



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101993623 A

(43) 申请公布日 2011.03.30

(21) 申请号 201010247365.6

(22) 申请日 2010.08.05

(30) 优先权数据

102009028255.6 2009.08.05 DE

(71) 申请人 赢创德固赛有限公司

地址 德国埃森

(72) 发明人 K·舒尔茨 R·默奇 J·迈尔

G·米夏埃多 M·罗施尼亚

T·舒尔茨 J·切尔尼亚耶夫

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 于辉

(51) Int. Cl.

*C09D 5/16* (2006.01)

*C09C 1/28* (2006.01)

*C09C 3/08* (2006.01)

*C09C 3/10* (2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 21 页 附图 1 页

(54) 发明名称

用于在涉水应用中防止污垢（生物膜的生长）的微结构多功能无机涂层添加剂

(57) 摘要

本发明涉及用于在涉水应用中防止污垢（生物膜的生长）的微结构多功能无机涂层添加剂，涉及它们的生产方法，涉及含有本发明防污体系的涂层体系，涉及涂层体系的生产方法，并涉及本发明的防污添加剂和涂层体系用于防止和水接触的物体表面的水下污垢的用途。

1. 防污添加剂,其包括:

- 至少一种无机和 / 或有机多孔载体,
- 至少一种引入多孔载体中的防污活性成分,

其特征在于,产品体系最外原子层的 XPS 分析显示,产品体系的最外表面的至少一部分由载体材料形成。

2. 根据权利要求 1 的防污添加剂,其特征在于产品体系的最外原子层的至少 10%,优选至少 20%,由载体材料形成。

3. 根据权利要求 1 或 2 的防污添加剂,其特征在于载体材料是非晶二氧化硅,优选为沉淀的二氧化硅、硅胶、气相二氧化硅、基于气相二氧化硅制备的二氧化硅、硅酸盐、或它们的混杂形式。

4. 根据权利要求 3 的防污添加剂,其特征在于非晶二氧化硅的平均粒度  $d_{50}$  为 4 到 70  $\mu\text{m}$ ,优选为 4 到 50  $\mu\text{m}$ ,更优选为 4 到 20  $\mu\text{m}$ ,非常优选为 4 到 15  $\mu\text{m}$ ,特别优选为 5 到 13  $\mu\text{m}$ ,非常特别优选为 6 到 12  $\mu\text{m}$ ,或者其特征在于它是粒化的二氧化硅, $d_{50}$  优选为 20 到 180  $\mu\text{m}$ ,更优选为 50 到 150  $\mu\text{m}$ ,非常优选为 70 到 130  $\mu\text{m}$ 。

5. 根据权利要求 3 的防污添加剂,其特征在于非晶二氧化硅含有 Aeroperls, Aeroperls 的平均粒度  $d_{50}$  为 4 到 70  $\mu\text{m}$ ,优选为 5 到 50,更优选为 6 到 40  $\mu\text{m}$ 。

6. 根据权利要求 3 到 5 的防污添加剂,其特征在于非晶二氧化硅的细度值为 18 到 45  $\mu\text{m}$ ,优选为 20 到 43  $\mu\text{m}$ ,和 / 或夯实密度为 50 到 350g/l,优选为 50 到 300g/l,和 / 或吸油值为 180 到 360g/100g,和 / 或 DBP 数为 200 到 450g/100g,优选为 320 到 400g/100g,和 / 或 BET 为 100 到 600 $\text{m}^2/\text{g}$ ,优选为 200 到 550 $\text{m}^2/\text{g}$ ,更优选为 300 到 550 $\text{m}^2/\text{g}$ ,非常优选为 350 到 500 $\text{m}^2/\text{g}$ ,和 / 或总孔隙体积为 6 到 14ml/g (0.0042-414MPa, 140° )。

7. 根据权利要求 1 到 6 任意一项的防污添加剂,其特征在于除了活性成分外,它含有至少一种其他物质,该其他物质在产品体系中存在的总量的至少一部分引入载体材料的孔隙中。

8. 根据权利要求 7 的防污添加剂,其特征在于保护物质含有可溶于水和 / 或可被水溶胀和 / 或可生物降解的聚合物,所述聚合物优选选自下列组中:多糖、嵌段共聚物、己内酯、丙交酯和乙交酯聚合物、聚酞、聚酯、羟丁酸、聚磷腈和聚磷酯。

9. 根据权利要求 7 或 8 之一的防污添加剂,其特征在于保护体系和活性成分的重量比在 10 : 1 到 1 : 10 的范围内。

10. 根据上述权利要求任意一项的防污添加剂,其特征在于基于多孔载体的 DBP 吸收,多孔载体的活性成分负载为至少 10 重量%。

11. 根据权利要求 7 到 10 任意一项的防污添加剂,其特征在于基于多孔载体的 DBP 吸收,多孔载体的保护体系负载为至少 10 重量%。

12. 根据上述权利要求任意一项的防污添加剂,其特征在于活性成分是可生物降解的活性成分,优选选自二次植物活性成分,或优选选自天然油、维生素、海藻提取物、植物提取物、金属盐、萜烯、禾草碱、吡咯、吡唑、苯酚和类固醇。

13. 根据上述权利要求任意一项的防污添加剂,其特征在于使用 DIN53492 的流动漏斗测量的自由流动性在 1 到 4 的范围内,优选为 1 到 3,更优选为 1 到 2,非常优选为 1。

14. 根据权利要求 1 到 13 任意一项的防污添加剂的生产方法,其特征在于至少一种多

孔的,优选无机固体和至少一种活性成分接触,使得活性成分被吸入固体的孔隙中。

15. 根据权利要求 14 的方法,其特征适合于合适的洗涤操作和 / 或抑制步骤保证颗粒的外表面上没有活性成分。

16. 根据权利要求 14 或 15 之一的方法,其特征适合于将活性成分引入多孔载体中,以及产生保护体系。

17. 根据权利要求 16 的方法,其特征适合于它包括下列步骤:

- a) 将至少一种载体材料引入固体混合单元中,
- d) 将至少一种活性成分加入固体混合单元中,
- e) 用活性成分浸渍载体。

18. 根据权利要求 17 的方法,其特征适合于它还包括下列步骤的至少一个:

- b) 排空固体混合单元
- f) 抑制附着于载体材料上的外颗粒表面的活性成分,和 / 或洗涤和 / 或干燥。

19. 根据权利要求 17 或 18 的方法,其特征适合于它包括下列其他步骤中的一个或多个:

- c) 用至少一种保护物质预浸渍载体材料直到达到最大 50 重量%的 DBP 吸收值,
- g) 加入至少一种保护物质,
- h) 用至少一种保护物质浸渍载体,
- i) 洗涤和 / 或干燥,
- j) 反应性地抑制附着于载体材料的外颗粒表面的活性成分,和 / 或洗涤和 / 或干燥。

20. 根据权利要求 18 或 19 的方法,其特征适合于重复进行 b) 到 e) 阶段和 / 或 g) 到 h) 阶段,在各种情况下,在重复步骤 d) 和 e) 和 / 或 g) 和 h) 时可以使用相同或不同的活性成分和 / 或保护物质。

21. 根据权利要求 17 到 20 任意一项的方法,其特征适合于将载体材料和活性成分引入固体混合单元前将它们混合。

22. 根据权利要求 19 到 21 任意一项的方法,其特征适合于调节在步骤 g) 中加入的保护物质的量,使得在产品体系的生产中加入的活性成分和保护物质的总量为载体材料的 DBP 吸收值的 50%到 100 重量%。

23. 根据权利要求 19 到 22 任意一项的方法,其特征适合于调节在步骤 g) 中加入的保护物质的量,使得在产品体系的生产中加入的活性成分和保护物质的总量大于载体材料的总孔隙体积,且过量的保护物质通过加入载体材料和 / 或载有活性成分的载体材料而吸收。

24. 涂层体系,优选为表面涂层材料体系,其包括至少一种根据权利要求 1 到 13 任意一项的防污添加剂,防污添加剂的分数优选为 5 到 15 重量%。

25. 根据权利要求 24 的涂层体系,其特征适合于它是腐蚀涂层体系或具有不可溶的基质的涂层体系,或是防粘涂层或微结构的表面涂层。

26. 物体表面的保护方法,该物体和水接触,特别是和海水接触,其特征适合于将根据权利要求 24 或 25 之一的涂层体系涂布于物体表面。

27. 根据权利要求 1 到 13 任意一项的防污添加剂或根据权利要求 24 或 25 之一的涂层体系用于保护物体表面免受生物污垢的用途,所述物体表面和水接触,特别是和海水接触。

## 用于在涉水应用中防止污垢（生物膜的生长）的微结构多功能无机涂层添加剂

[0001] 本发明涉及新的防污添加剂,涉及它们的生产方法,涉及含有本发明防污体系的涂层体系,涉及涂层体系的生产方法,和涉及本发明的防污添加剂和涂层体系用于防止和水接触的物体表面的水下污垢的用途。

[0002] 长久以来,船体、水上交通标志、海上平台和部署在淡水或海水中的所有其它物体的有机水下污垢不仅仅导致费用增加,而且还意味着相当大的破坏。众所周知,该生物污垢经常在起初由细菌生物膜组成,该膜不久长满大型污垢,例如藻类、藤壶和贝类。未加保护的船身在几个月内被污垢完全覆盖,这可以将它们的摩擦阻力增大最高 25%。由此产生的经济成本巨大。在年度基础上考虑以世界商业舰队为代表的巨量交通,生物污垢导致合计数十亿美元的额外燃料成本。因此,人们采用多种不同策略以防止该污垢或者至少将它大大减少。这些策略基本可分成三种:物理方法、化学方法、和生物方法。物理方法中包括一个小类,该小类是复杂的电防护方法以防止污垢。也可特别提到通过根据例如鲨鱼皮图案进行纹理化而改进表面(WO 2008/025538A1),或通过氟聚合物、通过硅酮化合物、或通过使用改性的疏水二氧化硅使表面功能化(WO 97/29157)。生物方法在当前的时间点相对昂贵,该方法使用酶和细菌防护污垢生物。数十年来最有功效的方法是化学方法,即使用不特定的广谱毒素,将它们加入水下区域的涂层。最有名的防污活性成分是有机锡化合物三丁基锡(TBT)。TBT 从前被认为是针对污垢具有最高的活性的化合物。然而,已发现它积聚在海洋生物境中并沉积,且由于其不特定的广谱作用,它对海洋植物和动物具有相当大的影响。它引起的环境损害,和在例如商业上开发的牡蛎层(oyster bed)内的巨大经济损失,在 2003 年导致国际海事组织(IMO)通过决议对含 TBT 涂层的禁令。类似于 TBT,也存在铜基涂层以聚合物基体的形式用于水下主体。这经常和促进防污效果的添加剂组合完成。为此,它们也称为“助剂 杀生物剂(booster biocides)”。铜的作用比 TBT 的毒性低,因此为了获得可比拟的防污结果,需要明显更高的活性成分浓度。TBT 对海洋动物区的有害副作用的检测引起了环境上更相容的替代品的开发。其中,有机杀生物剂部分的最重要的代表包括 Irgarol® 1051、Sea-Nine™ 211 或者吡啶硫酮锌。尽管它们改进了相容性,但这些物质也对生态体系具有副作用,且有时候不可完全生物降解。

