

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09D 5/14

C09D 5/02 C09D133/06



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 96195442.6

[45] 授权公告日 2004 年 5 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 1148424C

[22] 申请日 1996. 6. 7 [21] 申请号 96195442. 6

[30] 优先权

[32] 1995. 7. 13 [33] US [31] 08/502,166

[86] 国际申请 PCT/US1996/009540 1996. 6. 7

[87] 国际公布 WO97/003135 英 1997. 1. 30

[85] 进入国家阶段日期 1998. 1. 12

[71] 专利权人 美国 3M 公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 V·帕特尔 F·C·恩温穆尔

审查员 李 旭

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 章鸣玉

权利要求书 3 页 说明书 16 页

[54] 发明名称 可涂布的杀生物组合物

[57] 摘要

描述了用于施用在底材上以持久地抑制微生物生长的水基可涂布的组合物、由这些可涂布组合物形成的耐久性的可除去的杀生物的聚合物涂层、防止微生物在底材上生长的方法以及对这些微生物生长具有抗性的底材。可涂布组合物包含丙烯酸酯乳液聚合物、有机烷氧基硅烷、有效量的杀生物剂、增塑剂和水，所述丙烯酸酯乳液聚合物包含一种或多种丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯单体与一种或多种羧酸单体的反应产物。该可涂布组合物可施用在底材表面上，让其干燥，可形成耐久性的粘附的聚合物涂层，该涂层持久地向周围的表面缓慢地释放杀生物剂。聚合物涂层可通过例如碱性洗涤而从底材上除去，否则，即使遇到大量的连续不断的温水冲洗，也能留在底材上。

1. 适合施用在底材上以防止微生物在其上面生长的可涂布组合物，该组合物包含：

5 在所述组合物中的浓度为 3-25 重量%的丙烯酸酯乳液聚合物，它包含一种或多种丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯单体与一

种或多种羧酸单体的反应产物，所述丙烯酸酯乳液聚合物包含多个反应性羧基；

在所述组合物中的浓度为 0.25-3 重量%的具有下列通式的有机烷氧基硅烷



式中，

A 表示 $((OR_1) Si (R_2) (R_3) C_n H_{2n-1})$ ，

n 表示 1-6 的整数，

R₁ 可以是 H 或 C₁-C₆ 烷基（直链、支链或环状的），

R₂ 和 R₃ 独立地表示 -OH、OR₁ 或 C₁-C₆ 烷基（直链、支链或环状的），

R₄ 和 R₅ 独立地表示 A、H、C₁-C₆ 烷基（直链、支链或环状的）和 C₁-C₆ 氨基烷基（直链、支链或环状的）；

有效量的杀生物剂；和

10 水。

2. 如权利要求 1 所述的组合物，其特征在于，所述丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯单体选自烷基部分为 C₁-C₆ 饱和的直链和支链烷的丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯。

3. 如权利要求 1 所述的组合物，其特征在于，所述羧酸单体选自丙烯酸、甲
15 基丙烯酸、丁烯酸、马来酸、富马酸、衣康酸、肉桂酸和上述酸的组合。

4. 如权利要求 1 所述的组合物，其特征在于，所述丙烯酸酯聚合物还包含金属盐配位剂，该金属盐配位剂选自碳酸锌铵、乙二胺碳酸钙铵、乙酸锌铵、丙烯酸锌铵、马来酸锌铵、氨基乙酸锌铵和苯胺钙铵以及它们的组合。

5. 如权利要求 1 所述的组合物，其特征在于，所述丙烯酸酯乳液聚合物还包
20 含有效量的共溶剂，该共溶剂选自一、二或三甘醇醚的 C₁-C₄ 单烷基醚，或者一、二或三丙二醇醚的 C₁-C₄ 单烷基醚和上述化合物的组合。

6. 如权利要求 1 所述的组合物，其特征在于，R₁ 是甲基或乙基，R₂ 和 R₃ 是 OR₁，R₄ 和 R₅ 是氢、甲基或乙基。

7. 如权利要求 1 所述的组合物，其特征在于，所述硅烷选自 γ -氨基丙基三
25 乙氧基硅烷、 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、N- β -(氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、三氨基官能的硅烷和二(γ -三甲氧基甲硅烷基丙基)胺和上述化

合物的组合。

8. 如权利要求 1 所述的组合物, 其特征在于, 所述杀生物剂选自砒和硫氰酸酯; 异噻唑酮; 酚和取代的酚; 二嗪; 三嗪; 有机锡化合物; 2, 2-二溴-3-次氨基丙酰胺和碘代 N-苯甲酰苯胺; 硫代氨基甲酸盐(酯)、苯并咪唑基氨基甲酸盐(酯)和二硫代氨基甲酸盐(酯); 二甲基乙内酰脲; 有机卤化物; 二氯苯基三氯乙醇; 有机磷酸盐(酯); 二氟苯甲酰基氯苯基脲; 类除虫菊酯; 醌; 二甲酰亚胺; 乙酸十二烷基胍; 三唑; 噻二唑; 磷酸单乙酯金属盐; 氨基甲酸卤代炔基烷基酯、卤代异硫醇氮化物、2-吡啶硫醇 1-氧化物和它们的盐; 以及上述化合物的任一种的组合。

10 9. 如权利要求 1 所述的组合物, 其特征在于, 所述杀生物剂选自氨基甲酸 3-碘-2-丙炔基丁酯、2-(4-噻唑基)苯并咪唑、二碘代甲基对甲苯基砒、四氯间苯二氰、2-吡啶硫醇-1-氧化物及其盐的锌配合物以及上述化合物的组合。

10. 粘附的耐久性聚合物涂层, 由权利要求 1 的可涂布组合物形成。

11. 如权利要求 10 所述的涂层, 其特征在于, 所述丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯单体选自 C_1-C_6 饱和的直链或支链烷基部分的丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯。

20 12. 如权利要求 10 所述的涂层, 其特征在于, 所述羧酸单体选自丙烯酸、甲基丙烯酸、丁烯酸、马来酸、富马酸、衣康酸、肉桂酸和上述酸的组合。

13. 如权利要求 10 所述的涂层, 其特征在于, 所述丙烯酸酯聚合物还包含金属盐配位剂, 该金属盐配位剂选自碳酸锌铵、乙二胺碳酸钙铵、乙酸锌铵、丙烯酸锌铵、马来酸锌铵、氨基乙酸锌铵和苯胺钙铵以及它们的组合。

