

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09D 5/14 (2006.01)

C09D 5/03 (2006.01)

A01N 25/12 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 98811834.3

[45] 授权公告日 2007 年 7 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 1328331C

[22] 申请日 1998.10.2 [21] 申请号 98811834.3

[30] 优先权

[32] 1997.10.3 [33] US [31] 60/061,099

[86] 国际申请 PCT/EP1998/006282 1998.10.2

[87] 国际公布 WO1999/018162 英 1999.4.15

[85] 进入国家阶段日期 2000.6.5

[73] 专利权人 纳慕尔杜邦公司

地址 德国特拉华州威尔明顿

[72] 发明人 F·L·库明斯 P·戈特施林

J·R·哈格林

[56] 参考文献

US 4663359A 1987.5.5

US 5118346A 1992.6.2

审查员 张 丽

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 庞立志 谭明胜

权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图 1 页

[54] 发明名称

杀微生物粉末涂料组合物及其制备和应用

[57] 摘要

杀微生物粉末涂料组合物，该组合物包含基于环氧树脂、聚酯树脂、丙烯酸树脂和/或聚氨酯树脂的热塑性和/或热固性树脂和杀微生物剂，其中杀微生物剂为液态生物活性材料和/或特别挑选的固态生物活性材料并且其中杀微生物剂是与热塑性和/或热固性粉末颗粒均匀混合或结合的。

1. 杀微生物粉末涂料组合物，该组合物包括以环氧树脂、聚酯树脂、丙烯酸树脂和/或聚氨酯树脂为基础的热塑性和/或热固性树脂和杀微生物剂，其中杀微生物剂为液态生物活性材料和/或固态生物活性材料，其不与组合物的其它组分反应，

所述固态生物活性材料选自固态噻嗪硫酮、硫羟邻苯二甲酰亚胺、羟基苯甲酸酯、硝基丙二醇、甲苯基磺内酯和/或邻苯二甲腈，其中通过

a) 通过软化热塑性和/或热固性粉末颗粒的表面而使固态生物活性材料的颗粒与所述粉末颗粒结合而将该生物活性材料的颗粒粘接在所述粉末颗粒上，或

b) 将组分溶解在溶剂中并且除去该溶剂，

使杀微生物剂与热塑性和/或热固性粉末颗粒均匀混合或结合。

2. 根据权利要求 1 的粉末涂料组合物，其特征在于粉末涂料组合物包括：

占树脂总重 80 - 99.99 重量%的一种或多种以环氧树脂、聚酯树脂、丙烯酸树脂和/或聚氨酯树脂为基础的热固性和/或热塑性树脂和

占树脂总重 0.01 - 20 重量%的一种或多种液态杀微生物剂和/或固态杀微生物剂。

3. 根据权利要求 1 或 2 的粉末涂料组合物，其特征在于液态杀微生物剂是不能被干混到粉末中以产生涂料的杀微生物剂。

4. 根据权利要求 3 的粉末涂料组合物，其特征在于液态杀微生物剂包括氰基乙酰胺和/或液态噻嗪硫酮。

5. 根据权利要求 4 的粉末涂料组合物，其特征在于液态杀微生物剂包括二溴氰基乙酰胺。

6. 根据权利要求 1 的粉末涂料组合物，其特征在于固态生物活性材料选自 N-(三氯甲基)硫羟邻苯二甲酰亚胺、2-溴-2-硝基-1,3-丙二醇、3,5-二甲基四氢-1,3,5-2H-噻嗪-2-硫酮、二碘甲基对甲苯基磺内酯和/或对羟基苯甲酸丁酯。

7. 通过将杀微生物剂均匀混合在以环氧树脂、聚酯树脂、丙烯酸树脂和/或聚氨酯树脂为基础的热塑性和/或热固性树脂颗粒中制备权利要求 1 - 6 之任意一项的杀微生物粉末涂料组合物的方法，其中

