{50}

藉由雷射繞射原理利用雷射繞射計 (Horiba, LA-920) 測定根據本發明的產物系統之粒子分布。為了測定粉末之粒徑, 藉由將粉末拌入水中製備具有約 1 重量 %SiO₂ 之重量份的分散液。

分散之後直接地, 使用雷射繞射計 (Horiba LA-920) 利用分散液之次樣品上測定粒徑分布。為了測量, 需要選擇 1.09 之相對折射率。所有測量都在室溫下進行。藉由儀器自動計算粒徑分布以及相關因素諸如 (例如) 中值粒徑 d_{50} 並以圖顯示。應注意操作說明書中的指

示。

BET 表面積的測定

如 ISO 5794-1/Annex D 中所指明，使用如 DIN-ISO 9277 中所指明之多點測定，使用 TRISTAR 3000 (Micromeritics) 儀器測定粉末矽石、具有近似球形粒子之矽石或粒狀矽石的氮比表面積（以下稱為 BET 表面積）。

夯實密度的測定

如 DIN EN ISO 787-11 中所指明測定夯實密度。

總孔體積的測定

利用壓汞式孔隙儀法測定總孔體積。該方法係如 DIN 66133 中所指明根據 Hg 侵入（於表面張力 480 mN/m 和 140° 之接觸角），其中使用來自 Micromeritics 的 Autopore IV 9500 儀器。

在測量之前，對矽石進行壓力處理。為此目的，使用手動液壓機（訂單編號 15011，來自 Specac Ltd., River House, 97 Cray Avenue, Orpington, Kent BR5 4HE, U.K.）。在此情況下，將 250 mg 矽石稱入具內徑為 13mm 的（打粒鑄模（pellet die））（來自 Specac Ltd.）中，並根據顯示器使其負載 1 噸。該負載維持 5s 且隨意地進一步控制。然後將樣品膨脹並在循環空氣乾燥櫥中於 $105 \pm 2^\circ\text{C}$ 乾燥 4h。

將矽石稱入（精確至 0.001g）10 型透度計中，且為了測量的良好再現性以“所用的材積（stem volume

used) ” (也就是說，填充穿透計所消耗的 Hg 體積百分比) 為 20% 至 40% 之方式選擇稱重量。然後慢慢地將穿透計抽真空至 50 μm Hg，在此壓力下維持 5min。根據操作說明書，使用軟體 IV 1.05 版操作 Autopore 儀器。以穿透計的空白測量校正各次測量。測量範圍為 0.0042-414MPa。

細度計值的測定

如 DIN EN 21524 中所指明測定細度計值。

流動性的測定

使用不同排放直徑的玻璃排放容器評估流動性。使用標記 1-7 進行評等：

容器編號	排放寬度 [mm]	粉末排放仍流暢之評估
1	2.5	非常良好
2	5	↑
3	8	
4	12	
5	18	
6	24	
7		不足(不能通過6號)

報告粉末剛好從中流出而不出現停止的測量容器。

以下實例用於說明本發明，但是不將本發明限制於實例。

【實施方式】

實例 1：具有改性的矽石之塗料

在各情況下按照表 1 中之初始重量將待改性的矽石 (Sipernat[®] 22、Sipernat[®] 50、Sipernat[®] 50S) 進料至混合器 (Somakon 實驗室混合器) 中並開始混合操作 (250 rpm, 25°C)。從水溶液 (40%重量濃度) 慢慢滴加 (3 分鐘) 利用於改性之聚合物 (來自 Aldrich 之聚乙二醇 10 000)。再 15 分鐘後, 終止混合操作。粒子保持流動性。然後, 進行乾燥步驟 (乾燥櫥, 80°C, 24h)。最後, 將該粒子用有機溶劑 (乙醇) 洗滌, 過濾和再乾燥 (真空乾燥櫥, 80 毫巴, 50°C, 24h)。

表 1 列出用於包含聚乙二醇 10 000 的矽石類型之個別改性的初始重量。Sipernat[®] 22、Sipernat[®] 50 和 Sipernat[®] 50S 為來自 Evonik Industries 之矽石。

表 1:

編號	矽石類型	量[g]	聚乙二醇 10 000 [g]	中值粒徑 D ₅₀ [μm]
1	Sipernat [®] 22	15	5	110
2	Sipernat [®] 50	15	5	40
3	Sipernat [®] 50S	15	5	16

表 1 中所列之改性的矽石類型 1-3 中, 根據本發明的減少污垢之添加劑係藉由使用滾筒式混合器將 6:4:5 重量比之改性的矽石 1-3 (改性的 Sipernat[®] 22:改性的 Sipernat[®] 50:改性的 Sipernat[®] 50S) 在 25°C 下混合 30 min 而製得。

其後, 根據表 2 (塗料之組成) 製造塗料。首先, 利

用溶解器（Dispermat，直徑：80mm，2000 rpm，30 min）製造第一組分。

表 2：

物質	重量%
第一組分	
SILIKOPON® EF(Evonik Industries)	24.7
光穩定劑 Tinuvin 292(Ciba Speciality)	0.8
TEGO® Airex 955 除氣劑 (Evonik Industries)	0.4
二氧化鈦 Kronos 2315 白色顏料(Kronos)	19.9
滑石粉 AT 特級填料(挪威滑石)	1.5
乙酸丁酯	3.9
Aerosil® R972(Evonik Industries)	0.8
SILIKOPON® EF(Evonik Industries)	24.4
第 2 組分(添加劑 + 硬化劑)	
用於減少污垢之添加劑	11.4
DYNASYLAN® AMEO (Evonik Industries)	12.2

在第二步驟中，分散硬化劑（DYNASYLAN® AMEO）和用於減少污垢之添加劑（Dispermat，直徑：40 mm，1000 rpm，10 min）。使用噴槍（Sata Jet 90 pistol，入口壓力 3 巴，2 次噴塗操作，噴嘴直徑 1.4 mm）將塗料塗於待塗佈之基板。作為試驗表面，使用粗糙化 PVC 板（20x20cm，用於現場實驗；7.5x2.5cm，用於實驗室實驗）。8h 之後，根據本發明的塗料硬化並準備使用。

在現場實驗中取樣在動態條件下在北海（Hooksiel）中進行（樣品轉盤，8 h 旋轉，8 h 休息，約 5 節）。然後

按照稱重進行評估，即測定質量之不同和比較表面污垢。相較於沒有根據本發明的用於減少污垢之添加劑的參考塗料，根據本發明的包含減少污垢之添加劑的塗料系統減少大於 30% 之污垢質量。

實例 2：具有 3 種矽石的混合物之塗料

由表 3 中所述之矽石類型的量製造根據本發明的用於減少污垢之添加劑。在滾筒式混合器中於 25°C 下進行混合 30 min。

表 3：矽石混合物的初始重量

矽石類型	份 (重量份)	中值粒徑 d_{50} (μm)
Sipernat [®] 22	6	110
Sipernat [®] 50	4	40
Sipernat [®] 50S	5	16

然後如實例 1 中製造塗料。

現場實驗的結果：

如實例 1 一樣進行現場實驗。相較於沒有根據本發明的用於減少污垢之添加劑的參考塗料，根據本發明的包含用於減少污垢之添加劑的塗料系統減少大於 40% 之污垢質量。

實驗室實驗的結果：

關於減少污垢之活性的分析，進行實驗室實驗。在特別為此目的開發之實驗結構中，以實驗室規模試驗所製造

之調配物的活性。作為試驗微生物，使用海洋細菌 *Ps. Atlantica* 與海洋培養基（pH=7.8；人造海水（例如 Carl Roth 供應的海洋肉湯）。將根據本發明的塗料暴露於試驗介質（有試驗微生物之人造海水）經 24h 以定殖。然後藉由使用 FilmTracer™ 活/死®生物膜活力套件測定微生物計數或活死染色以進行相較於沒有用於減少污垢之添加劑的參考系統之根據本發明的塗料之表面污垢的分析。發現：相較於沒有用於減少污垢之添加劑的塗料（污垢 100%），使用含有根據本發明的用於減少污垢之添加劑的塗料系統（污垢 57%），微生物污垢減少 >40%。