25 14. 如权利要求 10 所述的涂层, 其特征在于, 所述丙烯酸酯乳液聚合物还包含有效量的共溶剂, 该共溶剂选自一、二或三甘醇醚的 C_1-C_4 单烷基醚, 或者一、二或三丙二醇醚的 C_1-C_4 单烷基醚和上述化合物的组合。

15. 如权利要求 10 所述的涂层, 其特征在于, R_1 是甲基或乙基, R_2 和 R_3 是 OR_1 , R_4 和 R_5 是氢、甲基或乙基。

30 16. 如权利要求 10 所述的涂层, 其特征在于, 所述硅烷选自 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、N- β -(氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、三氨基官能的硅烷和二(γ -三甲氧基甲硅烷基丙基)胺和上述化合物的组合。

35 17. 如权利要求 10 所述的涂层, 其特征在于, 所述杀生物剂选自砒和硫氰酸酯; 异噻唑酮; 酚和取代的酚; 二嗪; 三嗪; 有机锡化合物; 2, 2-二溴-3-次氨基丙酰胺和碘代 N-苯甲酰苯胺; 硫代氨基甲酸盐(酯)、苯并咪唑基氨基甲酸盐(酯)和二硫代氨基甲酸盐(酯); 二甲基乙内酰脲; 有机卤化物; 二氯苯基三氯乙醇; 有机磷酸盐(酯); 二氟苯甲酰基氯苯基脲; 类除虫菊酯; 醌;

二甲酰亚胺；乙酸十二烷基胍；三唑；噻二唑；磷酸单乙酯金属盐；氨基甲酸卤代炔基烷基酯、卤代异硫醇氮化物、2-吡啶硫醇 1-氧化物和它们的盐；以及上述化合物的任一种的组合。

18. 如权利要求 10 所述的涂层，其特征在于，所述杀生物剂选自氨基甲酸 3-碘-2-丙炔基丁酯、2-(4-噻唑基)苯并咪唑、二碘代甲基对甲苯基砒、四氯间苯二氰、2-吡啶硫醇-1-氧化物及其盐的锌配合物以及上述化合物的组合。

19. 用权利要求 10 的聚合物涂层涂布过的底材。

可涂布的杀生物组合物

5

技术领域

本发明涉及水基的可涂布组合物，该组合物可施用在底材上来持久抑制微生物生长，本发明还涉及由这些可涂布组合物形成的耐久性的、可除去的杀生物的高分子涂层和避免微生物在底材上生长的方法以及对这样的生长具有抗性的底材。

10

背景技术

控制浴室、淋浴间和其他潮湿环境中的霉菌、霉、藻类、真菌和其他微生物，长久以来一直是人们关注的问题。通常使用杀生物剂如防霉剂、抗菌剂、防腐剂、消毒剂、消毒杀菌剂、杀菌剂、除藻剂、杀粘菌剂、防海生物剂等来除去一定范围的微生物并防止其再出现。使用杀生物剂来控制 and 防止微生物生长，要求杀生物剂与微生物有效接触。市售的杀生物组合物是否容易被适当体积的水从大多数底材上洗去曾一直是实现有效和长久控制微生物生长所需解决的一个问题。在家庭浴室等潮湿环境下，例如浴缸周围的墙壁表面和地板、淋浴间和水池时常每日遇到大量的水。这样的每日遇水会将施用其上的常用杀生物剂洗掉，因此需要经常重新施用以保持抗菌作用所要求的浓度。由此，人们已进行了一些努力以寻找可持久地留在底材上的、无需经常重新施用的含杀生物剂的材料。

人们已提出不同的可有效实现杀生物剂控释的组合物。包括 Young 等的美国专利 No. 4, 500, 337 和 4, 500, 339 在内的专利文献描述了附着控释的杀微生物剂。这些专利描述了含杀微生物剂、可水解的硅烷或有机聚硅氧烷、可水解的有机钛化合物和含羟基的有机聚硅氧烷或含甲醇基（carbinol）的聚合物。Young 等的专利要求在所述的组合物中使用的聚合物含甲醇基以促进与组合物中的硅烷交联。然而，Young 等提出的组合物是溶剂型（例如，不是水基）配方。根据所揭示的化学，这些组合物在施用于底材上之后，不能方便地除去。因此，它们并不十分适合消费者在例如家庭浴室环境下使用。

其他技术方案包括使用水溶性聚合物如含苯基二氢化茛二羧酸的聚酯树脂，以及含平衡量的丙烯酸酯等亲水性单体，环烷基酯、芳香族酯等改性单体的聚合物组合物。已知其他也可含杀生物组分的水基涂料。然而，已知水基涂料对光滑的无孔底材如玻璃、瓷砖、玻璃纤维等的粘附性很差。为改善这些涂料的粘附性，一般在将它们施用于底材时采取附加步骤，如将聚合物热固化或先在底材上施用促粘附的底漆。或者，已知可部分磨去底材表面的花纹以使表面凹凸不平，从而使聚合物可更牢固地粘附。当缺少这些附加步骤时，水基组合物容易由于温水洗涤或甚至由于暴露在高湿度条件下而被从底材上除去。

鉴于上述情况，本领域迄今一般不能提供有效的、当施用于光滑的无孔表面上时可容易地形成耐久性的涂层且可持久地耐受温水的冲洗并同时以控制方式向周围表面释放杀生物剂的水基杀生物组合物。因此，存在对此类可施用于例如铺瓷砖的墙壁等光滑底材上的水基组合物的实际需求。存在对此类可涂布组合物的需求以形成可留在底材上而无需使用促粘附的底漆或其他表面改性处理并可向周围底材缓慢释放杀生物剂的持久性粘附涂层。理想的是提供这样的可涂布组合物，它可形成粘附的但可（例如通过碱性洗涤）除去的涂层，而该涂层可坚固地耐受大量的连续不断的温水冲洗而持久地保持杀生物有效性。

本发明提供水基可涂布组合物，该组合物可施用于合适的底材上以长久地防止霉菌、霉、藻类、真菌等各种微生物中的任一种的生长。本发明的组合物可作为液体施用在合适的底材（例如，瓷砖）上，干燥后，即形成具有保护性和粘附性的聚合物涂层，它持久地向周围底材缓慢释放杀生物剂。本发明的聚合物涂层可容易地从底材上除去（例如，通过碱性洗涤），但即使在长期被大量的连续不断的温水冲洗后仍可留在底材上。因此，本发明的杀生物组合物十分适合在潮湿的环境如在浴室，尤其是在四周是铺瓷砖的淋浴间、浴缸等作家庭使用。聚合物涂层是耐久性的光滑的膜，它可保护底材而不会影响其外观。