通过:

a) 通过软化热塑性和/或热固性粉末颗粒的表面而使固态生物活性材料的颗粒与所述粉末颗粒结合而将该生物活性材料的颗粒粘接在所述粉末颗粒上, 或

b) 将组分溶解在溶剂中并且除去该溶剂

使杀微生物剂均匀混合在以环氧树脂、聚酯树脂、丙烯酸树脂和/或聚氨酯树脂为基础的热塑性和/或热固性树脂颗粒中。

8. 根据权利要求 7 的方法, 其特征在于首先将液态杀微生物剂与固态载体材料颗粒混合。

9. 权利要求 1-6 之任意一项的粉末涂料组合物用于涂覆底材的应用。

10. 用权利要求 1-6 之任意一项的杀微生物粉末涂料组合物涂覆的底材。

杀微生物粉末涂料组合物及其制备和应用

本发明涉及可用于涂覆在例如充满细菌和/或真菌的环境中使用的产品的杀微生物粉末涂料组合物。此外，本发明涉及生产这种杀微生物粉末涂料组合物的方法、其在涂覆底材方面的应用以及已涂覆的底材。

需要能够抑制、控制或消除细菌或真菌生长的材料和产品以促进提高保健和卫生条件。含有抗细菌剂和/或抗真菌剂的涂料粉末可满足这一需要。当将涂料粉末制剂施涂在制品上时，接触涂料可以杀死或抑制某些特定细菌如金黄色葡萄球菌、大肠杆菌、枯草芽孢杆菌、粪链球菌、鼠伤寒沙门氏菌、铜绿假单胞菌、革兰氏阳性菌、及其它革兰氏阴性菌的生长。它也可抑制某些更高级生物体如藻类、真菌、丝状真菌（曲霉、短梗霉、葡萄孢、长喙壳、*Cucurbitaria*、镰刀菌、和青霉类）、酵母菌和某些病毒的生长。这种粉末涂料的可能应用可包括制备储藏和展览食物的架子或橱柜、休息室货架隔板、小便池、便盆、集油器、油炸物篮提手、外科仪器、垃圾处理设备、存料场大门、给料槽、学校设备、柜台表面、马桶座圈和扶手、游泳池设备、围栏、楼梯扶手、医用仪器盘、器具及手柄、洗碗机、汽车座、公共接触/使用的设备、龙头和门把手、废物容器、椅座、凳子、长椅、水池、公共汽车和火车扶手、玩具、医疗家具和设备、医疗装置及其它工业、农业或消费产品。

因此，例如 GB-A 2 297 552 和 WO 97/46 626 描述了一种粉末涂料组合物，该组合物包含与涂覆诸如铁金属、镀锌钢、铝等金属的杀微生物剂结合使用的干粉。适宜的杀微生物剂种类为二苯醚、二甲基脲和氨基甲酸酯。

可将杀微生物剂粉末与粉末树脂，特别是聚酯和环氧聚酯，以及硬化剂混合形成涂料组合物基体或者将杀微生物剂引入到基体粉末中。为此杀微生物剂必须具有与基体粉末相同的物理特性和相似的粒度分布。而且，要求各组分充分混合。杀微生物剂的比例占总粉末组合物重量的 0.1 - 10%。

US 4 629 645 涉及一种用于施加到墙壁、地板或天棚表面的抗霉

的涂布板材，包含一层含有杀真菌剂的粉末涂料。杀真菌剂可以是例如苯并咪唑。在制备粉末涂料材料期间将杀真菌剂粉末加入到树脂中或者在所谓的干混法中将其与树脂一起混合。

US 5 238 749 描述了一种用于金属和其它底材的涂层的抗微生物粉末组合物。底材可涂覆热固性和热塑性材料的组合物，其一或两者都可混合抗微生物剂。适宜的热固性树脂例如胺固化的环氧化物如双酚 A 的二环氧甘油醚。适宜的热塑性材料例如尼龙 11、聚偏氟乙烯聚合物、聚乙烯。就杀微生物剂而言可特别使用氯代酚和双胍酰亚胺盐酸盐。通常将粉末状杀微生物剂与热塑性或热固性材料共混。

上述杀微生物粉末涂料组合物的生产方法可对该组合物的杀微生物活性产生不利影响。杀微生物涂料组合物各组分的充分混合以及杀微生物剂、树脂及硬化剂和任何其它组分在粉末颗粒中的不均匀分布都可降低杀微生物活性和/或涂料的质量。由于剪切应力强烈的搅拌和挤塑过程会破坏颗粒并且也降低杀微生物活性。