[0003] 因此,环境友好的,可生物降解的,防污活性成分的开发是目前的研究焦点。除无数化学添加剂之外,也在对作为天然防污活性成分的红藻和褐藻的杀生物效果进行研究,但这些未在商业上开发。

[0004] 因此,本发明的目的在于提供新的用于涂层体系的防污添加剂,用于保护和水接触,尤其是和海水接触的物品,但又没有上面现有技术添加剂的缺点,或者即便有程度也有所降低。

[0005] 本发明的一个具体目的在于提供防污添加剂,其可大量或完全生物降解和/或在生物学上不会招致反对。

[0006] 另一个具体目的在于提供防污添加剂,其保证对航行或停泊期间的船舶,或其他和水接触,尤其是和海水接触的物体的足够防污保护。

[0007] 本发明的目的也在于提供本发明的防污添加剂的生产方法。

[0008] 最后,本发明的目的在于提供涂层体系,用于保护和水接触,尤其是和海水接触的物体,其没有上面现有技术添加剂的缺点,或者即便有程度也有所降低。

[0009] 从下列说明书的整体内容、实施例和权利要求,未明确指出的其他目的也将变得明显。

[0010] 发明人意外发现,包括至少一种无机和 / 或有机多孔载体和至少一种防污活性成分的防污添加剂出色地适合于实现所述目的,所述防污活性成分引入多孔载体,使得产品体系最外表面的一大部分由载体材料形成。借助于它们的构造,本发明的防污添加剂的优势在于它们在机械上非常稳定。此外,通过控制载体的多孔结构以及通过选择活性成分,可以调节活性成分在相对长时间内的扩散受控的释放。

[0011] 在一个特别优选的实施方案中,本发明添加剂的优势在于可以以突出的效果将它们引入表面涂层材料体系。事实上,发明人发现,当选择的载体材料作为表面涂层材料制剂的助剂并为此目的而优化时,例如非晶  $\text{SiO}_2$  的消光剂,可以特别好地将本发明添加剂引入表面涂层材料。在不限于特定理论的前提下,发明人的观点是,由于活性成分大量或仅存在于载体的孔隙中,以及添加剂外表面的一大部分连续由载体材料形成的事实,本发明中的引入特点在于仿佛载体中不存在活性成分。这可通过基本仅存在表面涂层材料和载体材料之间的相互作用来解释。此外,使用载体负载的二氧化硅颗粒的副作用是粘合剂消耗降低,因为孔隙已被活性物质填充。

[0012] 此外,发明人发现,除活性成分外,载体材料的孔隙中也引入保护物质,从而更有效地控制活性成分的释放,可以更进一步提高本发明防污添加剂的长期活性。

[0013] 本发明的涂层体系的重大优势在于可以保证运动艇领域至少 1 年和商业船舶至少 5 年的活性,在航行和停泊期间都可以保证最佳的防污保护。

[0014] 本发明的防污添加剂的另一个特征在于它们代表所述目的的通用、易于使用、节约成本、环境友好和可生物降解的实现方式。因此,本发明的防污添加剂可以生产涂层体系,其和基于在环境上危险的杀生物剂和金属化合物的已知的防污体系相比,实现至少相同的作用效果,此外还环境友好且至少部分可生物降解。

[0015] 因此,本说明书提供防污添加剂,其包括至少一种无机和 / 或有机多孔载体和至少一种引入多孔载体的活性成分,其特征在于,产品体系最外原子层的 XPS 分析显示,产品体系的最外表面的至少一部分由载体材料形成。

[0016] 本说明书还提供防污添加剂,其特征在于除活性物质和载体材料外,它们包括至少一种其他物质(包裹物质),该其他物质在产品体系中存在的总量的至少一部分引入载体材料的孔隙。

[0017] 本发明同样提供本发明添加剂的生产方法,其特征在于至少一种多孔的,优选为无机物的固体和至少一种防污活性成分接触,使得活性成分被吸入固体的孔隙。

[0018] 本发明还提供包括本发明添加剂的涂层体系,更特别地用于和水接触,尤其是和海水接触的物体。

[0019] 本发明还提供保护和水接触,尤其是和海水接触的物体的表面的方法,其特征在于将本发明的涂层体系涂布于物体表面。

[0020] 最后,本发明提供本发明防污添加剂或本发明涂层体系的用途,其用于和水接触,

尤其是和海水接触的物体的表面的防污保护。

#### 附图说明

[0021] 图 1 :X 射线光电子能谱 XPS/ESCA 的原理。

[0022] 图 2 :三氟乙酸的 XPS/ESCA 能谱。

[0023] 图 3 :通过本发明方法生产的载有 20 重量% 2-Mi 的 Sipernat<sup>®</sup> 50 的 XPS 视野光谱。

[0024] 下面将详细描述本发明的主题。

[0025] 出于本发明目的的防污添加剂指包括多孔的,不溶于水的载体材料和至少一种活性成分的吸收剂,该载体材料优选为无机载体。

[0026] 术语防污活性成分和活性成分在本发明的上下文中按同义使用。出于本发明的目的,该术语指活性杀生物物质和 / 或活性防污物质,即能够延迟、停止或防止由动物,包括微生物和植物在和水接触,尤其是和海水接触的物体上引起的不希望有的表面拓殖的化合物。

[0027] 出于本发明的目的,生物降解性或可生物降解指有机化学品生物降解的能力,换言之,被生命形式或它们的酶分解的能力。理想地,该化学新陈代谢完全进行,直到发生矿化,从而有机化合物可被分解成无机物,比如二氧化碳、氧气和氨气。在分析术语中,该操作可通过例如统计半衰期而检测。

[0028] 如果在上述定义的意义上的完全生物降解是不可能的,则保证用于本发明目的的活性成分在生物上不会招致反对。换言之,活性化合物对污垢有机体具有选择作用,对其他有机体几乎没有或者没有毒性或危险影响。活性成分在水中几乎没有或者没有积聚,且几乎没有或者没有环境危害性。

[0029] 出于本发明的目的,在环境危害性指的是能够直接或间接对人、动物、植物、它们的栖息地和生存空间、以及特别对土壤引起长期不可逆转的变化或危害的化合物和组合物。

[0030] 本发明的防污添加剂的一个特征在于,由于使用微结构颗粒作为载体体系,活性成分必须先通过扩散从载体材料的孔隙溶出。因此,用本发明的防污添加剂处理的物体暴露于水后,获得活性成分的缓慢持久的释放。释放的活性成分有效地防止用本发明的防污添加剂处理的物体表面上海洋有机体的拓殖。活性成分的释放速度和发生释放的时间期间可通过载体颗粒的粒度和 / 或多孔结构的特定选择而控制。活性成分的均匀释放,特别是在涂层和环境之间的界面,同样是可能的。

[0031] 在本发明的一个具体的优选实施方案中,活性成分仅存在于载体颗粒的空隙中。活性成分的释放直到和水接触后才发生。换言之,释放机制通过水溶性控制。这样可以防止在本发明防污添加剂的生产、运输和处理过程中对人、动物和植物的不希望有的危害。相反地,颗粒保护活性成分免于过早分解和失活。

[0032] 在本发明的另一个具体的优选实施方案中,除载体材料和至少一种活性成分外,本发明的防污添加剂包括更有效地防止不希望有的活性成分提取的包裹物质,从而更有效地防止不希望有的对人、动物和植物的危害。该包裹物质将孔隙密封,从而活性成分和水的接触仅在保护物质溶解或者活性成分扩散经过保护物质后才可能。因此,包裹物质更有效

地防止活性成分的过早分解和失活。

[0033] 不管本发明防污添加剂是否具有保护物质,防污添加剂均具有产品体系的最外表面的至少一部分由载体材料形成的特征。根据最外原子层的 XPS 测量,本发明添加剂的外表面的优选至少 10%,更优选至少 15%,非常优选至少 20%由载体材料形成,或者不由活性成分和 / 或保护物质形成。

[0034] 此外,对于特定应用,本发明产品体系的外表面没有活性成分是有利的,从而这些活性成分部分不过早开始的不希望有的反应,且不对人、动物或植物产生任何不希望有的有害影响。在本发明的一个特别的实施方案中,根据最外原子层的 XPS 测量,本发明产品体系的外表面上没有活性成分,或者外表面的不超过 10%,优选不超过 5%,更优选不超过 1%被活性成分覆盖。

[0035] 关于用于本发明的目的的载体材料,原则上可以使用任何不可溶于水的多孔固体。优选使用多孔无机固体,更特别优选使用多孔  $\text{SiO}_2$ ,更优选非晶  $\text{SiO}_2$ ,非常优选沉淀二氧化硅、气相二氧化硅、根据气相二氧化硅制备的二氧化硅、二氧化硅凝胶、硅酸盐或它们的混杂形式。尤其优选根据 EP 1398301A2 或 EP 1241135A1 或 EP 1648824A1 或 EP 0798348A1 或 EP0341383A1 或 EP 0922671A1 的沉淀二氧化硅。在此明确将所述申请的主题引入本说明书。

[0036] 同样可以特别优选使用热解金属氧化物或过渡金属氧化物的喷雾干燥的颗粒。非常特别优选 Evonik Degussa 以 **AEROPERL**<sup>®</sup> 的商标出售的产品,尤其优选 **AEROPERL**<sup>®</sup> 300/30。EP0725037 描述了从气相二氧化硅制备这样的 **AEROPERL**<sup>®</sup> 产品,在此明确将其内容引入本发明的描述中。

[0037] 非晶二氧化硅,优选沉淀或气相二氧化硅和二氧化硅凝胶已用在标准基底上作为涂层材料中的添加剂(例如用于流变控制或消光),因此,独立于使用的活性成分,可以保证防污载体复合物在涂布材料中的易于引入和均匀分布。使用这些载体材料提供重大优势,特别因为这些载体材料已用作涂层体系,尤其是表面涂层材料中的添加剂,因此可引入涂层体系,优选为表面涂层制剂,无需涂层体系的配方更改。此外,对于最终用户,使用新开发的产品不带来任何额外成本。