发明内容

本发明的一个方面是提供适合施用于底材上以防止微生物在其上面生长的可涂布组合物，该组合物包含：

丙烯酸酯乳液聚合物，它包含一种或多种丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯单体与一种或多种丙烯酸或甲基丙烯酸单体的反应产物，所述丙烯酸酯乳液聚合物包含多个反应性羧基；

具有下列通式的有机烷氧基硅烷



式中，

A 表示 $(OR_1) Si (R_2) (R_3) C_n H_{2n-1}$ ，

n 表示 1—6 的整数，

R₁ 可以是 H 或 C₁—C₆ 烷基（直链、支链或环状的），

R₂ 和 R₃ 独立地表示 -OH、OR₁ 或 C₁—C₆ 烷基（直链、支链或环状的），

R₄ 和 R₆ 独立地表示 A、H、C₁—C₆ 烷基（直链、支链或环状的）和 C₁—C₆ 氨基烷基（直链、支链或环状的）；

有效量的杀生物剂；和

水。

在硅烷中，R₁ 最好为甲基或乙基。R₂ 和 R₃ 可以相同或不同，但以相同的为宜，更好的为 OR₁。R₄ 和 R₆ 可以相同或不同，但最好为氢、甲基或乙基。最优选的硅烷是 3-氨基丙基三甲氧基硅烷。除上面列出的组分外，本发明的可涂布组合物

5 可视需要而包含增塑剂、涂布助剂、香料、着色剂（例如，染料）、蜡和金属配位剂。该可涂布组合物可施用于光滑的底材如瓷砖、灰浆（grout）、涂漆的石膏纤维板（painted sheetrock）等上，并在环境条件下干燥，形成耐久性膜形式的聚合物涂层，该涂层以控制方式释放杀生物剂。该聚合物涂层持久地保护底材免受霉菌和其他微生物侵害，并可耐受潮湿的条件如温热的流水（例如，约 38 °C）甚至连续不断的温水冲洗。

10 在本发明的描述中，应理解，某些术语在本文具有特定的含义。“可涂布组合物”是指包含本文将进一步描述的组分的、可施用在各种底材的任一种上的并在干燥后即形成耐久性的耐水聚合物涂层的含水乳液或溶液。“聚合物涂层”是指由干燥该可涂布组合物而形成的耐久性的粘附的膜状涂层。“杀生物剂”是指任何抗菌剂，包括但不限于防霉剂、抗菌剂、防腐剂、消毒剂、消毒杀菌剂、杀菌剂、除藻剂、杀粘菌剂、防海生物剂。“有效量”的杀生物剂是指可有效防止微生物菌落可见生长的量的杀生物剂。“底材”一词是指可施用可涂布组合物的底材。“控释”是指杀生物剂从聚合物涂层逐渐释放至周围底材以在比施用在表面上而没有聚合物涂层的相同杀生物剂更长的时间里提供有效抗菌活性。

15 “环境条件”是指现存的或一般温度和湿度。关于在环境条件下干燥可涂布组合物，应理解，干燥是在不使用加热器、气流控制装置（例如，电风扇）或其他装置的情况下完成的。“烷基”是指包括直链、支链和环状在内的烷基部分。同样地，“氨基烷基”是指包括直链、支链和环状在内的氨基烷基部分。

20 本发明的另一方面是提供可结合在底材上以持久地防止微生物生长的粘附的耐久性涂层，该涂层包含：

丙烯酸酯乳液聚合物与有机烷氧基硅烷的反应产物，所述丙烯酸酯乳液聚合物包含多个反应性羧基并包含一种或多种丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯单体与一种或多种丙烯酸或甲基丙烯酸单体的反应产物，所述有机烷氧基硅烷由下列通式表示



式中，

A 表示 $((OR_1) Si (R_2) (R_3) C_n H_{2n-1})$,

n 表示 1-6 的整数，

R₁ 可以是 H 或 C₁-C₆ 烷基（直链、支链或环状的），

R₂ 和 R₃ 独立地表示 -OH、OR₁ 或 C₁-C₆ 烷基（直链、支链或环状的），

R₄ 和 R₅ 独立地表示 A、H、C₁-C₆ 烷基（直链、支链或环状的）和 C₁-C₆ 氨基烷基（直链、支链或环状的）；

和杀生物剂。

25 本发明的又一方面提供持久地防止微生物在底材上生长的方法，该方法包括：

在底材上施用可涂布组合物，该组合物包含 (a) 丙烯酸酯乳液聚合物，它包含一种或多种丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯单体与一种或多种丙烯酸或甲基丙

烯酸单体的反应产物，所述丙烯酸酯乳液聚合物包含多个反应性羧基；

(b) 具有下列通式的有机烷氧基硅烷



式中，

A 表示 $((OR_1)Si(R_2)(R_3)C_nH_{2n-1})$ ，

n 表示 1—6 的整数，

R₁ 可以是 H 或 C₁—C₆ 烷基（直链、支链或环状的），

R₂ 和 R₃ 独立地表示 -OH、OR₁ 或 C₁—C₆ 烷基（直链、支链或环状的），

R₄ 和 R₅ 独立地表示 A、H、C₁—C₆ 烷基（直链、支链或环状的）和 C₁—C₆ 氨基烷基（直链、支链或环状的）；

(c) 杀生物剂；和

(d) 水。

干燥所述组合物，形成粘附在所述底材上的耐久性涂层。

5 本发明的还有一个方面包括用本发明的可涂布组合物处理过的底材。

本领域的技术人员在考虑了包括最佳实施方式的详细描述和随附的权利要求书在内的余下的公开内容后，将更全面地理解本发明的细节。

具体实施方式

10 如所表明的，下面结合分别描述的可涂布组合物的组分，对本发明的最佳实施方式进行详细地说明。

丙烯酸酯聚合物

15 如上所述，本发明的可涂布组合物包含丙烯酸酯乳液聚合物。丙烯酸酯组分最好是具有下述特性的丙烯酸酯乳液聚合物：它可单独地或与组合物的其他组分一起使组合物产生优异的成膜性，这样，将组合物施用于底材上，经干燥后，即形成均匀的耐久性的聚合物保护涂层（例如，膜），该涂层不会对其施用的底材的物理性质产生不利的影响，并可使杀生物剂控释至周围底材以防止霉菌等微生物的可见生长。