本发明的目的是提供一种杀微生物粉末涂料组合物，与现有技术相反，该组合物为已涂覆产品提供长期稳定的杀微生物活性并且还具有良好的涂覆膜性能，优选耐化学品性和抗腐蚀性。本发明的另一个目的为制备杀微生物粉末涂料组合物的方法，该方法提供一种使杀微生物剂均匀分布到涂料组合物中的简单制备方法。

所述目的是通过提供杀微生物涂料粉末组合物而实现的，所述组合物是以热塑性和/或热固性树脂，特别是环氧树脂、聚酯树脂、丙烯酸树脂和/或聚氨酯树脂，和杀微生物剂为基础的，杀微生物剂是液态的生物活性材料和/或特别挑选的固态生物活性材料。

本发明的目的特别是通过提供包含下列组分的杀微生物粉末涂料组合物而实现的，所述组合物包含：

占树脂总重 80 - 99.99 重量% 的一种或多种以环氧树脂、聚酯树脂、丙烯酸树脂和/或聚氨酯树脂为基础的热固性和/或热塑性树脂和

占树脂总重 0.01 - 20 重量% 的一种或多种液态杀微生物剂或特别挑选的固态杀微生物剂。

液态杀微生物剂和特别挑选的固态杀微生物剂是非反应性的杀微生物剂。非反应性杀微生物剂为在任何明显程度上，即在以致于对其抗菌或抗真菌性能产生不利影响的程度上，不与组合物中的其它组分

反应的杀微生物剂。

优选这些生物活性材料不应包含有机游离酸基团、游离胺基团、伯醇基团或环氧乙烷基团。一般适宜的生物活性材料可包括下列官能团：酰胺、仲胺、取代的氨基甲酸酯、氰基（或腈）、卤素、酯、金属盐、硝基、酚、砒、噻嗪、噻唑、噻唑啉酮、和硫代邻苯二甲酰亚胺。

作为杀微生物剂，可特别使用液态生物活性材料和/或特别挑选的固态生物活性材料。

杀微生物剂的实例为邻苯二甲酰亚胺，例如硫羟邻苯二甲酰亚胺；乙酰胺，例如氰基乙酰胺和溴氰基乙酰胺；邻苯二甲腈；羟基苯甲酸酯，例如羟基苯甲酸丙酯和丁酯；异噻唑啉酮；噻嗪硫酮，例如二甲基四氢噻嗪硫酮；硝基丙二醇，例如溴硝基丙二醇；氨基甲酸酯；甲基脲；苯并咪唑；N-水杨酰苯胺；乙酸汞；有机锌化合物；甲苯基磺内酯，例如碘甲基甲苯基磺内酯及它们的组合物。

液态杀微生物剂优选为不能被干混入粉末中以形成有效涂料或只能在复杂条件下被粉碎的杀微生物剂。液态杀微生物剂例如为且优选为氰基乙酰胺，例如二溴氰基乙酰胺(Amerstad(300)，和液态噻嗪硫酮及它们的组合物。

作为特别挑选的固态生物活性材料可使用固态或粉末化的杀微生物剂，例如选自噻嗪硫酮，例如 3,5-二甲基四氢-1,3,5-2H-噻嗪-2-硫酮(Nuosept®S)；硫羟邻苯二甲酰亚胺，例如 N-(三氯甲基)硫羟邻苯二甲酰亚胺(Fungitrol®11)；羟基苯甲酸酯，例如对羟基苯甲酸丙酯和丁酯(Propyl Parabens®和 Butyl Parabens®)；邻苯二甲腈，例如四氯间苯二甲腈(Nuocide®960)；硝基丙二醇，例如 2-溴-2-硝基-1,3-丙二醇(Canguard®409)；甲苯基磺内酯，例如二碘甲基对甲苯基磺内酯(Amical®WP)及它们的组合物。

2-溴-2-硝基-1,3-丙二醇(Canguard®409)、二碘甲基对甲苯基磺内酯(Amical®WP)、3,5-二甲基四氢-1,3,5-2H-噻嗪-2-硫酮(Nuosept®S)、N-(三氯甲基)硫羟邻苯二甲酰亚胺(Fungitrol®11)、对羟基苯甲酸丁酯(Butyl Parabens®)及它们的组合物是优选可使用的。