[0038] 最后,非晶  $\text{SiO}_2$  的多孔载体材料的优势在于它们环境友好且在生物上不会招致反对的,即它们对人、动物和植物无害。例如,沉淀二氧化硅用作动物营养部分中的维生素的载体材料。

[0039] 值得注意的是,在本发明的上下文中,特别优选的无机载体材料,尤其是非晶二氧化硅的平均粒度  $d_{50}$  为 4 到 70  $\mu\text{m}$ ,优选为 4 到 50  $\mu\text{m}$ ,更优选为 4 到 20  $\mu\text{m}$ ,非常优选为 4 到 15  $\mu\text{m}$ ,特别优选为 5 到 13  $\mu\text{m}$ ,非常特别优选为 6 到 12  $\mu\text{m}$ 。如上面已经罗列的,趋向于小的这些载体材料具有多种优势,比如由于例如孔隙长度良好以及在防污涂层组合物中现成的分散能力,吸收率高和释放性良好。

[0040] 关于防污涂层的表面纹理,即排斥污垢有机体的涂层的生产,已发现至少一些防污添加剂具有平均直径相对大的载体材料会是有利的。在该情况下,特别是在二氧化硅载体材料的情况下,根据本发明使用的载体材料的平均粒度  $d_{50}$  优选为 20 到 180  $\mu\text{m}$ ,更优选为 50 到 150  $\mu\text{m}$ ,非常优选为 70 到 130  $\mu\text{m}$ 。

[0041] 在 Aeroperls 作为载体材料的情况下,平均粒度  $d_{50}$  优选 4 到 70  $\mu\text{m}$ , 特别优选 5

到 50  $\mu\text{m}$ , 尤其优选 6 到 40  $\mu\text{m}$ 。

[0042] 由上可知, 显然, 本发明不仅包括仅含平均直径小的载体材料的防污添加剂的涂层体系, 也包括仅含平均直径很大的防污添加剂的涂层体系。然而, 也包括同时含有两种防污添加剂的涂层体系。特别优选含有两种防污添加剂的涂层体系, 其他特别优选的涂层体系仅含特征在于平均直径小的载体材料的防污添加剂。

[0043] 除了平均直径外, 根据本发明使用的载体材料, 更特别地, 非晶二氧化硅, 的细度值为 18 到 45  $\mu\text{m}$ , 优选为 20 到 43  $\mu\text{m}$  (就相对小的平均直径而言), 和 / 或夯实密度为 50 到 350g/l, 优选为 50 到 300g/l, 和 / 或吸油值 (oil number) 为 180 到 360g/100g, 和 / 或 DBP 数为 200 到 450g/100g, 优选为 320 到 400g/100g, 和 / 或 BET 为 100 到 600 $\text{m}^2/\text{g}$ , 优选为 200 到 550 $\text{m}^2/\text{g}$ , 更优选为 300 到 550 $\text{m}^2/\text{g}$ , 非常优选为 350 到 500 $\text{m}^2/\text{g}$ , 和 / 或总孔隙体积为 6 到 14ml/g (0.0042-414MPa, 140°)。非常特别优选组合了多种上述物理化学性质的载体材料, 特别优选它们组合了所有上述性质。

[0044] 因此, 平均粒度尤其保证了从颗粒核心到其表面的孔隙长度不太长或太短。这尤其影响活性成分和保护物质的吸收率和解吸率。此外, 在该尺寸范围内, 保证了表面涂层制剂内有效的处理和分散。

[0045] 取决于浓度的不同, 如上所述, 载体材料的平均直径, 和表面涂层体系, 细度值 (DIN EN 21524) 在 18  $\mu\text{m}$  到超过 100  $\mu\text{m}$  的范围内。这意味着, 通过将微结构颗粒引入涂层制剂, 可以在涂有这些涂层制剂的表面上产生影响生物膜生长的微结构。

[0046] 所述范围内的吸油值和 / 或 DBP 保证可将足量的活性成分和 / 或保护物质吸入颗粒。由于颗粒的孔隙吸收活性成分, 颗粒的孔隙中必然存在相应的体积。这通过总孔隙体积表示, 借助于水银孔隙率测定法测量。最后, BET 表面积对于在表面涂层体系中实现充分的增强是重要的。

[0047] 可以使用的活性成分为经批准用于淡水和海水部分的所有杀生物和 / 或防污活性物质。特别优选可生物降解的物质或对环境几乎没有或者没有危险的物质, 非常特别优选可生物降解和对环境几乎没有或者没有危险的物质。非常特别优选在环境上没有危险的物质, 更特别优选它们是天然油、植物提取物和它们的合成类似物。

[0048] 可以使用的活性物质包括下列活性抗微生物成分:

[0049] 有机酸 (山梨酸、丙酸、乙酸、乳酸、柠檬酸、苹果酸、苯甲酸) 和它们的盐,

[0050] PHB 酯和它们的盐、亚硫酸钠和相应的盐、乳链菌肽、游霉素、甲酸、六亚甲基四胺、四硼酸钠、溶菌酶、醇、有机卤素化合物、对羟基苯甲酸 (甲基、乙基、丙基、丁基、异丁基和丙基对羟基苯甲酸酯)、异噻唑酮 (苯异噻唑酮、甲基异噻唑酮、辛基异噻唑酮)、苯酚、水杨酸盐、腈、香料、调料、和其他具有抗微生物活性的活性植物或合成成分、以及金属盐, 比如氧化锌、硫氧吡啶锌和藻酸锌。

[0051] 对于对环境几乎没有或者没有危险的可生物降解的活性成分, 可以更特别地使用下列物质:

[0052] 植物活性成分, 例如薄荷醇、薄荷油、香叶醇、柠檬烯、香茅醇、橙花醇、法尼醇、茶树油、肉桂酸、柠檬草油、辣椒素、丹宁酸、鳗草酸 (大叶藻酸)、意大利永久花 (类黄酮); 黄堇 (protoberin 生物碱); 竹黄 (茛菪碱); 吗哪 (Fraxinus omus) (伞花内酯); 竹柏 (桃枯酚和 nortiterpene 双内酯); 旋复花异囊菊 (heterotheca inuloides) (倍半萜苷); 天竺



葵(精油);假蒟(苯丙素);葱属(提取物);非洲圆柏(双萜);*Achillea conferta*(类黄酮、黄酮、倍半萜烯内酯);北美木兰(木酚素、新木脂素);桉叶(*Eucalyptus euglobal*)(蓝桉醛);假蜜环菌(蜜环菌酸);*Dracena mannii*(螺甾皂苷);树胡椒(色烯、异戊烯化苯甲酸)鼠李科 spp.(环肽生物碱);智利醉鱼草(毛蕊花糖苷);翁柱(植物抗毒素橙酮);*Salvia albocaerulea*(双萜);*Gomphrena martiana*和*Gomphrena boliviana*(提取物);*Paepalanthus* spp.(vioxanthin);意大利永久花(*Helichrysum stoechas*)和*Helichrysum crispum*(提取物);珍珠蓍草(反式松香芹醇氢过氧化物);腰果楠(生物碱);菊科(提取物);*Arctotis auriculate*(提取物);野地迷迭香(提取物);*Felicia erigeroides*(提取物);萱草(植物甾醇、脂肪酸酯);*Psoralea juncea*(plicatin B);*Pluchea symphytifolia*(咖啡酯);*Tovomitopsis psychotrifolia*(维生素E衍生物);青葙(三萜式皂甙和类黄酮);印楝(三萜烯化合物、马赫檬素(mahmoodin)、protolimonoid、naheedn);桑科(香豆素);小连翘(间苯三酚衍生物);*Podospora appendiculate*(appenolides A、B和C,呋喃酮);艾草(*Artemisia princeps* var. *orientalis*)、茵陈蒿、*Artemisia mexicana*和猪毛蒿(提取物);碾碎麦芽(麦芽浆提取物)、吊瓜树(提取物);红桑(提取物);海藻、海草和柠檬草(精油;阔叶丰花草、*Borreria setidens*、白花蛇舌草、裸茎耳草(*Hedyotis nudicaulis*)、*Morinda elliptica*、羊角藤、金午时花、和*Vitex ovata*(作为提取物);风铃木、*Achyrocline* spp.、极叉开拉瑞阿、波旁月季(*rosa borboniana*)、石榴、巴西番石榴、*Lithrea temifolia*(作为提取物);*Lepechinia caulescens*、北美独行菜和小白菊(各为提取物);黄蓝状菌(提取物);野胡萝卜(提取物);*Flabellia petiolata*、管状绿藻、扇形海仙人掌(*halimeda tuna*)、长珊瑚藻(*corallina elongata*)、*Lithophyllum lichenoides*、*Phyllophora crispa*、*Cystoseira* spp.、羽枝藻(*halopteris* spp.)、松藻(*Codium* spp.)、法囊藻(*valonia utricularis*)、波喜荡草(*posidonia oceanica*)、诺氏大叶藻和丝粉藻(*cymodocea nodosa*)(提取物);*Centaurea orientalis*、柿(*diospyros khaki*)、*Sida hermaphrodita*、连翘、*Scutellaria polydon*、马来蒲桃和阎浮树(*eugenia jambolana*)(提取物);贝母(*Fritillaria* L. spp.)(鄂贝乙素、甾体生物碱);吊瓜树、草胡椒、黑杨、大叶钻天杨和美洲黑杨(提取物);茶树(*Melaleuca alternifolia*)(精油);树舌扁灵芝(*Elfvigia applanata*)(柑桔黄素);无花果、柚子籽、大蒜、蒜素、泥煤、羊角拗、*Secamone afzeli*、粗糙帽果(*Mitracarpus scaberi*)、榼藤子(*Entada abyssinica*)、*Terminalia spinosa*、牛筋果(*Harrisonia abyssinica*)、*Ximinea caffra*、印楝、*Spilanthes mauritiana*、*Terminalia spinosa*(提取物)蓝细菌(ambigols A和B、Tjipanazol);咖啡(提取物);*Sporochneus pedunculatus*、*Dalbergia melanozylon*、美洲苦甜藤、东部黑核桃、山月桂、天竺葵、盐肤木果和美国山胡椒(提取物);独脚金(*striga densiflora*)、*Striga orobanchioides*、*Striga lutea*、洋乳香树、*villosus*盖裂果(*mitracarpus villosus*)、红木树、土密树、草豆蔻、高良姜、茵陈蒿、决明、细茎石斛、淫羊藿、光果甘草、紫草(*lithosperum erythrorhizon*)、日本厚朴、*Morus bonbycis*、*Natopterygii incisium*、何首乌、梅、掌叶大黄、蓖麻、苦参、日本獐牙菜、黑胡椒、迷迭香、红辣椒、*Isopyrum thalictroides*、大牛角瓜、菊花、止泻木(*Holarrhena antidysenterica*)、*Lunularia crusiata*、毛地钱、*Exormothea tuberifera*、和地钱(提取物);旋果蚊草子、灰蓝柳、松萝(*usnea filipendula*)、林鹿蕊(水杨酸的化合物);短舌