20 优选的丙烯酸酯聚合物是由一种或多种乙烯型不饱和共聚单体的共聚物组成的那些。可在本发明组合物中使用的单体包含一种或多种乙烯型不饱和的极性或非极性的不电离单体和至少一种乙烯型不饱和羧酸。所述单体可包括一个以上的乙烯型不饱和位点，合适的羧酸最好包括一个或多个羧基。合适的乙烯型不饱和酸包括丙烯酸、甲基丙烯酸、丁烯酸、马来酸、富马酸、衣康酸和肉桂酸以及二
25 聚丙烯酸和二聚甲基丙烯酸等二聚酸和上述酸的组合。乙烯型不饱和极性或非极性的不电离单体包括乙烯型不饱和酯、乙烯型不饱和腈、乙烯型不饱和醇、芳基乙烯基化合物和芳烷基乙烯基化合物。根据市场供应现状，丙烯酸酯聚合物最好是丙烯酸或甲基丙烯酸 C₁—C₆ 烷基酯等丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯与丙烯酸或甲

基丙烯酸、氰基丙烯酸酯和氰基甲基丙烯酸酯（例如，丙烯腈）和其他已知的丙烯酸类、乙烯基和二烯类单体的共聚物。优选的丙烯酸酯聚合物包含基本上无掺入的氧的脂族主链，并包含大量可与下面将详细描述硅烷等含氨基官能团的化合物形成盐的羧基侧基。

- 5 丙烯酸酯聚合物组分可视需要而含一种或多种可用作交联剂的金属盐配位剂。当这些配位剂与丙烯酸酯聚合物的羧基侧基结合而形成交联聚合物时，它比未交联的类似的丙烯酸酯聚合物更耐水。合适的金属盐配位剂包括含锌的那些，例如碳酸铵锌。其他有用的配位剂包括例如锆、钙、镁和过渡金属在内的各种金属的已知盐。然而，过渡金属盐由于其具有使其所施用的底材着色的倾向而被认为有些不理想。配位剂的例子包括多价金属配合物，如碳酸锌铵、乙二胺碳酸钙铵、乙酸锌铵、丙烯酸锌铵、马来酸锌铵、氨基乙酸锌铵和苯胺钙铵以及上述化合物的组合。
- 10

- 市售的羧基化丙烯酸酯聚合物乳液可在本发明的可涂布组合物中单独地或彼此组合地使用。合适的市售的乳液包括具有上述金属配位剂的那些以及不添加金属配位剂的那些。合适的无金属的乳液包括市售的物质，如商品名为“Rhoplex”
- 15 NT 2624（宾夕法尼亚州费城 Rohm and Haas 公司产品）、“Esi-Cryl” 20/20（纽约州 Valley Stream 市 Emulsion System 公司产品）和“Syntran” 1905（马萨诸塞州 Canton 市 Interpolymer 公司产品）的那些。包含适合加入本发明组合物中的锌配位剂的市售乳液包括商品名为“Duraplus” I 和“Rhoplex” B - 825
- 20（均为 Rohm and Haas 公司产品）、“Conlex” V（伊利诺伊斯州芝加哥市 Morton International 公司产品）和“Esi-Cryl” 2000（Emulsion Systems 公司产品）的那些。如本领域的技术人员所知，可使用其他含金属和无金属的丙烯酸酯乳液。

- 丙烯酸酯聚合物组分最好制备成乳液，其在本发明的可涂布组合物中的浓度以组合物的总重量计，较好的约为 3 - 25 重量%，更好的约为 6 - 20 重量%。
- 25 丙烯酸酯聚合物作为形成膜的组分，在本发明的组合物中是重要的。虽然本发明并不限于上述浓度范围，但含低于 3 重量% 丙烯酸酯聚合物的可涂布组合物可能无法形成合格的聚合物涂层或可有效地杀生物的涂层。另一方面，含高于 25 重量% 丙烯酸酯聚合物的可涂布组合物一般其粘性不合要求地大，难以均匀地施用在合适的底材上。非均匀地将可涂布组合物施用在底材上可能导致聚合物涂层不平整和无吸引力。优选的本发明的可涂布组合物是这样的组合物：如前面所描述的，它可施用于底材（例如，瓷砖）的光滑表面并最好在环境条件下干燥，产生与底材表面同样大小的聚合物涂层并形成覆盖底材表面的耐久性膜，以控制方式
- 30 向底材释放杀生物剂。

35 有机硅烷

本发明的可涂布组合物包含有机硅烷（以下称“硅烷”）。优选的有机硅烷

是有机烷氧基硅烷，尤其是当施用于光滑的底材如瓷砖等上时可产生具有优异粘附性的聚合物涂层的那些。优选的硅烷是会形成耐温水冲洗的粘附性的聚合物涂层以及水溶性或水分散性的并含可与丙烯酸酯聚合物的羧基形成盐的氨基的那些。硅烷最好为下式表示的水溶性硅烷：



式中，

A 表示 $[(OR_1)Si(R_2)(R_3)C_nH_{2n-1}]$ ，

n 表示 1 - 6 的整数，

R₁ 可以是 H 或 C₁ - C₆ 烷基（直链、支链或环状的），优选甲基或乙基，

10 R₂ 和 R₃ 独立地表示 -OH、OR₁ 或 C₁ - C₆ 烷基（直链、支链或环状的），最好与 OR₁ 相同，

R₄ 和 R₅ 独立地表示 A、H、C₁ - C₆ 烷基（直链、支链或环状的）和 C₁ - C₆ 氨基烷基（直链、支链或环状的），优选氢、甲基或乙基。

在优选的硅烷中，当 R₄ 和/或 R₅ 为氨基烷基时，R₄ 和/或 R₅ 部分的胺官能团
15 可部分或全部被另外的烷基或氨基烷基取代，反过来，氨基烷基也可包括另外的硅烷官能团，如 N - β - （氨基乙基） - γ - 氨基丙基三甲氧基硅烷等。除上述硅烷之外，如本领域的技术人员所知，其他含硅的有机氨基化合物也可能是合适的。