对于给定的粉末涂料基体，要考虑诸如分子大小、官能团极性及生物活性材料的溶解性等因素。

根据目的和用途以及生物活性材料的不同和主体,引入到粉末涂料组合物中的生物活性材料的量可在树脂重量的 0.01 - 20 重量%之间变化。适宜的量占树脂重量的 0.01 - 10 重量%,例如 0.05 - 8 重量%。

作为适宜的热固性和/或热塑性材料可以使用基于聚环氧、聚酯、聚丙烯酸酯和/或聚氨酯化合物的树脂。特别适宜的热固性树脂为例如以饱和和/或不饱和、含羧基和/或含羟基的聚酯、聚环氧化物和/或聚酯环氧化物,优选双酚 A 二环氧甘油醚类的环氧化物为基础的树脂。这类树脂的其它实例为双酚 A 和表氯醇的聚合反应产物及双酚 A 和混有双酚 A 和 2-甲基咪唑的表氯醇的反应产物。

可以使用的适宜热塑性树脂包括例如尼龙、聚氯乙烯(PVC)、聚乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚丙烯等。

也可以使用其它的热塑性或热固性树脂,例如聚氨酯、聚酯-氨酯、聚(甲基)丙烯酸酯、聚(甲基)丙烯酸、改性的共聚物如用环氧化物、羧基、异氰酸酯和/或酰胺基团改性的共聚物,并且认为混合物(环氧聚酯和环氧丙烯酸树脂的混合物)是当前考虑的申请中的较好候选物。

“(甲基)丙烯酰基”是丙烯酰基和/或甲基丙烯酰基化合物的同义词。

热固性和/或热塑性树脂材料可被另外的树脂如环氧可溶酚醛树脂、酚醛树脂和蜜胺树脂部分代替。酚醛树脂的实例为酚醛树脂 A 或酚醛清漆,蜜胺树脂的实例为丁醇和/或甲醇醚化的蜜胺。

硬化剂组分以常规量存在,一般为与树脂组分的官能团反应以获得所要求交联度的量。

作为硬化剂可以使用用于热固性和热塑性树脂的常规硬化剂。可以使用的硬化剂的实例为双氰胺及其衍生物、羧酸及其酐、脂环族、脂族或芳族聚异氰酸酯、环氧官能化的交联剂,例如异氰脲酸环氧丙醇酯(TGIC)、基于二甘醇的聚缩水甘油醚、缩水甘油基官能化的(甲基)丙烯酸共聚物以及含氨基-、酰氨基-或羟基-的交联剂。

可以以常规量加入无机和/或有机颜料、填料和/或常规添加剂以提高特定的物理性能、美观、耐久力或其它特性。常规涂料添加剂是涂料领域熟悉的添加剂。用量在技术工人熟悉的范围内。例如,组合

物可包含 0-50 重量% 一种或多种颜料和/或填料。添加剂的用量可以为例如 0.01-10 重量%。

颜料和/或填料的实例为金属粉末、二氧化钛、氧化铁、氧化镁、铬酸锌、碳黑、硫酸钡、偶合红、硫靛、葱醌、酞菁蓝、偶氮等。常规涂料添加剂的实例为触变剂、流平剂、加速剂、催化剂、助流剂及改进例如抗刮性、紫外稳定性、光泽等的添加剂。

本发明还提供了制备杀微生物粉末涂料组合物的方法。

涂料粉末可通过熔融挤塑法制备。在此方法中粉末组合物的组分如树脂及其硬化剂以及添加剂基本上是被共同混合、加热并挤塑成片材形式，将其造粒并研磨成所要求的粉末尺寸。

根据本发明杀微生物涂料粉末组合物可通过熔融挤塑法例如图 1 所示方法制备。通过预混器(5)将粉末配制物混合，粉末配制物包含装在料仓 1 中的一种或多种树脂，装在料仓 2 中的一种或多种生物活性材料，以及装在料仓 3 中的填料、增量剂、流动添加剂、催化剂、硬化剂、颜料及其它添加剂。固化剂可装在料仓 4 中。替代独立的料仓 1-4，一个或多个料仓可接收全部或部分装入 4 个料仓中的各组分。然后将混合物加到挤出机(6)中，加热到足以将大部分主要组分熔融并混合的温度。50-150℃是足够的。通过骤冷辊(7)将熔融挤出物立即冷却成固体形式。将固体片材进一步分解成适当尺寸的料屑。将这些料屑加入到研磨机(8)中，使料屑减小成为精细颗粒，例如平均粒度为约 10-50 微米。由此获得的粉末有利地具有高于储存温度的玻璃化转变温度。还配有滤尘器(9)、筛网(10)和粉末检测站(11, 12)。