匹菊、西班牙野马郁兰、和树舌扁灵芝（提取物）；花白蜡树（伞花内酯、七叶苷、七叶亭、白蜡树苷、和白蜡树内酯）；Zizyphus nummularia、Longo Vital、天竺葵、草海桐、夏威夷九节（*psychotria hawaiiensis*）、*Pipturus albidis*、石栗、*Solanum niger*、卡瓦胡椒、棋盘脚、猴面包、马达加斯加哈伦加那、蓝花楹、*Erythroxylum catauba*、三叶鬼针草、浮萍、眼子菜、豆瓣菜、*Apium nodiflorum*、紫红蘑菇、鳞柄白鹅膏菌、豹斑毒鹅膏菌、马勃、番石榴、阳桃、大蕉、番木瓜、鸡蛋果、兰撒果和多脉木奶果（提取物）；辣根、*celandine grass*、鬼针草和薯蓣（提取物）；*Abuta grandifolia*、*Cyperus articulatus*、里白鼠麦草、盾叶鬼臼、无花果树、垂叶榕、囊叶榕、菩提树、山麻杆、土密树、柠檬桉、*Hymenocardia acida*、*Maprounea africana*、*Monachora arbuscula*、火海绵（*tedania ignis*）、*Arenosclera* spp.、*Amphimedon viridis*、*Polymastia janeirensis*、*Aplysina fulva*、*Pseudaxinella lunaecharta*、*Nelumbium speciosum* 和 *Mycale arenosa*（提取物）；康乃馨（丁子香酚乙酸酯和异丁子香酚）；*Chrysanthemum boreale*（倍半萜苷内酯）；蓝桉、石榴、*Bocconia arborea*、*Syzygium brazzavillense*、*Syzygium guineense*、红花、银杏、石香薷、鼠尾草、和肉桂（提取物）；血红白叶藤（生物碱、*cryptolepins*）；白屈菜（生物碱、小檗碱、黄连碱）；穗花牡荆（提取物）；*Cladonia substellata*（地衣酸）；鞣花酸、煤绒菌、小孢筒菌（提取物）；*Mundulea monantha*、*Tephrosia linearis*（类黄酮）；树牵牛（提取物）；多香果（精油）；*Ratibida latipalearis*、*Teloxys graveolens*、车桑子、大萼金丝桃、*Hyptis albida*、栉穗香苦草（*hyptis pectinata*）、香苦草和轮生山香（*hyptis verticillata*）（提取物）；*Asteriscus graveolens*（甜没药醇氢过氧化物（*bisabolone hydroperoxides*））；攀援鱼藤、赤桦木、五甲科族（提取物）；长春花、澳大利亚的茶树油、薄荷油、鼠尾草油、麝香草酚、丁子香酚和扁柏（提取物）；腰果（苯酚脂类）；树粉孢菌（提取物）；阿拉伯金合欢和鸭皂树（多酚、丹宁酸）；毛诃梨勒和菲律宾野桐（提取物）；*Plectranthus grandidentatus*（*abientane* 二萜化合物）；石榴和洋金花（提取物）；茶叶列姬龙舌兰（*agave lecheguilla*）、飞扬草、*Baccharis glutinosa* 和矮橡树（*larrea tridentata*）（提取物）；白茶和大飞扬草（茶黄素、*polyphenone 60*）；南洋马蹄花、丝兰（*Yucca shidigera*）、泥胡菜、黄鹌菜、欧夏枯草、宝盖草、桧、齿缘苦蕒、鼠曲草、白屈菜、笑靥花、猪牙花、云南红豆杉、灵芝、葶苈、*Youngia capillaris*、问荆、澳大利亚薰衣草、黑种子草、*Catuaba casca*、桉树脑、那透树（*Damiana*）、曲尾藓、桉 树油、姜、和葡萄核（提取物）；印度楝籽、树皮和叶提取物；印度楝树油；新西兰麦卢卡（*manuka*）提取物；烟草提取物；橄榄叶提取物； $\alpha$ -蒎烯和希腊字母 B-蒎烯提取物；大黄根提取物；野丁香提取物；茶树油（萜品烯-4-醇、 $\alpha$ -松油烯、 $\gamma$ -松油烯、 $\alpha$ -萜品醇、萜品油烯）；百里香（提取物）和维生素 E（提取物）。

[0053] 同样可以使用尤其来自藻、海绵、珊瑚和贝类的防污活性提取物，例如萜烯、禾草碱（*Graminen*）、吡咯、吡唑、苯酚、酰胺和类固醇，以及它们的衍生物。

[0054] 本发明的产品体系可包括一种或多种活性成分。在该情况下，活性成分也可以以多孔载体内的均匀混合物的形式存在。此外，也可以在多孔载体内将活性成分设置成层的形式，在该情况下，多孔载体可具有两层、三层或更多层，这些层的性质和活性成分的组成可以不同。

[0055] 在本发明的一个特别优选的实施方案中，除活性成分外，本发明的防污添加剂包括一种或多种包裹物质，其形成活性成分的保护体系。出于本发明的目的的保护体系指防

止活性成分分解和 / 或过早反应和 / 或能够无意中从载体材料露出的包裹物质 / 两种或多种包裹物质的组合。选择术语“保护体系”是为了表明本发明不使用常规涂层,其中载体颗粒被包裹物质完全包裹,以获得活性成分的受控释放。作为替代,将体系设计成保证保护体系的高机械稳定性。由于本发明的防污添加剂外表面的一大部分由载体材料形成,和保护体系大部分或完全存在于孔隙中的事实,本发明添加剂相对于例如核壳复合颗粒具有显著优势。对于后者颗粒,孔隙给予完全的活性成分填充,然后在完全填充的颗粒周围产生包裹物质的保护性壳。如果该壳被例如机械事件整体或部分破坏,则活性成分可无障碍释放。用活性成分浸渍载体材料后,本发明的保护体系大量引入载体材料的孔隙,在每种情况下优选为基于活性成分用量的至少 30 重量%,更优选为 50 重量%,非常优选为 70 重量%的程度。在该实施方案中,特别优选在颗粒表面上没有活性成分。因此,优选地,本发明添加剂的特征在于,在孔隙中形成设置为较接近载体材料核心的活性成分层和设置为朝向载体材料外表面的保护层的事实。因此,活性成分得到保护,免受环境影响。

[0056] 保护体系大量或完全引入载体材料的孔隙指的是本发明的防污添加剂 是外面干燥的粉末,优选为自由流动的粉末。这指的是使用 DIN 53492 的流动漏斗测量的产品的自由流动性的值优选为 1。因此,本发明添加剂的处理和运输效果特别好。

[0057] 关于保护体系的作用方式,可以假定例如保护性化合物将已部分具有活性成分的多孔载体的孔隙密封。该孔隙的密封部分溶解或部分破坏后,活性成分可以释放。活性成分的保护体系优选设计为保护体系溶于水,从而使活性成分释放。然而,也优选本发明添加剂具有基质形式的保护体系,由此活性成分能够扩散和 / 或水能够到达活性成分。

[0058] 活性成分的延时释放可通过例如载体材料(例如孔径分布,和 / 或活性成分)的选择而控制。备选的选择是生产具有例如不同包裹物质的不同的防污添加剂,或生产各自具有相同的包裹物质但包裹物质的量或厚度不同的防污添加剂,并将它们混合,使得通过包装材料的扩散时间或不同颗粒的包装材料溶解速率不同。活性成分-载体组合根据多种需求情况选择。相应的考虑包括使用的地理区域的问题(气候、环保要求)、维护间隔、停工时间、移动速度、和处理标准。因此,活性成分和包裹物质的选择根据下列标准进行:必需时间期间内的有效性、法定许可限制、所需释放时间、表面涂层体系的溶剂。技术人员能够借助于简单试验进行相应的优化。

[0059] 特别合适的包裹物质是可溶于水的、可被水溶胀或可生物降解的聚合物,选自下列种类:多糖、嵌段共聚物、己内酯、丙交酯和乙交酯聚合物、聚醚、聚酯、羟丁酸、聚磷腈、聚磷酯,比如聚乙二醇、聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯、藻酸盐、白明胶、琼脂、果胶、和壳聚糖。

[0060] 已证明如果保护体系和活性成分的重量比在 10 : 1 到 1 : 10 的范围内是有利的。理想比值取决于活性成分和载体材料以及保护物质的化学性质和物理化学性质,可借助于简单的系列实验为每个组合材料测定。较高的载体材料负载可能意味着不再能将足够的保护物质引入孔隙。过低的负载在经济上是不合理的。保护体系和活性成分的重量比特别优选在 10 : 1 到 1 : 10 的范围内,非常优选在 5 : 1 到 1 : 5 的范围内,更特别优选在 2 : 1 到 1 : 3 的范围内。

[0061] 除重量比外,根据材料的组合,遵守 DBP 吸收和活性成分吸收量之间的限定比例可能是有利的。在不限于特定理论的情况下,发明人认为 DBP、被吸收的活性成分、和保护物质在载体材料的孔隙以及相似尺寸的穿透孔隙中常具有相似的空间占有率。因此,该比

例提供关于孔隙中仍存在多少空间能被保护物质所用的信息,因此能够保证可将足量的活性成分以及保护物质引入孔隙。因此,基于多孔载体的 DBP 吸收,已证明多孔载体的活性成分负载为至少 10%到 90 重量%,优选为 10%到 80 重量%,更优选为 20%到 70 重量%,非常优选为 30%到 60 重量%是有利的。在一个特殊的实施方案中,基于多孔载体的 DBP 吸收,多孔载体的活性成分负载为 1%到 9 重量%。