形貌：

使用輪廓儀（Hommelwerke, Turbo Rauheit V6.14）測定所製造之根據本發明的塗料表面之表面形貌。表 4 顯示測定根據本發明的塗料系統相較於只含二種矽石（5 重量% Sipernat® 22 + 5 重量% Sipernat® 50）之混合物的塗料、含有一種矽石（5 重量% Sipernat® 22）的塗料、以及沒有添加劑的塗料之粗糙度輪廓高度 Rt、Rz 和平均粗糙度 Ra 的粗糙度參數。

表 4：

	沒有添加劑之塗料	具有一種矽石之塗料	具有二種矽石之塗料	根據本發明的塗料系統
Rt [µm]	2.8	50.15	36.19	214.1
Rz [µm]	1.8	31.22	24.69	149.4
Ra [µm]	0.4	3.83	3.3	21.3

實例 3：含有矽石之塗料（比較塗料）

如實例 1 中所述，製造塗料，其中使用 Sipernat[®] 820A（ $d_{50}=7.5 \mu\text{m}$ ）作為添加劑。Sipernat[®] 820A 為 Evonik Industries 之 Al 矽酸鹽。

實驗室實驗的結果：

如實例 2 中所述進行實驗室實驗。觀察到：使用含有添加劑（Sipernat[®] 820A）的塗料系統（污垢 158%），相較於沒有用於減少污垢之添加劑的塗料（污垢 100%），微生物生長增加 >50%。使用一種矽石不適合作為用於減少污垢之添加劑。

申請專利範圍

1. 一種用於減少污垢之添加劑，其含有至少
 - a) 一種具有中值粒徑 d_{50} 為 100-500 μm 之改性或非改性的矽石、矽酸鹽或矽凝膠，
 - b) 一種具有中值粒徑 d_{50} 為 20-70 μm 之改性或非改性的矽石、矽酸鹽或矽凝膠及
 - c) 一種具有中值粒徑 d_{50} 為 <20 μm 之改性或非改性的矽石、矽酸鹽或矽凝膠。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之用於減少污垢之添加劑，其中矽石、矽酸鹽或矽凝膠的混合比（以質量為基準計）為 a) : b) : c) 3 : 2 : 1 至 0.5 : 0.5 : 1。
3. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之用於減少污垢之添加劑，其中 a) 、 b) 和 c) 為沈澱或熱解矽石。
4. 根據申請專利範圍第 3 項之用於減少污垢之添加劑，其中至少一種沈澱或熱解矽石係經表面改性。
5. 根據申請專利範圍第 4 項之用於減少污垢之添加劑，其中該表面改性的沈澱或熱解矽石係用矽烷表面改性。
6. 根據申請專利範圍第 3 項之用於減少污垢之添加劑，其中至少一種沈澱或熱解矽石係經浸漬。
7. 根據申請專利範圍第 6 項之用於減少污垢之添加劑，其中該經浸漬之沈澱或熱解矽石係用聚乙二醇浸漬。
8. 一種製備根據申請專利範圍第 1 項之用於減少污垢之添加劑之方法，其特徵在於將下列混合：

一種具有粒徑為 100-500 μm 之改性或非改性的矽石、矽酸鹽或矽凝膠 a) ，

一種具有粒徑為 20-70 μm 之改性或非改性的矽石、矽酸鹽或矽凝膠 b) 和

一種具有粒徑為 <20 μm 之改性或非改性的矽石、矽酸鹽或矽凝膠 c) 。

9. 一種根據申請專利範圍第 1-7 項之用於減少污垢之添加劑於塗料系統中之用途。

10. 根據申請專利範圍第 9 項之用於減少污垢之添加劑之用途，其中該塗料系統為塗料。

11. 一種塗料，其特徵在於其含有至少

a) 一種具有中值粒徑 d_{50} 為 100-500 μm 之改性或非改性的矽石、矽酸鹽或矽凝膠，

b) 一種具有中值粒徑 d_{50} 為 20-70 μm 之改性或非改性的矽石、矽酸鹽或矽凝膠及

c) 一種具有中值粒徑 d_{50} 為 <20 μm 之改性或非改性的矽石、矽酸鹽或矽凝膠。

12. 一種塗料，其特徵在於其含有根據申請專利範圍第 1-7 項中任一項之用於減少污垢之添加劑。

13. 根據申請專利範圍第 12 項之塗料，其中該混合物含有 2-30 重量%的減少污垢之添加劑。