根据本发明特别是不能被干混进粉末中以达到可始终如一地有效防止细菌和/或真菌的浓度的液态生物活性材料可以在挤塑前在预混机中很容易地与其它组分混合。

替代地，且优选可以首先将液态生物活性材料与固态载体材料如硅石、粘土或其它树脂(母料)颗粒混合，然后可将这种包含液态生物活性材料的干混物混入树脂配制物中。

例如，可在例如室温使用产生活性成分的高浓度的高剪切将液态生物活性材料与固态载体材料的颗粒混合，特别是混入锻制的固态材料如硅石中。固态载体材料可吸收液态杀微生物颗粒并通过载体材料传输到粉末组合物中。然后可将所得颗粒状固体处理成为满足本发明

目的的固态杀微生物材料。固态载体材料为例如硅石和粘土。

另一个方法是将液态杀微生物剂与部分粉末树脂混合并且如果需要再与一些添加剂混合以获得母料，然后可将该母料与涂料组合物的其它组分混合。

优选方法为将液态杀微生物剂与固态载体材料如硅石和粘土颗粒混合。

特别挑选的固态生物活性材料可直接与配制物组分预混合。

根据本发明也可通过“结合”方法将固态杀微生物剂引入到粉末组合物中。该方法是用一种或多种生物活性材料改性，优选后续改性粉末涂料组合物的简便且舒适的方法。特别地通过使用冲击熔融将固态杀微生物剂颗粒与涂料粉末颗粒结合。为此粉末涂料基体可以常规方法例如通过熔融挤塑生产。然后处理各粉末涂料颗粒以软化其表面使生物活性材料粘接在其上并均匀地与之相结合。

固态杀微生物剂优选可通过上述结合方法引入到粉末组合物中。

液态和固态杀微生物剂也可通过下列方式引入到粉末涂料颗粒中：将其与其它粉末涂料制剂组分溶解在或混合在适当的溶剂如有机液体或超临界流体中，随后以能得到粉末或可被加工成粉末的固态产物的方式除去液体。

可通过任何便利的喷涂技术，如手工或自动静电或摩擦静电喷涂将杀微生物粉末涂料组合物施涂到金属或非金属表面如塑料、木器、玻璃、纤维网上。也可以使用其它方法，如流化床涂装法或火焰喷涂法。

根据被涂覆制品的要求，对底材表面进行化学预处理和/或涂底漆（涂底层）是必要的。

这些粉末涂料特别可能的应用可包括食品制造领域、医院、垃圾处理、存料场领域、动物饲料槽、学校、厨房、游泳池领域、洗碗机、汽车设备、公共接触设备、公共运输设备、玩具、及其它工业、农业或消费产品。

将粉末涂料组合物的带电颗粒喷涂到底材上直至获得所要求的厚度。

沉积结束后，将已涂覆的底材随后放到烘炉例如电烘炉或燃气烘炉上以固化涂料。固化温度一般为 100 - 270℃。对于许多底材固化时间可

约为 5-20 分钟，但根据涂料类型和固化体系该时间可由小于 1 分钟变化至大于 1 小时。

除了热方法外，固化也可通过电子束方法或光化学方法如紫外、红外等进行。

涂料的固化可借助热传导、对流、辐射或其联合来实现。

可将粉末涂料组合物施涂到底材上，以便与涂料接触就会杀死或抑制细菌和/或真菌的生长。

使用根据本发明制备的杀微生物粉末涂料组合物可以制备具有长期稳定杀微生物活性及优异涂覆膜性能如耐化学品性和耐腐蚀性及持久性的粉末体系。有利的是固化后在涂覆膜中不存在可见的泡沫——有泡沫表明杀微生物剂挥发。存在泡沫通常指示在固化过程中有些生物活性材料可能已被挥发了。