[0062] 已经说明,大量的保护物质存在于载体材料的孔隙内,而不吸收在载体材料的表面上是本发明二氧化硅的重要特征。这样可以防止保护体系被损害(例如被磨损)和失活。为了同样的理由,已证明相对于载体材料的 DBP 吸收指定保护物质的吸收量是有利的。基于多孔载体的 DBP 吸收,已证明多孔载体的保护物质负载为至少 10%到 90 重量%,优选为 10%到 80 重量%,更优选为 20%到 70 重量%,非常优选为 20%到 50 重量%是特别有利的。如果负载过低,则根据载体材料的多孔结构,保护体系的效果可能变差。保护体系的量过高会对目标失活具有负面结果和/或在经济上无效,因为目标在于调节活性成分的最大量和保护物质的最小量。

[0063] 本发明防污添加剂可通过使至少一种多孔的,优选为无机物的固体和至少一种活性杀生物和/或防污活性成分接触,使得活性成分被吸入固体的孔隙而生产。

[0064] 就液体活性成分而言,活性成分可被直接吸入载体材料。为此目的,可将载体材料放入合适的混合器,活性成分可通过计量、滴液、喷雾等加入。技术人员已知相应技术。

[0065] 就非液体活性成分而言,可将它们分散在分散介质或溶于溶剂。然后通过例如浸入载体材料,或喷射溶液或分散体,使载体材料和溶液或分散体接触,因此活性成分连同溶剂或分散介质被吸入载体的孔隙。然后通过例如蒸发除去溶剂或分散介质。

[0066] 在本发明方法的一个方案中,活性成分本身实际上在载体材料内生产。这可通过将一种或多种活性成分前驱体吸入载体材料,然后通过化学反应或物理暴露产生活性成分而完成。物理暴露可以是例如在高温下热处理(焙烧)。

[0067] 载体内的活性成分的化学合成的一个实例是载体载有海藻酸钠,然后负载 ZnCl 溶液,由此在载体的空隙内形成海藻酸锌作为活性物质。

[0068] 将非液体活性成分吸入载体材料的另一方式是熔化活性成分,使得载体材料吸收熔化的活性成分。然而,这种方式仅对可以在不分解的情况下熔化的活性成分有效。

[0069] 已经提出,本发明防污添加剂特别优选在其外表面上不具有任何活性成分。外表面指的是不由载体颗粒内部的孔隙或其他腔体形成的表面。这可通过用可以溶解活性成分的溶剂洗涤负载的颗粒而实现。洗涤操作必须控制为足够快,基本上仅附着于颗粒表面的活性成分被洗掉,而已被吸入孔隙的活性成分则不被洗掉。由于活性成分从孔隙释放受到扩散控制,即受到缓慢过程的控制,在快速洗涤中仅一点活性成分从孔隙浸出。或者,也可抑制附着于载体颗粒表面的活性成分。这可通过例如和合适反应剂的化学反应完成。

[0070] 在本发明的一个具体实施方案中,本发明的防污添加剂具有保护体系。本发明的这些添加剂可通过下列方法生产:使活性成分和多孔载体接触,活性成分吸收后,通过和至少一种包裹物质接触而产生保护体系。

[0071] 在本发明的一个特别优选的方案中,本发明方法包括下列步骤:

[0072] a) 将至少一种载体材料引入固体混合单元

[0073] b) 可选地排空固体混合单元

[0074] d) 可选地将至少一种活性成分加入固体混合单元

[0075] e) 用活性成分浸渍载体

[0076] f) 可选地抑制附着于载体材料的外颗粒表面的活性成分,和/或洗涤和/或干燥。

[0077] 如果另外产生保护体系,则也可包括一个或多个下列步骤:

[0078] c) 可选地用至少一种保护物质预浸渍载体材料直到达到 50 重量%的最大吸收值(相当于 DBP 数)

[0079] g) 加入至少一种保护物质

[0080] h) 用至少一种保护物质浸渍载体

[0081] i) 可选地洗涤和/或干燥

[0082] j) 可选地反应性地抑制附着于载体材料的外颗粒表面的活性成分,和/或洗涤和/或干燥。

[0083] 可用于步骤 a) 的固体混合单元的实例包括下列混合单元:捏和机、桨式干燥器、翻转混合器、立式混合器、浆式混合器、Schugi 混合器、水泥混合器、Gericke 连续混合器、Eirich 混合器和/或料仓混合器。根据保护体系和活性成分的不同,混合单元的温度优选在 5°C 和 250°C 之间。

[0084] 步骤 b) 是可选的,即不必进行。然而,通过在加入载体材料后排空固体混合单元,可以排空载体材料的孔隙并抽出其中含有的气体或空气,从而可以实现载体材料更完全地载有活性成分和保护物质。

[0085] 在步骤 d) 中,将一种活性成分或者两种或更多种活性成分加入固体混合单元。如果加入两种或更多种活性成分,可同时或依次将它们加入。如果它们是液体,可直接或作为熔体,或者作为溶液或以分散体或悬浮液的形式加入活性成分。活性成分的种类可包括用于涉水区域,不对环境产生危险的所有杀生物和/或防污活性的,经过批准的,可生物降解的物质。

[0086] 在步骤 e) 中,将活性成分引入载体材料和/或预浸渍的载体材料中/上。在此情况下,混合时间/引入时间保证活性成分最大量渗入孔隙,或完全附着。用活性成分浸渍直至用根据 DIN 53492(参见下面的测量方法)的流动漏斗测得的产品自由流动性的值在 1 和 4 之间,优选在 1 和 3 之间,更优选在 1 和 2 之间,非常优选为 1 的值。在一个特别优选的实施方案中,活性成分溶于溶剂,溶液进入载体中/上,得到的产品被干燥以除去溶剂。

[0087] 在本发明的一个具体方案中,抗微生物和活性的防污活性成分以及保护体系大量或完全嵌入载体材料的孔隙,因此载体材料外表面的一部分裸露。根据本发明,除了附着于待保护物体表面的,活性形式的活性成分的暴露应尽可能避免。因为,尽管在步骤 e) 中的浸渍期间,即在活性成分吸入孔隙期间,通常不可能防止至少一些活性成分分子附着于载体外表面,可以想到在可选的步骤 f) 中抑制这些活性成分分子或者通过洗涤将它们从载体外表面除去,以保证活性成分事实上仅存在于孔隙中。就抑制而言,借助于相应的反应物使表面上存在的活性成分反应以形成非活性物质。就洗涤而言,借助于合适的溶剂洗掉活性成分。根据活性成分的不同,需要两次或更多次洗涤操作。当活性成分以溶液或悬浮液的形式加入时,优选在加入保护物质前优选借助于排空或烘烤除去溶剂。

[0088] 如果产生保护体系,可选地进行下列步骤。

[0089] 步骤 c) 是可选的,根据载体材料存在的多孔结构而进行。为了本发明保护体系的

效率,需要用保护物质尽可能完全密封孔隙,使得活性成分免于和溶剂接触。在大多数多孔载体材料中,孔隙彼此联通,形成复杂程度不同的体系。因此,可使载体材料内部的狭窄孔隙和渗入了活性成分的孔隙联通,活性成分和保护物质均不能渗入该狭窄孔隙,但溶剂可以。这样,尽管活性成分不能从被吸入的实际孔隙溶出,但它可以在载体内部通过较小的“二次孔隙”和溶剂接触,由此在某种程度上溶出。通过用保护体系预浸渍载体材料,可以防止这样的不希望有的效果,因为用这种方法可以在活性成分被吸收前将这些“副通道”密封。在一个特别优选的实施方案中,保护物质以溶液的形式或作为熔体引入。

[0090] 在步骤 g) 中,将一种保护物质或者两种或更多种保护物质加入固体混合单元。如果加入两种或更多种保护物质,可同时或依次将它们加入。如果它们是液体,可直接加入,或作为熔体或者作为溶液或以分散体或悬浮液的形式加入保护物质。在特别优选的实施方案中,保护物质以溶液的形式或者作为熔体引入。在步骤 h) 中必须保证尽可能完全填充孔隙,因为从表面导向载体颗粒内核的孔隙通过内孔隙通道彼此联通,内孔隙通道传输溶剂,因此可以导致活性成分释放。当保护物质以溶液或悬浮液的形式加入时,优选通过排空或烘烤除去溶剂。

[0091] 必要时,为了除去过量的保护物质,可以在步骤 i) 中进行洗涤步骤,然后进行干燥。

[0092] 根据活性成分和保护体系的不同,可以想到,代替步骤 f) 中的抑制和 / 或洗掉附着于载体外表面的活性成分,在涂布保护层后,即步骤 j) 中,进行该抑制和 / 或该洗涤操作。通常,在步骤 j) 中比在步骤 f) 中进行洗涤和 / 或抑制更有效,因为在步骤 g) 中,孔隙已被保护物质密封,因此在步骤 j) 中仅附着于外表面的活性成分的分子被除去。也可以在步骤 f) 和步骤 j) 中都进行洗涤和 / 或抑制。也可以在步骤 f) 和 / 或 j) 中进行洗涤和抑制。

[0093] 特殊情况下,重复进行 b) 到 e) 阶段和 / 或 g) 到 h) 阶段,在重复步骤 d) 和 e) 和 / 或 g) 和 h) 的情况下,可以在各种情况下使用相同或不同的活性成分和 / 或保护物质。此外,在步骤 c)、d)、e)、g) 和 h) 中选择保护物质和 / 或活性成分,以及混合条件,使得活性成分和 / 或保护物质总是留有液体而不在颗粒表面上干透或结晶是有利的。

[0094] 在本发明方法的一个特别实施方案中,步骤 d) 不在步骤 a) 之后而在之前进行,即载体材料和活性成分在被引入固体混合单元前混合。这种情况下的特别优势在于活性成分在载体颗粒中的分布的均匀性。在高活性成分负载的情况下这是非常重要的,以便随后能够用保护体系均匀地负载所有颗粒。

[0095] 在本发明方法的另一特别方案中,在加入活性成分和 / 或保护体系前可以用表面活性剂或用硅烷预处理载体材料。这一方面可以使载体疏水,结果,根据载体极性的不同,可以使活性成分更容易深深地渗入孔隙。然而,另一方面,也可具有密封超细孔隙的效果,这是希望的,因为这样可以防止不希望有的活性成分快速释放。

[0096] 原则上,也可以同时进行步骤 c) 和 d) 并可加入至少一种活性成分和至少一种保护物质的混合物。当保护物质比活性成分更能渗入较小的孔隙,因而即使同时引入保护物质和活性成分,也可使上述效果(即侧孔隙的“密封”)发生时,这特别可以想到。

[0097] 为了保证本发明添加剂最可能的功能性,更特别地,机械稳定性,一方面应注意保证载体表面上没有活性成分,另一方面在载体外表面上尽可能不存在保护物质。理想地,两