市售的硅烷适合在本发明中使用，例如，康涅狄格州 Danbury 市 Osi Specialties
20 公司生产的那些，包括 γ - 氨基丙基三乙氧基硅烷（商品名为“A - 1100”）、γ - 氨基丙基三甲氧基硅烷（商品名为“A - 1110”）、N - β - （氨基乙基） - γ - 氨基丙基三甲氧基硅烷（商品名为“A - 1120”）、三氨基官能的硅烷（商品名为“A - 1130”）和二（γ - 三甲氧基甲硅烷基丙基）胺（商品名为“A - 1170”）。最优选的硅烷是 γ - 氨基丙基三甲氧基硅烷。

25 可涂布组合物中的硅烷的量以组合物的总重量计，通常约为 0.25 - 3 重量%，最好约为 0.25 - 1 重量%。并不束缚于任何理论，一般认为，硅烷的胺部分与上述丙烯酸类乳液聚合物中的羧基形成盐。当存在过量的水时，硅烷一般会水解而形成硅烷醇，其稳定性取决于其在混合物中的浓度。当组合物中的硅烷浓度超过约 3 % 时，产生的硅烷醇的浓度会太高而可能由硅烷醇缩合成聚硅氧烷，出
30 现胶凝化，从而使组合物变得不可涂布，这是不希望的。当硅烷浓度小于 0.25 % 时，组合物中的硅烷的量可能不足以形成具有所需的粘附性和耐温水性的聚合物涂层。

在本发明的组合物中加入硅烷是重要的，因为据认为，当将可涂布组合物施用于合适的底材上并使其干燥时，硅烷醇与存在于底材表面的羟基反应。干燥
35 后，组合物与底材表面之间的反应即导致聚合物涂层与底材的粘附性增强。应认识到，本发明的组合物会形成粘附在某些底材，尤其是那些表面具有羟基并可与

硅烷水解后产生的硅烷醇基团结合的底材上的聚合物涂层。如本领域的技术人员所知，合适的底材包括但不限于含硅底材如瓷砖或其他陶瓷表面、灰浆、涂漆的石膏纤维板和其他表面具有有效羟基的底材。

5 杀生物剂

如上所述，本发明的可涂布组合物将包含有效量的杀生物剂以防止可见微生物菌落的生长。本发明并不限于选择任何特定的杀生物剂，任何已知的水溶性或水分散性杀生物剂如防霉剂、抗菌剂、防腐剂、消毒剂、消毒杀菌剂、杀菌剂、除藻剂、杀粘菌剂、防海生物剂和上述物质的组合等可添加在本发明的组合物中。本发明的总括性的教导为，杀生物剂将根据防止特定类型的微生物在潮湿条件下或在各种湿度下在特定的底材上生长的需要而加以选择。而且，添加在本发明组合物中的杀生物剂可包含一种或多种有效的杀生物物质。选择的杀生物剂或杀生物剂的组合应可与可涂布组合物中的其他成分相容，它（它们）最好对常见的霉菌菌落，例如潮湿的浴室环境下通常见到的那些有效。选择添加在本发明组合物中的合适杀生物剂被认为是在本领域技术人员的能力范围之内的。如上面曾经说过，含阳离子季铵型化合物的杀生物剂由于这些化合物通常在阴离子型丙烯酸酯聚合物乳液中不稳定而非理想。

基于要求杀生物剂与组合物的其他组分在化学上相容，杀生物剂的合适种类包括有机硫化合物，如砷、硫氰酸酯等；异噻唑酮（isothiazolones）；酚和取代的酚；二嗪；三嗪；有机锡化合物；酰胺，如2,2-二溴-3-次氨基丙酰胺和碘代N-苯甲酰苯胺；氨基甲酸盐（酯），包括硫代氨基甲酸盐（酯）、苯并咪唑基氨基甲酸盐（酯）和二硫代氨基甲酸盐（酯）；乙内酰脲，包括二甲基乙内酰脲；有机卤化物；醇类（carbinols），如二氯苯基三氯乙醇；有机磷酸盐（酯）；脲，包括二氟苯甲酰基氯苯基脲等苯甲酰脲；类除虫菊酯；醌；二甲酰亚胺（dicarboximides）；胍，如乙酸十二烷基胍；三唑；噻二唑；和磷酸单乙酯金属盐，以及上述化合物的任一种的有效组合。

最优选的是，杀生物组合物包含那些已知可有效防止霉菌菌落的可见生长的化合物，例如，氨基甲酸3-碘-2-丙炔基丁酯、2-(4-噻唑基)苯并咪唑、二碘代甲基对甲苯基砷、四氯间苯二氟、2-吡啶硫醇-1-氧化物（包括其盐）的锌配合物以及上述化合物的组合。杀生物剂在本发明的可涂布组合物中的浓度范围约为0.5-4.0重量%，最好约为1.0-2.0重量%。当然，本发明并不限于上述浓度范围。杀生物剂的浓度可根据在预期使用的各种条件如不同的湿度和温度条件下保持所需有效水平的需要进行调节。此外如本领域的技术人员所知，选择的杀生物剂的化学性质可能影响杀生物剂的所需浓度。

其他组分

根据所用的具体的丙烯酸酯乳液，本发明的可涂布组合物可含有合适的增塑剂以在组合物施用于底材上之后有助于膜形成，其后防止形成的聚合物涂层变脆和容易破碎或从底材上断开。添加时，则增塑剂的浓度范围一般约为 0.2 - 2.5 重量%。在可涂布组合物中添加增塑剂是在本领域的技术人员的能力范围之内

5 的，增塑剂的实际浓度可在上述范围之外变化。有用种类的增塑剂包括磷酸酯和邻苯二甲酸酯，其中磷酸三丁氧基乙酯，例如宾夕法尼亚州费城的 FMC 公司以“KP - 140”的商品名销售的产品，是优选的增塑剂。本领域的技术人员会认识到，增塑剂在本发明中并非必需，本发明并不限于添加任何特定的增塑剂。

10 最好添加组合溶剂（例如，“共溶剂”）以有助于合适的膜形成。合适的共溶剂包括这样的溶剂：它会缓慢蒸发，可与水混溶，以及使聚合物胶束在干燥过程中松弛，从而使聚合物涂层在组合物所施用的底材的表面形成光滑的连续的膜。这些组合溶剂最好占本发明的可涂布组合物的约 1 - 10 重量%。合适的共溶剂的例子包括一、二或三甘醇醚的 C₁ - C₄ 单烷基醚，或者一、二或三丙二醇

15 醚的 C₁ - C₄ 单烷基醚。由于市售的现状和考虑到成本，优选的溶剂包括 ARCO Chemical 公司以“ARCOSOLVE DM”的商品名销售的二丙二醇甲醚和 ARCO 以“ARCOSOLVE PM”的商品名销售的三丙二醇甲醚。但也可使用其他已知溶剂。