作为根据本发明生产方法的结果，生物活性材料可与热塑性和/或热固性树脂颗粒均匀混合或结合，并且得到均匀的涂层。

特别是在特别挑选的固态杀微生物剂的情况下，不要求固态生物活性材料必须具有特定的粒度或特定的粒度分布，特别是在使用“粘合”方法的情况下。对于固态杀微生物剂优选通过粘合方法可以减少特别精细粉末颗粒的数量。而且由于生物活性材料与粉末颗粒的粘合，飞漆可被回收并在施涂过程中再利用。

在液态杀微生物剂的情况下，可通过使用固态载体材料如硅石和粘土的生产方法来获得杀微生物剂在粉末涂料颗粒中的均匀分布。

本发明还涉及已用本发明的杀菌粉末涂料组合物涂覆的底材。

实施例

粉末涂覆底材

包括下列组分的催化的酚固化的环氧粉末涂料：

化学组成	每百份中份数
Shell Epon ® DPS 2014	60
Shell Epon ® DPS 2012	40
Dow Chemical®DEH 84	37
Estron Resiflow®P-67	1.3
Harcros Copperas®Red Iron Oxide R-9998	0.06
BASF Sicotrans ®Yellow L 1916	0.12

Cabot Cab-o-Sil®M5

0.27

Shell Epon®DPS 2014 和 Shell Epon ® DPS 2012 都是双酚 A 和表氯醇的聚合反应产物。Dow Chemical (DEH 84 为一种聚合物, 它是双酚 A 和混有双酚 A 和 2-甲基咪唑的表氯醇的反应产物。Estron Resiflow (P-67、Harcros Copperas (Red Iron Oxide R-9998 、BASF Sicotrans (Yed、Cabot Cab-0-Sil (M5 用作填料、助流剂和颜料。

杀微生物剂

N-(三氯甲基)-硫羟邻苯二甲酰亚胺(Fungitrol(11)、二溴氟基乙酰胺(Amerstat(300)、对羟基苯甲酸丁酯(Butyl Parabens()。

试验杀微生物活性

进行杀微生物活性试验以确定某些挑选的杀微生物剂在被引入到粉末涂料中后是否能保持其生物活性。

1. 样品制备

制备在涂料基体中以两种浓度(树脂重量的 0.1% 和 1.0%) 包含一种杀微生物剂的样品和两种涂料固化度的样品。底材由 2.54 cm × 2.54 cm × 0.08 cm 的钢试样块组成, 试样块的前后都涂有给出的涂料配制物。边缘涂有黑色有机硅树脂以防止试样块生锈, 这会影响对试验结果的解释。

包括不含添加剂的配制物的对照样品和只含用来封边的黑色有机硅树脂的对照样品。

目标细菌有机体包括铜绿假单胞菌、大肠杆菌、和鼠伤寒沙门氏菌。也可使用包含这些有机体混合物的细菌的原料混合物。

目标真菌孢子包括黑曲霉、黄青霉和出芽短梗霉 (*Aerobasidium pullilans*) 。

2. 样品描述

根据下列步骤制备 5 组样品:

对于每种杀微生物剂, 用正常程序: 193℃ 10 分钟将涂层厚度为 7 - 8 密耳的两组试样板固化。

对于每种杀微生物剂, 用正常程序将杀微生物剂浓度为 0.1% 和 1% 且涂层厚度为 7 - 8 密耳的两组试样板固化。

制备下列样品, 每个样品的杀微生物剂浓度均为树脂重量的 1%。

对于每种杀微生物剂，用正常程序将涂层厚度为 3.0 - 4.5 密耳的两组试样板固化。

3. 杀微生物活性试验

每个样品均进行两项试验：(1) 细菌或真菌菌落的抑制带，和 (2) 细菌或孢子计数。利用这些试验以确定四星期后每个样品的效率或强度。抑制带是以毫米测定的而细菌或孢子计数是以数字表示的。

所用试验有机体为铜绿假单胞菌、金黄色葡萄球菌、和大肠杆菌。将试样块无菌地放在移种培养基中，已涂覆表面与琼脂接触并根据 ASTM G-22 进行培养。培养后，用无菌棉拭擦已涂覆表面，然后用棉拭在胰蛋白酶大豆琼脂 (TSA) 板上划线。在 32℃ 将该板培养两个 24 小时即 48 小时，然后根据所观察到的菌落形成单位数分为“0” (性能良好) 至“4” (性能不良) 级。