种组分应完全吸入载体材料的孔隙。为了实现这一点,应调节在步骤 g) 中加入的保护物质的量,使得在产品体系的生产中加入的活性成分加保护物质的总量相当于载体材料的吸收值(根据 DIN 53601) 的 50% 到 100%。

[0098] 然而,也可通过孔隙量控制生产操作;在这种情况下,优选地,调节在步骤 g) 中加入的保护物质的量,使得在防污添加剂生产期间加入的活性成分和保护物质的总量大于载体材料的总孔隙体积,且过量的保护物质通过加入载体材料和 / 或载有活性成分的载体材料而吸收。

[0099] 在本发明方法中,混合强度和计量应当彼此协调,使得在涂布过程结束时自由流动性得到保证,即在每个时间点,混合器中存在可以自由流动的粉末。这可以保证保护物质和 / 或活性成分被完全吸入孔隙且不附着于载体外表面。如果计量发生过快或者如果混合强度过低,颗粒的负载会缺乏均匀性,最终这可导致颗粒的孔隙完全被活性成分填充,保护物质不可能再渗入。该方法的细节见于 DE102008000290。在此明确将所述专利申请的内容纳入本说明书的内容。

[0100] 将大量活性物质快速加入载体材料的常规方法的缺点在于孔隙中可能有气体夹杂,即孔隙未按需填充活性成分,而是填充了气体。

[0101] 关于混合总成的选择,也应注意保证选择例如 H60 记录挤压机 (H60recording extruder) 或 Somakon MP 中的 IKA 双混合元件的搅拌元件,使得剪切应力几乎不产生或者不产生磨损。颗粒的磨损试验通过测量粒度分布而进行。为此目的,在随后使用的混合单元中,引入载体材料并根据后续过程开始混合操作。在限定的混合时间后,取样并确定它们的粒度分布。在粒度分布中,和初始样品的  $d_{50}$  值的偏差应当不大于 5%。例如,如果混合前的粒度分布结果如下:

[0102] 平均粒度  $d_{50} = 23.72 \mu\text{m}$

[0103] 且混合后的粒度分布结果如下:

[0104] 平均粒度  $d_{50} = 22.74 \mu\text{m}$

[0105] 则满足该条件。

[0106] 本发明的涂层体系可优选包括腐蚀性自抛光表面涂层体系或具有不可溶基质的表面涂层体系。使用本发明防污添加剂可另外获得微结构,该微结构在抗粘涂层的意义上具有抗粘特性。腐蚀性自抛光体系包括可溶解的粘合剂基质,其在相对长时间内连续水解,结果,本发明防污添加剂同时被投放至周围介质。由于故意磨损,来自较深涂层的新防污添加剂连续到达涂层表面,从而提供针对生物污垢的特别有效的防护。

[0107] 就具有不可溶的基质的表面涂层而言,仅活性成分从涂层溶出,因此存在的涂层网络是活性成分浓度连续降低的多孔网络。在此情况下,不仅可通过防污添加剂,也可通过表面涂层基质控制活性成分投放的时间情况。

[0108] 抗粘涂层,特别是具有硅酮聚合物或氟聚合物的抗粘涂层,属于物理防护方法。这些涂层不防止污垢生长。作为替代,其效果是基于通过低表面能,或者使表面较易于用较小的机械力(即较小的周围流动)清洁,而使有机体更难以附着。对于用户,这意味着低行进速度和 / 或低清洁力就足以清除污垢。使用源于例如鲨鱼皮模板的微结构涂层也是基于相同的原理。当本发明防污添加剂混入这些涂层体系时,物理和化学防护可以理想地组合,并产生协同效应。因此可以消除纯物理防护方法的缺点(比如机械稳定性低),该缺点意味

着如果涂层表面被损坏,可能显著影响它们的效率。也可以通过使物体的特定行进速度,或水下结构周围的特定周围流动成为物理效果的必要条件而克服这一缺点。理想地,本发明体系应保证清洁容易以及活性防污效果。

[0109] 本发明的防污添加剂可引入所有常规防污涂层体系。技术人员已知这样的涂层体系的组成和其他成分。对此的一个非排他性实例描述于 W02007030389 第 52 到 75 段。在此明确将该申请的内容,特别是所述段落的内容,和其中指定的比例纳入本说明书内容。

[0110] 本发明的涂层体系的优势在于不仅颗粒载体而且活性物质均环境友好。通过活性成分体系和载体体系的合适组合,可以适应于不同的要求情况(运动艇、专业船舶)。

[0111] 如上所示,本发明防污添加剂和很宽范围的涂层制剂相容,因此具有多种可能的用途。这再次增大它们在活性成分释放中的灵活性。如上所示,释放可通过载体材料和活性成分的合适组合而控制。加入保护物质代表控制释放的另一途径。最后,可进一步根据涂层制剂(腐蚀性或非腐蚀性表面涂层体系)控制释放。

[0112] 通过本发明涂层体系,可以涂布所有有可能遭遇生物污垢的物体。这些物体特别包括运动艇、商业船舶、浸入水中的装置和结构(比如防波堤、岸壁、钻井平台等)、水上交通标志、其他浮标、测量探针。

[0113] 然而,除了它们在水下的应用外,本发明添加剂也可用于潮湿空间应用。这些应用包括例如油漆、涂层和密封。

[0114] 测量方法

[0115] 表面组成的 XPS 分析

[0116] 所述复合颗粒的重要特征在于二氧化硅颗粒表面的维护。活性成分和包裹物质仅位于孔隙体系中,因此颗粒表面仍由  $\text{SiO}_2$  基组成。这个特征是关键,因为通过使用这些复合颗粒,原始处理性质以及和多种涂布制剂的相容性保持不变。纯净清洁的二氧化硅颗粒表面借助于 X 射线诱发的光电子能谱(XPS)检测。由此得到元素组成的表面敏感检测,以及结合情况的分析。

[0117] 测量原理

[0118] 在超高真空条件下用软 X 辐射(例如  $\text{MgK}$ 、 $\text{AlK } \alpha$ )轰击材料表面。这移出所谓的光电子,使用电子光谱仪分析光电子离开材料表面后的动能(图 1)。

[0119] 当被测样品是和光谱仪电导接触的金属样品时,被除去的光电子的动能由下式给出:

$$[0120] \quad E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{B}} - \Phi_{\text{sp}}'$$

[0121] 即照射的 X 辐射( $h\nu$ )的能量减去结合能( $E_{\text{B}}$ )减去光谱仪的功函数( $\Phi_{\text{sp}}'$ )。就非电导材料而言,还有需要考虑的影响。

[0122] 因此,由激发能和测量动能之间的这一关系,可以测定电子和样品原子的结合能。该能量直接取决于元素的化学结合状态。因此,例如,对于载体上的金属铂,测量值不同于二价或四价铂。硫酸盐的硫得到的值不同于硫化物的硫或硫烷的硫,PMMA 得到和聚碳酸酯、聚甲醛或特氟隆不同的氧和碳信号。

[0123] 图 2 给出了一个 XPS 结果的典型实例。很明显,即使三氟乙酸乙酯中的不同结合状态的碳,也可以基于 C 信号的“化学漂移”识别。因此,由 XPS 的“化学漂移”可以互相区分不同地结合的原子,由此可以确定载体和 / 或本发明防污添加剂表面上的活性成分



和 / 或保护物质原子的分数的大小。考虑到能够互相区分不同地结合的原子的可能性, K. Siegbahn 为该测量技术命名为“ESCA”(化学分析电子光谱法), 因为提供了化学信息。

[0124] XPS 光谱可以测定在材料的最外原子层区域内何种元素以何种浓度存在, XPS 的“化学漂移”可以测定它们存在的化学结合态。

[0125] 借助于 EDP 辅助的评价方法, 可以以高再现性将此定量。在这里测定的值一般和面积百分数的数据相应。

[0126] 例如, 使用视野表面分析, 可以整体捕捉例如  $0.5\text{cm}^2$  的表面, 尽管分析的渗入深度受限于最外原子层。这样, 存在的任何微不均匀性被平均掉。

[0127] 像在 XPS/ESCA 技术的情况下, 从样品发射的光电子的测量仅检测最外原子层的区域, 因为这些电子的平均自由程长度仅为几个原子层。在较深层中因电离过程而释放的电子不再能到达表面, 由此不能离开样品。因此, 使用软 X 射线激励辐射并测量由此移出的低能光电子的 XPS 技术自然就是针对特定表面并集中于材料的表面性质。XPS 的其他优势在于, 除了氢和氦外, 可以定量检测甚至诸如硼、碳、氮和氧的轻元素, 并可直接观测它们的化学结合态。

[0128] 作为 XPS 方法功能的一般示范, 图 3 显示根据权利要求 15 的本发明方法, 载有 20 重量%的 2-甲基咪唑的 **Sipernat<sup>®</sup> 50** 的 XPS 视野光谱 (**Übersichtsspektrum**)。可以清楚看到表面的哪部分由  $\text{SiO}_2$  形成, 哪部分由 2-甲基咪唑 (这不是本发明的活性成分, 而仅仅是为了说明 XPS 方法的示范物质) 形成。通过扣除背景和使用元件的相对灵敏系数, 可以使用标准化方法由这些数据测定和表面组成有关的定量信息。

[0129] XPS 测量的过程

[0130] XPS 测量在粉末床上进行, 在每种情况下整体检测 0.5 平方厘米。为了防止样品污染和测量假象, 将样品置于涂金的超纯钽样品容器 (Alfa, 99.98%, 大约厚 0.25mm, 大约尺寸为 1.5 到 2cm), 使得样品没有结块、粘着或挤压。样品的量选为使得支持物被大量填充且可以测量至少 0.5 平方厘米的面积。然后将每个样品转移到 XPS 光谱仪 (Leybold LHS12 或 Leybold MAX 100XPS 体系) 的初级室并在室温下将该室排空至  $10^{-8}\text{mbar}$  约 2 小时。此后, 将分析样品转移到 XPS 光谱仪的主室, 并将真空增至  $4 \times 10^{-10}\text{mbar}$ , 以防止因可能的碳氢化合物污染或交叉污染引起的杂质和测量假象。借助于残留气体质谱仪 (Quadrex 200, Inficon) 连续监测 XPS 光谱仪的测量室中真空纯度和残留气体。