在可涂布组合物中的另外的任选的但优选的成分是苯乙烯/丁二烯胶乳，最好是羧基化的，以增强与某些底材如石头表面的粘附性。最好将胶乳作为一个组分添加在上述丙烯酸酯乳液聚合物中。一个合适的胶乳是伊利诺伊斯州 Schaumburg 市 Unocal 公司销售的商品名为“Unocal 5550”的产品。添加时，则以丙烯酸酯乳液的重量计，胶乳的重量百分比应达约 10 %。可涂布组合物还可含另外的

20 任选组分，如蜡、表面活性剂、防腐剂、消泡剂、香料、染料、均涂剂等。如本领域的技术人员所知，这些任选的成分可以以有效产生具有所需性能的聚合物涂层的量存在。以可涂布组合物的重量计，这些任选成分在组合物中的量可达约 10 重量%。

组分的掺合

30 可涂布组合物最好在经初步处理的水（例如，去离子水）的水介质中配制，但组合物也可包含其他可相容的溶剂，如丙酮、甲醇、乙醇、醚等可与水混溶的挥发性有机溶剂。在制备本发明的可涂布组合物中，将组分添加在水介质中并充分混合。通常，将增塑剂和聚结助剂先加入到水（例如，去离子水）中，然后加入丙烯酸酯聚合物、树脂和蜡，形成预混合物。将硅烷另外溶解或分散在水中，

35 将丙烯酸酯聚合物预混合物添加在硅烷中，然后添加杀生物剂。组分的掺合较好的是在稳定的搅拌下进行，最好在稳定的搅拌下将组合物充分搅拌或在添加各组

分之间混合 5 - 10 分钟。

若需要, 可使用市售的地板漆组合物来配制本发明的可涂布组合物。合适的地板漆组合物是那些在含水系统中包含丙烯酸酯聚合物、增塑剂、蜡和其他任选充分的组合物。若使用这样的市售的地板漆组合物, 可通过先往水中添加硅烷, 然后将地板漆添加在水/硅烷混合物中, 再添加杀生物剂来制备可涂布组合物。还有, 可涂布组合物的配制最好在上述稳定混合的条件下进行。合适的市售的地板漆组合物包括明尼苏达州圣波尔市 3M 公司以“Cornerstone”的商品名销售的地板用封闭底漆/面漆。

如上所述, 可将可涂布组合物施用在任何可与涂布组合物的硅烷组分反应的表面上。合适的底材包括那些表面具有羟基或其他反应性基团的底材, 如瓷砖、灰浆、涂漆的石膏纤维板、大理石、玻璃、玻璃纤维、乙烯基板、抛光的铬钢、抛光的黄铜等。可使用任何合适的施用方式来将可涂布组合物施用在底材上, 这些方式的例子包括触发喷涂或泡沫涂敷, 然后用例如布或纸巾擦拭, 或者用刷子或涂辊将组合物涂在底材上。

为得到最佳耐水性和粘附性, 在将可涂布组合物施用在底材上之前, 先用合适的清洗工具将底材清洗, 除去皂渣、硬水垢、霉和其他杂质。将可涂布组合物施用在底材上之后, 让组合物在环境温度下干燥, 形成耐久性聚合物涂层, 该涂层会向周围底材缓慢释放杀生物剂。形成聚合物涂层所需的干燥时间将根据例如温度、湿度和施用在底材上的组合物涂层的厚度而变化。但应注意, 在上述条件下, 一般干燥约 4 小时即足够。

所得涂层过的底材将持久地对可见微生物菌落的生长具有抗性。通常, 底材在 1 至约 4 周之内不需要用可涂布组合物进行再处理, 这取决于与之接触的温水的体积和频率。应认识到, 添加在聚合物涂层中的杀生物剂的有效性将随着时间而逐渐减小。因此, 可定期地将聚合物层从底材上除去并用新的可涂布组合物的涂层替换。本发明的聚合物涂层可容易地从其施用的底材上剥离, 其方法为: 例如施用 3 % 氢氧化铵溶液 (例如, 家用氨水) 或市售的碱性清洗剂。

实施例

下面的实施例举例说明本发明的可涂布组合物的制备、应用和可比较的优点以及所得聚合物涂层。其成分和量以及实施例中列举的其他条件不应受到不适当地限定。除非另有说明, 所有份和百分比均以重量计。

缩略语

在下面的实施例中, 用下述缩略语或商品名来标识所用的组分。

DPME 是 ARCO Chemical 公司以商品名“ARCOSOLV DPM”销售的二丙二醇甲醚。

TPME	是 ARCO Chemical 公司以商品名 “ARCOSOLV TPM” 销售的三丙二醇甲醚。
TBEP	是磷酸三丁氧基乙酯，用作增塑剂。
DBP	是邻苯二甲酸二丁酯。
FC - 129	是明尼苏达州圣波尔市 3M 公司销售的涂布助剂的商品名。
SWS - 211	是密执安州 Adrian 市 Stauffer-Walker Silicone 公司销售的消泡剂的商品名。
Kathon CG/ICP	是宾夕法尼亚州费城 Rohm & Haas 公司销售的防腐剂的商品名。
ESI-CRYL 20/20	是纽约州 Valley Stream 市 Emulsion Systems 公司销售的丙烯酸类聚合物乳液（无锌）的商品名。
CONLEX V	是伊利诺伊斯州芝加哥市 Morton International 公司销售的丙烯酸酯聚合物乳液（无锌）的商品名。
RESIN 5550	是伊利诺伊斯州 Schaumburg 市 Unocal 公司销售的羧基化苯乙烯-丁二烯胶乳聚合物乳液的商品名。
Rhoplex NT 2624	是宾夕法尼亚州费城 Rohm & Haas 公司销售的丙烯酸类聚合物乳液（无锌）的商品名。
MC - 28	是伊利诺伊斯州芝加哥市 Morton International 公司销售的聚丙烯酸酯溶液聚合物均涂剂的商品名。
AC - 325	是 Morton International 公司销售的氧化聚乙烯蜡乳液的商品名。
E - 43N	是 Morton International 公司销售的氧化聚乙烯蜡乳液的商品名。
WAX 392 - N35	是弗吉尼亚州 Kirkland 市 Van Waters & Rogers 公司销售的氧化聚乙烯蜡乳液的商品名。
WAX 02125	是俄亥俄州 Cincinnati 市 Michelman 公司销售的氧化聚乙烯蜡乳液的商品名。
DURAPLUS 1	是宾夕法尼亚州费城 Rohm & Haas 公司销售的含苯乙烯和锌配合物的丙烯酸酯类聚合物乳液的商品名。
A - 1110	是康涅狄格州 Danbury 市 Osi Specialties 公司销售的 3 - 氨基丙基三甲氧基硅烷的商品名。
DI H ₂ O	是去离子水
瓷砖	是 3 英寸 × 3 英寸（7.6 cm × 7.6 cm）的正方形瓷砖，在下面的比较试验用作底材。
石膏纤维板	是常用的石膏纤维板的圆形断面，在下面的比较试验中用作