根据 ASTM D 5590-95 测试对真菌生长的抵抗性。目标有机体为在混合孢子悬浮液中的黑曲霉 (ATCC 6275)、黄青霉 (ATCC 11797) 和出芽短梗霉 (ATCC 9348)。将样品无菌地放在凝固的麦芽琼脂平板上并随后接种每个样品。

结果

1. 抑制细菌生长

1.1 下面归纳了对抑制细菌生长研究的数据。

细菌盖度为 0 表示未检测到细菌，而 4 级表示完全覆盖：

杀微生物剂	平均细菌盖度
对照样品	3.0 ± 1.7
FUNGITROL®11 (HULS)	2.8 ± 1.8
BUTYL PARABENS® (ISI)	2.6 ± 1.3
AMERSTAT®300 (DREW)	1.6 ± 1.5

1.2 浓度影响

将杀微生物剂的量由 1.0% 降至 0.1% (占总树脂重量) 的影响是最小的；对涂料的杀微生物性能几乎无影响。因此，较低的浓度就足够了。

1.3 过烘的影响

过度烘焙样品的影响是提高了抗菌性。这显然是涂料本身固有的并且是除了挑选杀微生物剂之外影响薄膜抗菌性的最大因素。通过过

烘提高涂料的交联密度从而提高了其耐攻击性。

1.4 涂层厚度的影响

将涂层厚度降低到原厚度的约 1/2 对薄膜的杀微生物性能影响很小。

1.5 讨论和结论

结果显示，经过四星期暴露试验，Amerstat®300 配制物具有最佳性能，Butyl Parabens (性能也不错。

2. 含杀微生物剂的粉末涂料的抗真菌性能

将上面所列杀微生物剂也暴露于真菌孢子中四星期。该研究结果显示粉末涂料基体对真菌进攻具有强大的内在抵抗性，而且，一些涂料显示四星期暴露后其表面没有真菌生长。浓度为 1% 时，由 Butyl Parabens (制成的涂料粉末没有可见的真菌生长。Fungitrol (11 和 Amerstat (300 具有非常少量的真菌生长但是其程度在实验检测误差之内。

3. 含杀微生物剂的粉末涂料的短期杀微生物性能

用 Fungitrol®11、Butyl Parabens®和 Amerstat®300 杀微生物制剂-0.1% 和 1% - 涂覆钢试样块并按照 ASTM D 5588-94 将其暴露在含有细菌铜绿假单胞菌、金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的混合物中。

用 70% 乙醇/水溶液洗涤试样块之后，将其放入无菌的培养皿中，接种，并在试验期间于 32℃ 培养。在适当的间隔通过用无菌棉拭对每个样品划线检测每个样品中活微生物的存在，随后用棉拭在胰蛋白酶大豆琼脂上划线。将该平板在 32℃ 培养 48 小时。沿着划线不存在微生物生长表明对应的样品不包含活的微生物细胞。存在微生物生长表明不是无菌的，即样品包含活的微生物污染。通过用无菌棉拭将等分样品转移到培养管中的胰蛋白酶大豆培养液内来检验样品的低程度细菌污染。将培养管在 32℃ 培养 24 小时，在胰蛋白酶大豆琼脂平板上划线，并将该板在 32℃ 培养 24-48 小时。开始时检测到大量的细菌生长并且 4 小时后所有样品均有；但是，暴露 24 小时后，样品中出现差别。培养 72 小时后，Butyl Parabens®配制物没有细菌生长，是真正无菌的。

对照样品和 Fungitrol®11 配制物显示了少量至大量的生长。

4. 含杀微生物剂的粉末涂料的短期杀真菌性能

用上面所列杀微生物剂配制物涂覆钢试样块并按照 ASTM D 5588-94 将其暴露在含有真菌孢子黑曲霉、黄青霉和出芽短梗霉的混合物中。用 70% 乙醇/水溶液洗涤试样块之后，将其放入无菌的培养皿中，接种，并在试验期间于 28℃ 培养。在适当的间隔通过用无菌棉拭对每个样品划线检测每个样品中活微生物的存在，随后用棉拭在土豆葡萄糖琼脂（对于真菌调节 pH 为 3.5）上划线。将该平板也在 28℃ 培养。沿着划线不存在微生物生长表明对应的样品不包含活的微生物细胞。存在微生物生长表明不是无菌的，即样品包含活的微生物污染。