[0131] XPS 测量通过 ESCA 方法使用  $\text{MgK}\alpha$  辐射以 150W 的能量进行。在“固定分析器传输”(FAT) 模式下以 72eV 的流通能量操作电子能量分析器 (Leybold EA200)。用于光谱仪的结合能标度的参照是来自 National Physical Laboratory (NPL, Teddington, UK) 的 SCAA83 标准在 84eV 的  $\text{Au}_{4f_{7/2}}$  信号, 在分析样品测量前后测量。分析样品的静电电荷由来自安装在样品支持物附近的受控白炽灯的电子源的低能电子补偿。又对该发射源进行热防护和隔离, 以免直接向分析样品传热。

[0132] 根据 DIN 技术报告 39 和 National Physical Laboratory Report DMAA(A)97, Teddington, UK, 1987 年 1 月, 和工作委员会对“surface and microregion analyses”NMP816 (DIN) 的已有知识进行评估。使用 DS 100 数据集, 借助标准程序 (对于在每种情况下表示的电子能级, 减去 X 射线辅助物 (satellites) 和背景, 并考虑所使用的光谱仪得有效的相对灵敏系数 (储存于光谱仪的数据体系)), 来评估 XPS 数据。所有附图

以面积百分数给出。

[0133] 载体材料物理化学性质的分析

[0134] DBP 数的测定：

[0135] DBP 吸收 (DBP 数) 按照基于 DIN 53601 标准的如下方法测定, DBP 吸收是多孔载体材料的吸收性的度量：

[0136] 将 12.50g 水分含量为 0% -10% (必要时通过在 105℃ 的干燥箱中干燥而调节水分含量) 的粉末或珠状载体材料引入 Brabender Absorptometer “E” 的捏和机腔室 (物品号 279061) (转矩传感器的输出滤波器没有阻尼)。就颗粒而言, 使用 3.15 到 1mm 的筛分部分 (来自 Retsch 的不锈钢筛) (通过使用塑料刮铲通过 3.15mm 孔径的筛对颗粒温和施压)。随着连续混合 (捏和机面板以 125rpm 的速度旋转), 在室温下使用 Brabender T 90/50 Dosomat 以 4ml/ 分钟的速率将邻苯二甲酸二丁酯逐滴加入混合物。仅以少量的力通过混合将其引入, 并借助于数字显示器监测。测定结束时, 混合物变成糊状, 这通过所需的力急剧增大而显示。当显示器显示数字 600 (0.6Nm 的扭矩) 时, 电接触关掉捏和机和 DBP 供给。用于 DBP 供给的同步电动机和数字计数器耦合, 因而可以读出以 ml 计算的 DBP 消耗。

[0137] DBP 吸收以 [g/(100g)] 单位记录, 没有小数位, 使用下式计算：

$$[0138] \quad DBP = \frac{V * D * 100}{E} * \frac{g}{100g} + K$$

[0139] 其中

[0140] DBP = DBP 吸收, g/(100g)

[0141] V = DBP 消耗, ml

[0142] D = DBP 密度, g/ml (在 20℃ 时为 1.047g/ml)

[0143] E = 二氧化硅的初始质量, g

[0144] K = 水分校正表的校正值, g/(100g)

[0145] 所述 DBP 吸收针对的是无水的干燥载体材料。当使用潮湿的载体材料, 尤其是沉淀二氧化硅或二氧化硅凝胶时, 有必要为 DBP 吸收的计算计入校正值 K。该值可从下列校正表确定; 例如, 载体材料的 5.8% 的水含量隐含 33g/(100g) 的 DBP 吸收加入量。载体材料的水分含量根据下述的“测定水分含量或干燥失重”的方法测定。

[0146] 表 1: 邻苯二甲酸二丁酯吸收 (无水) 的水分校正表

[0147]

% 水分含量	.% 水分含量				
	.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

[0148] 吸油值的测定

[0149] 吸油值根据 DIN EN ISO 787-5 使用亚麻籽油测定。

[0150] 水分含量或干燥失重的测定

[0151] 载体材料的水分含量或干燥失重 (LoD) 按照基于 ISO 787-2 的方法在 105°C 干燥 2 小时后测定。该干燥失重主要由水分组成。

[0152] 过程

[0153] 称出 10g 粉末状、珠状或颗粒状载体材料, 精度为 0.1mg (初始质量 E), 放入带有毛玻璃盖的称量船 (直径 8cm, 高度 3cm)。打开盖子, 在 105±2°C 的干燥箱中干燥样品 2 小时。然后关闭称量船并在二氧化硅凝胶作为干燥剂的干燥橱中冷却至室温。

[0154] 在精密天平上将称量船 / 玻璃烧杯称量至 0.1mg 的精度, 以测定最终质量 A。按百分数表示的水分含量 (LoD) 根据下式确定:

[0155]  $TV = (1-A/E)*100,$

[0156] 其中 A = 最终质量, g,

[0157] E = 初始质量, g。

[0158] 平均粒度  $d_{50}$

[0159] 通过激光衍射仪 (Horiba, LA-920) 依据激光衍射原理测定本发明产品体系的粒度分布。

[0160] 通过制备 SiO<sub>2</sub> 重量分数大约为 1 重量% 的分散体, 通过将粉末搅拌进入水中, 而测定粉末的粒度。

[0161] 分散操作后, 立即使用激光衍射仪 (Horiba LA-920) 测定分散体样品的粒径分布。选择用于测量的相对折射率为 1.09。所有测量在室温完成。粒径分布以及有关变量 (比如平均粒度  $d_{50}$ ) 由仪器自动计算并列成图表。应当注意操作说明书中的指示。

[0162] BET 表面积测定

[0163] 基于使用 TRISTAR 3000 仪器（来自 Micromeritics）的 ISO 5794-1/AnnexD 和 DIN-ISO 9277 的多点测定方法测定含有近似球形颗粒的粉末状，或颗粒状二氧化硅的比氮表面积（下称 BET 表面积）。

[0164] 夯实密度的测定

[0165] 夯实密度根据 DIN EN ISO 787-11 测定。

[0166] 总孔隙体积的测定

[0167] 总孔隙体积借助于水银孔隙量测定法测定。该方法基于 DIN 66133 的 Hg 浸入（表面张力为 480mN/m，接触角为 140°），使用来自 Micromeritics 的 Autopore IV 9500 仪器。

[0168] 测量前，对二氧化硅进行加压处理。这使用手工液压机（订单号 15011，来自 Specac Ltd.，River House, 97Cray Avenue, Orpington, Kent BR54HE, UK）进行。将 250mg 二氧化硅称入来自 Specac Ltd. 的内径 13mm 的球粒模具，根据显示器负载为 1 吨。维持该负载 5 秒钟，必要时再调节。此后减压样品并于 105±2°C 在受力空气干燥箱中干燥 4 小时。

[0169] 称量二氧化硅，精度为 0.001g，放入 10 型透度计，为了测量的有效重现性，初始质量选为使得“所用主干体积 (stem volume used)”，换言之填充透度计消耗的 Hg 的体积百分数，为 20% 到 40%。

[0170] 然后将透度计缓慢排空至 50 μm Hg 并置于该压力 5 分钟。

[0171] 根据操作说明书用软件版本 IV 1.05 操作 Autopore 仪器。每次测量通过透度计的空白测量校正。测量范围为 0.0042-414MPa。

[0172] 细度值的测定

[0173] 细度值根据 DIN EN 21524 测定。

[0174] 自由流动性的测定

[0175] 使用玻璃流动容器以不同的流出直径评估自由流动性。评估用 1-7 评级进行（参见表 2）。记录的附图是测量容器，粉末仍刚刚流动，而不停止。

[0176] 表 2

[0177]

容器序号	流出宽度[mm]	粉末流仍然平滑时的评估
1	2.5	非常好
2	5	↑
3	8	
4	12	
5	18	
6	24	
7		不充分(直到 6 号才开始流动)

[0178] 下列实施例用于说明本发明，但不以任何方式限制本发明。

[0179] 方法概述

[0180] a) 将活性成分引入多孔载体

[0181] 将载体材料（例如多孔 SiO<sub>2</sub>）置于混合器（例如 Somakon, IKA 捏和设备）中并开始混合操作。通过缓慢的逐滴加入计量液体活性成分（比值例如 30 重量% SiO<sub>2</sub> 比 70 重量% 液体活性成分）。颗粒保持自由流动。由于多孔 SiO<sub>2</sub> 结构内部的吸附和 / 或毛细管作用的能量输入和力, 活性成分被运输至载体中部。也可以将非液体活性成分溶于相应的溶剂, 然后如上所述继续。同样可以使用来自熔体的活性成分。为此目的可以加热混合物。

[0182] 为了调节活性成分浓度, 可以按照需要经常重复操作, 或可以制备具有相应浓度的溶液。然而, 在这些步骤之间, 必须进行干燥步骤以除去溶剂。

[0183] 准确的细节在实验描述 c) 中给出。

[0184] b) 载有活性成分的载体中的保护体系的制备

[0185] 将载体支持的材料置于混合器。保护性包裹物质可通过缓慢逐滴加入从溶液计量。选择不溶解活性成分的溶剂是有利的。溶液优选被包裹物质饱和, 以尽可能多地引入多孔载体。然后必须进行干燥步骤。为此目的, 选择低于包裹物质的熔点以及低于溶剂沸点的温度。在上面指明的条件下, 也可以在减压下进行干燥。当颗粒完全干燥后, 可以重复操作以涂布其他包裹层。颗粒随后自由流动。

[0186] 也可以通过熔体涂布不可渗透的包裹层。在此情况下, 活性成分应当在包裹物质的熔化温度范围内稳定。

[0187] c) 实验描述

[0188] 实施例 1 :

[0189] 根据上述总的生产说明将香叶醇封装, 使用下列实验步骤 :

[0190] 1. 将 20ml 香叶醇在乙醇中的 50 重量% 混合物涂布于 35gSiO<sub>2</sub>( Sipernat® 820A)。

[0191] 2. 在 35°C 的真空干燥箱中干燥负载的颗粒 24 小时。

[0192] 3. 涂布 20ml PEG 10000 在 H<sub>2</sub>O 中的 50 重量% 的溶液。

[0193] 4. 在 35°C 的真空干燥箱中干燥负载的颗粒 24 小时。

[0194] 5. -6. 重复第 3 和 4 项。

[0195] 7. 随后用有机溶剂（例如乙醇、环己烷）洗涤微囊, 如第 4 项中所述进行 过滤和干燥。

[0196] 实施例 2 :

[0197] 根据上述总的生产说明将薄荷醇封装, 使用下列实验步骤 :