底材。

灰浆

是马萨诸塞州 Norwood 市 Savogran 公司销售的灰浆，被制成直径 8cm、厚约 0.25 cm 的圆形底材，在下面的比较试验中用作底材。

底材的制备

在下述比较试验中，按下述方法制备瓷砖、石膏纤维板和灰浆。

5 “Dawn”) 在温水皂液中用海绵洗涤各块瓷砖。然后将洗过的瓷砖用自来水冲洗，并在环境条件下干燥至少 2 小时。干燥后，将一些瓷砖用实施例或所需的比较例的组合物涂布。组合物施用在瓷砖上的方法为：从常用的触发式喷雾瓶 (trigger spray bottle) 中将组合物喷涂在底材上，然后用布或纸巾擦拭，在底材表面留下薄的均匀的湿膜。让经过上述处理的瓷砖在环境条件下干燥至少 4 小
10 时。

(2) 从由马萨诸塞州 Norwood 市 Savogran 公司得到的待用的灰浆糊制备灰浆。将糊移至培替氏培养皿 (直径 8cm，深 0.95cm) 中并涂布在培养皿的内侧以产生光滑的表面。然后将糊在环境条件下干燥过夜。让所得的干燥灰浆留在培养皿中，形成约 0.25cm 的厚度。将一些灰浆试样用实施例的可涂布组合物以及
15 比较例的组合物处理。在处理灰浆表面时，通过调节喷雾瓶来喷洒薄雾，将组合物作为从触发式喷雾瓶中喷洒出来的薄层 (light layer) 施用。让底材在环境条件下干燥至少 4 小时。

(3) 用白色的无光乳胶墙漆 (俄亥俄州 Cleveland 市 Glidden 公司的 NO. 3225) 刷涂常用的石膏纤维板的厚 1.3 cm (1.5 英寸) 的片材，让其在环境条件下干燥至少 4 小时。从漆过的石膏纤维板上切下直径 8.9cm (3.5 英寸) 的圆盘，
20 然后按与灰浆相同的方式用可涂布组合物处理圆盘。

试验方法

在下列比较试验中使用下述试验方法。

25

真菌免疫性试验

用 ASTM 试验法 G21 - 90 的改良法测试上述处理过的底材上的聚合物涂层的防霉性。试验使用 5 种生物体按 ASTM 法进行：用蔡氏溶液 (Czapek's solution) 代替 G21 - 90 法要求的营养盐肉汁，将黑曲霉 *Aspergillus niger* (ATCC
30 9642)、嗜松青霉 *Penicillium pinophilum* (ATCC 11797)、球毛壳霉 *Chaetomium globosum* (ATCC 6205)、粘帚霉 *Gliocladium virens* (ATCC 9645) 和出芽短梗霉菌 *Aureobasidium pullulans* (ATCC 15233) 制成悬浮液。通过在 16 磅/平方

英寸 ($5.46 \times 10^{-4} \text{ kg/m}^2$) 的压力下用玻璃喷雾器喷洒 5 - 10 秒钟, 用真菌悬浮液均匀地润湿试验底材表面。然后将经过上述处理的底材在 28 °C 和 95 % 的相对湿度下保温至少 28 日。在 28 日的保温过程中, 在第 7、14、21 和 28 日对试样的微生物生长情况按下述评分系统进行评分:

- 0 = 无生长
- 0.1 = 0 - 10 % (菌落不连续或主要沿底缘生长)
- 0.5 = 10 - 30 % 为无菌覆盖层 (无孢子)
- 1.0 = 30 - 60 % 为无菌覆盖层或 10 - 30 % 为中等程度的孢子覆盖层
- 1.5 = > 60 % 为轻微的无菌覆盖层
- 2.0 = 100 % 为密实的无菌覆盖层或 30 - 60 % 为中等程度的孢子覆盖层
- 2.5 = 100 % 为微量的孢子覆盖层 (用肉眼不可见)
- 3.0 = 100 % 为轻微的孢子覆盖层 (用肉眼可见)
- 3.5 = 100 % 为中等程度的孢子覆盖层 (试样仍可见)
- 4.0 = 100 % 为厚实的孢子覆盖层 (试样几乎不可见)。

5 真菌免疫性试验的数据见下面的表 5。

耐久性

测试已清洗过并经过处理的瓷砖上面的聚合物涂层的耐久性, 所述处理除施用在瓷砖上的各可涂布组合物均含浓度为每 100 克可涂布组合物约 5 滴的、在水中的 2 % FD&C Blue#1 之外, 按上面在“底材的制备”中描述的方式进行。将各为 5 块一组的瓷砖用使用的各可涂布组合物处理。将各组中的 4 块瓷砖在实验室用淋浴室中在 38 °C (100°F) 的连续温水流下各分别洗涤 1、3、5 和 8 小时。将各组中剩余的瓷砖留下以用作与洗涤过的瓷砖进行比较的基准物。通过肉眼比较各组的洗过的瓷砖和未洗过的瓷砖的颜色强度来评价耐久性, 颜色较深的表示施用于瓷砖上的组合物有较好的耐久性。

制备程序

丙烯酸酯聚合物乳液 A 和 B

丙烯酸酯聚合物组合物的制备方法为: 依次添加下面表 1 和表 2 中列出的所有组分, 在添加各组分时混合 5 - 10 分钟。所得组合物的固含量约为 18 %。在本发明的实施例和比较例中, 配制的组合物为乳液。

表 1
(乳液 A)

组 分	重量 %
DI H ₂ O	54.67
FC-129	0.015
SWS-211	0.025
Kathon CG/ICP	0.033
DPME	3.65
TPME	0.65
TBEP	1.260
CONLEX V	21.50
RESIN 5550	2.60
WAX 02125	3.40
WAX 392-N35	2.60
DURAPLUS 1	9.600