开始时检测到大量真菌生长并且 4 小时后所有样品均有；但是，暴露 24 小时后，样品同样存在差别。培养 72 小时后，对照样品、Fungitrol®11 和 Butyl Parabens®配制物没有（或显示很低程度的）细菌生长。一组对照样品显示了大量生长。

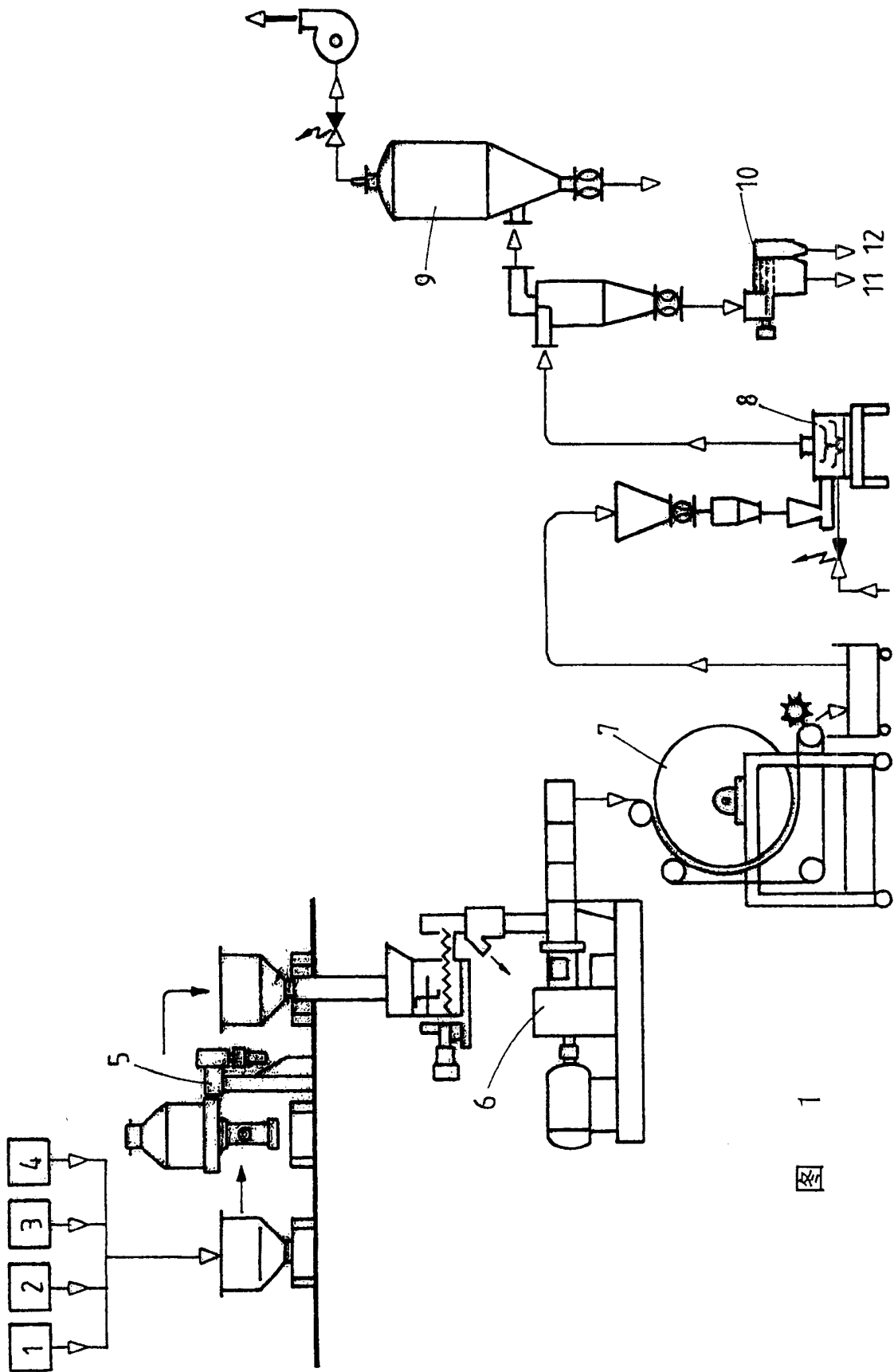


图 1