[0198] 1. 在 50°C 将来自熔体的 10g 薄荷醇涂布于 35g SiO<sub>2</sub>。

[0199] 2. 然后将负载的颗粒冷却至室温。

[0200] 3. 涂布 20ml PEG 10000 在 H<sub>2</sub>O 中的 50 重量% 的溶液。

[0201] 4. 在 35°C 的真空干燥箱中干燥负载的颗粒 24 小时。

[0202] 5. -6. 重复第 3 和 4 项。

[0203] 7. 随后用有机溶剂（例如乙醇、环己烷）洗涤微囊, 如第 4 项中所述进行过滤和干燥。

[0204] 实施例 3 :

[0205] 用海藻酸锌封装

[0206] 1. 按实施例 1.1-1.2 和 2.1-2.2 将 20ml 海藻酸钠在水中的 2 重量%的溶液涂布于载体负载的颗粒。

[0207] 2. 将负载的颗粒分散在 250ml 1 重量%的 ZnCl 溶液一小时。

[0208] 3. 然后通过过滤和在 50°C 的真空干燥箱中干燥 24 小时使颗粒分离。

[0209] 4.-5. 重复第 2 和 3 项。

[0210] 实施例 4：

[0211] 根据上述总的生产说明将香叶醇封装,使用下列实验步骤：

[0212] 1. 将 20ml 香叶醇在乙醇中的 50 重量%混合物涂布于 30gSiO<sub>2</sub>(Aeroperl 300/30®)。

[0213] 2. 在 35°C 的真空干燥箱中干燥负载的颗粒 24 小时。

[0214] 3. 涂布 20ml PEG 10000 在 H<sub>2</sub>O 中的 50 重量%的溶液。

[0215] 4. 在 35°C 的真空干燥箱中干燥负载的颗粒 24 小时。

[0216] 5.-6. 重复第 3 和 4 项。

[0217] 7. 随后用有机溶剂(例如乙醇、环己烷)洗涤微囊,如第 4 项中所述进行过滤和干燥。

[0218] 实施例 5：

[0219] 本发明的防污添加剂和常规海上涂层体系相容。以描述基于混合环氧-硅氧烷体系的本发明涂层的生产为例。

[0220] 通过已知方法从单独的组分制备基底涂层材料(参见表 3)。在第二步中,根据实施例 1-4 以低剪切应力(例如 Dispermat, 直径:80mm, 2000rpm)分散固化剂和浓度为 13.2%的防污添加剂,以避免添加剂上过度的机械应力。

[0221] 表 3

[0222]

物质	重量%
SILIKOPON <sup>®</sup> EF	28.4
Tinuvin 292 光稳定剂	0.9
TEGO <sup>®</sup> Airex 955 脱气剂	0.4
Kronos 231 二氧化钛白色颜料	22.9
AT 额外滑石填料	1.7
乙酸丁酯	13.2
SILIKOPON <sup>®</sup> EF	28.1
防污添加剂	13.2
DYNASYLAN <sup>®</sup> AMEO	12.3

[0223] 然后通过常规涂布方法（例如喷雾、辊）将涂层材料涂布于待涂布衬底。衬底应当已根据应用领域的要求（例如防腐点火器）制备。8 小时后，本发明涂层固化并待用。

[0224] 实施例 6：

[0225] 测试采用根据实施例 4 的防污添加剂的根据实施例 5 的涂层的弹性行为。

[0226] 使用 Erichsen 杯突测试，根据 DIN ISO 1520 采用来自 Erichsen 的型号 202C 的油漆试验机测定涂层的弹性。型号 202C 是由钢板壳体、样管、液压总成和控制面板组成的工作台。

[0227] 为了测试的实施，将经过涂布的金属样片插入样管，测试区向上，并自动牢固地夹紧。球冲床向样片加压并产生变形。一旦涂层中出现第一个裂纹，通过启动按钮停止球冲床的行进。然后可以读出 Erichsen 杯突图，和压痕深度相应。

[0228] 发现将本发明防污添加剂引入涂层降低其弹性行为 1%。这从实用来看是可以忽略的降低，说明本发明的防污添加剂对于涂层的机械性质没有不利后果。

[0229] 实施例 7：

[0230] 在本实施例中，测试采用根据实施例 4 的防污添加剂的根据实施例 5 的涂层的磨损行为。

[0231] 根据 ASTM D4060-07 使用 Erichsen 标准磨损测试器型号 305 进行磨损试验。磨损通过以限定的力（例如 1000g）作用于旋转样品支持物上的两个磨损辊产生。使用重量损失法进行评价。对被试材料进行多个周期的处理，通过差分称重测定已被磨损的样品的比例。在此情况下，发现根据实施例 5 的本发明涂层体系显示可以和基底涂层材料相比的磨损行为。这再次证实本发明添加剂对防污涂层的机械性质没有负面效果。

[0232] 实施例 8：

[0233] 本实施例测试根据实施例 4 的活性防污添加剂的释放。

[0234] 在液体涂层制剂中，本发明防污添加剂应当呈现最深潜伏，即应当几乎不存在或

不存在活性成分的释放。活性成分应仅在和海水接触时释放。为了对此进行测试,即分析潜伏行为和释放,将本发明防污添加剂分散在溶剂(例如环己烷、乙酸丁酯、乙醇)或水中。以限定的时间间隔(例如 24 小时、1 天、7 天、14 天),用气相色谱(Agilent 6890N 气相色谱仪)测定活性物质释放的浓度。

[0235] 本发明防污添加剂的释放分析显示,通过使用合适的包裹物质,和未封装的体系相比,可以延迟扩散受控的释放至少 2 的因数。研究显示,通过所述方法,同时存在液体涂层制剂中的活性物质的保护(封装、潜伏期)以及和水接触时的扩散受控的释放。



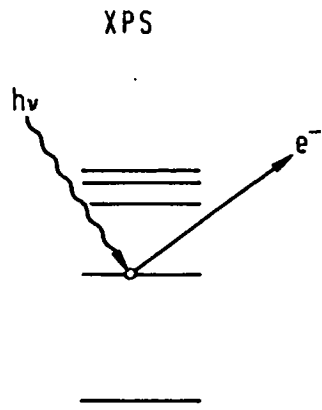


图 1

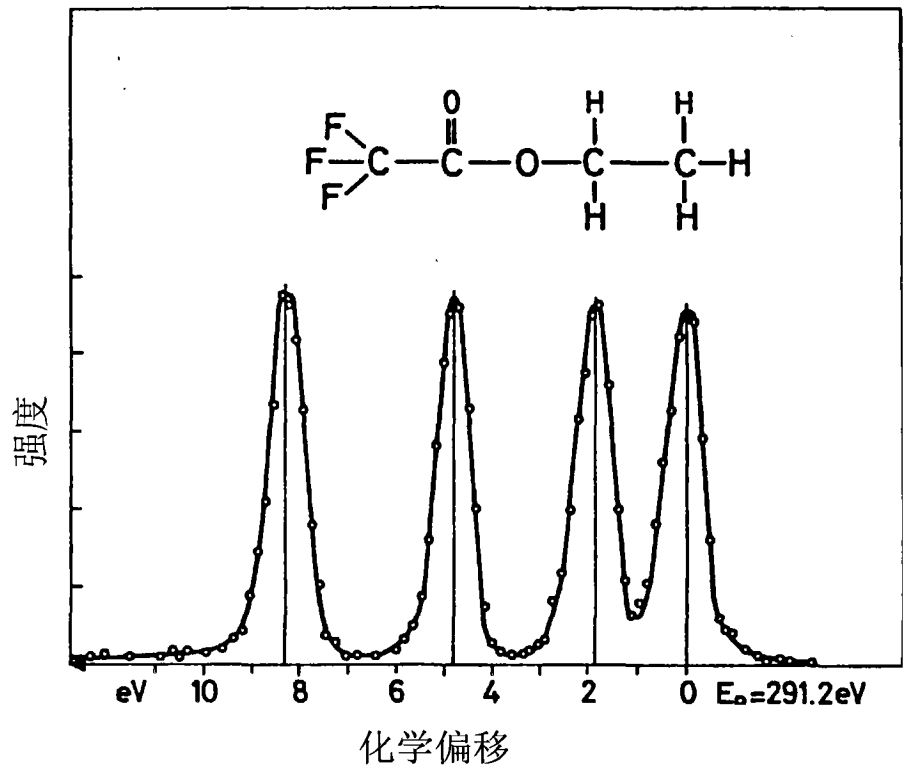


图 2

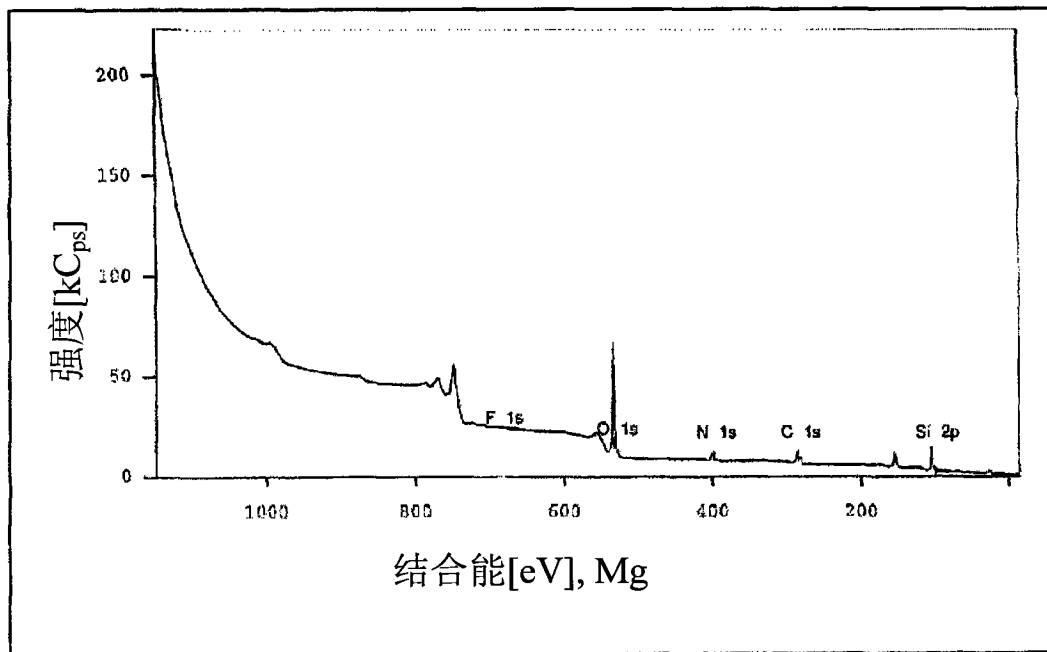


图 3