表 2
(乳液 B)

组 分	重量 %
DI H ₂ O	42.76
DPME	5.00
TBEP	2.36
DBP	0.80
FC-129	0.02
SWS-211	0.03
Kathon CG/ICP	0.03
ESI-CRYL 20/20	20.00
Rhoplex NT 2624	20.00
MC-28	2.50
AC-325	3.50
E-43N	3.00

实施例 1 - 5

以重量(克)计,依次将表 3 中列出的成分混合,制备本发明的杀生物涂布组合物 1 - 5。

表 3
(实施例 1 - 5)

组 分 ¹	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
水	50	50	50	50	50
A - 1110	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
乳液 A	50	50	--	--	50
乳液 B	--	--	50	50	--
氨基甲酸 3 - 碘 - 2 - 丙炔基丁酯	2	--	2	--	--
二碘代甲基对甲苯基砒	--	--	--	--	2
2 - (4 - 噻唑基) 苯并咪唑	--	1	--	1	--

1. 表中各组分的重量以克计。

5

比较例 A - D

用丙烯酸酯乳液 A 或 B 制备比较例 A - D 的组合物。在比较例 A 和 B 中, 组合物的制备未使用杀生物剂, 而在比较例 C 和 D 中, 组合物的制备均使用了 1 克 2 - (4 - 噻唑基) 苯并咪唑作为杀生物剂。比较例的组合物的制备中使用的组分的重量 (以克计) 见表 4。

10

表 4
(比较例 A - D)

组 分	A	B	C	D
水	50	50	50	50
A - 1110	--	--	--	--
乳液 A	50	--	50	--
乳液 B	--	50	--	50
2 - (4 - 噻唑基) 苯并咪唑	--	--	1	1

比较试验

(真菌免疫性试验)

15

将实施例 1、2 和 4 的组合物和比较例 A、B、C 和 D 的乳液按在上面的底材的制备中所描述的方式施用在瓷砖、灰浆和石膏纤维板上。如在数据中所指出的, 在本试验中, 也使用了未处理的底材。在试验之前, 将一些瓷砖在实验室用淋浴室中在 38 °C (100°F) 的连续温水流下洗涤达 8 小时。同样地, 将一些灰浆在同一条件下洗涤达 5 小时。石膏纤维板未洗涤。通过上述真菌免疫性试验对经过上述处理的底材的防霉性进行评价。比较数据和实验条件见表 5。

20

表 5
(真菌免疫性试验)

底 材	涂 层	洗涤时间 (小时)	评 分			
			第 7 日	第 14 日	第 21 日	第 28 日
瓷砖	无	- -	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5
瓷砖	无	1	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5
瓷砖	无	3	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5
瓷砖	无	5	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5
瓷砖	无	8	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5
瓷砖	实施例 2	- -	0 - 0.1	0 - 0.1	0 - 0.1	0 - 0.1
瓷砖	实施例 2	1	0 - 0.1	0 - 0.1	0 - 0.1	0 - 0.1
瓷砖	实施例 2	3	0 - 0.1	0 - 0.1	0 - 0.1	0 - 0.1
瓷砖	实施例 2	5	0.1 - 0.5	0.1 - 0.5	0.1 - 0.5	0.1 - 0.5
瓷砖	实施例 2	8	0.5	0.5	0.5	0.5
瓷砖	实施例 4	- -	0	0	0 - 0.1	0 - 0.1
瓷砖	实施例 4	1	0 - 0.1	0 - 0.1	0 - 0.1	0 - 0.1
瓷砖	实施例 4	3	0 - 0.1	0 - 0.1	0 - 0.1	0 - 0.1
瓷砖	实施例 4	5	0.1 - 0.5	0.1 - 0.5	0.1 - 0.5	0.1 - 0.5
瓷砖	实施例 4	8	0.5	0.5	0.5	0.5
瓷砖	比较例 A	- -	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5
瓷砖	比较例 A	1	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5
瓷砖	比较例 A	3	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5
瓷砖	比较例 A	5	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5
瓷砖	比较例 A	8	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5
瓷砖	比较例 B	- -	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5
瓷砖	比较例 B	1	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5
瓷砖	比较例 B	3	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5
瓷砖	比较例 B	5	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5
瓷砖	比较例 B	8	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5
瓷砖	比较例 C	- -	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5
瓷砖	比较例 C	1	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5
瓷砖	比较例 C	3	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5
瓷砖	比较例 C	5	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5
瓷砖	比较例 C	8	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5

瓷砖	比较例 D	- -	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5
瓷砖	比较例 D	1	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5
瓷砖	比较例 D	3	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5
瓷砖	比较例 D	5	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5
瓷砖	比较例 D	8	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5	2.5 - 3.5
石膏纤维板	无	- -	4	4	4	4
石膏纤维板	实施例 1	- -	0	0	0	0
灰浆	无	- -	1.0	1.0	2.0	2.0
灰浆	无	5	2.0	2.0	2.0	2.5
灰浆	实施例 1	- -	0	0	0	0
灰浆	实施例 1	5	0	0	0	0

如在表 5 中的数据所反映的，真菌免疫性试验确证本发明的聚合物涂层具有优异的抗微生物作用。本发明的组合物在施用至各种试验底材上之后，可在 28 日的期间里提供抗微生物保护，这些涂层的性能不受处理过的底材的时间达 8 小时的连续洗涤的影响。

比较试验

(耐久性)

制备用实施例 1 - 4 和比较例 A - D 的组合物涂布过的瓷砖，并根据上面列出的程序进行耐久性评价。在处理过的底材被洗涤达 8 小时之后用肉眼进行观察时，用实施例 1 - 4 的本发明组合物涂布过的瓷砖的颜色强度仅出现微小的下降。用比较例的组合物涂布过的瓷砖在洗涤之后未显示可看得见的颜色，表明组合物已由于温水洗涤而被彻底洗去。耐久性试验的结果表明，本发明的聚合物涂层即使在与温水的长期接触之后，也能很好地粘附在瓷砖表面上。另一方面，用比较例的组合物处理过的瓷砖对瓷砖表面的粘附性差。

虽然对本发明的最佳实施方式的细节进行了讨论并进行了较详细的描述，本领域的技术人员将明白，可对描述的实施方式进行各种变化和改良而不偏离下述权利要求书所确定的本发明的实质和范围。