



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104583255 B

(45)授权公告日 2017. 11. 14

(21)申请号 201380039794.6

(22)申请日 2013.06.21

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104583255 A

(43)申请公布日 2015.04.29

(30)优先权数据
12173285.3 2012.06.22 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.01.27

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2013/063063 2013.06.21

(87)PCT国际申请的公布数据
W02013/190121 EN 2013.12.27

(73)专利权人 PPG涂料欧洲有限责任公司
地址 荷兰阿姆斯特丹

(72)发明人 C·S·布勒西 M·A·勒亚斯
A·P·马加兰 M·沃斯
M·吉拉德

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专
利商标事务所 11038
代理人 夏正东

(51)Int.Cl.
C08F 230/08(2006.01)
C09D 5/16(2006.01)
C09D 143/04(2006.01)

(56)对比文件
JP 特开2000-109697 A,2000.04.18,
JP 特开平6-172473 A,1994.06.21,
CN 101875707 A,2010.11.03,
JP 特开平11-166152 A,1999.06.22,
审查员 王恒

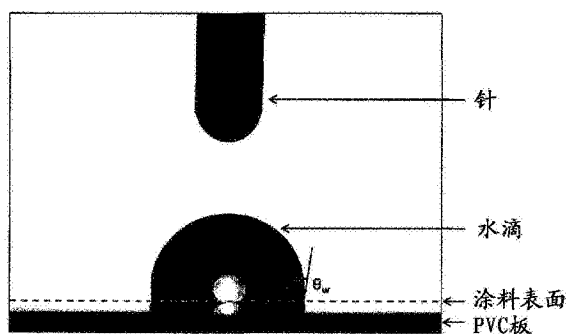
权利要求书2页 说明书16页 附图2页

(54)发明名称

防污涂料组合物

(57)摘要

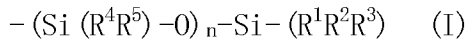
一种适用于所述表面的防污涂料组合物。该涂料包括嵌段共聚物粘合剂。该共聚物包括至少两个聚合物嵌段A和B,嵌段A中至少50%的单体单元是烯属不饱和羧酸、磺酸或磷酸的单体残基。该单体残基具有在甲硅烷基基团中包含至少3个硅原子的甲硅烷基酯侧基。本发明还描述了用涂料涂覆的基材,嵌段共聚物粘合剂和用于制备嵌段共聚物粘合剂的方法。



接触角测量

1. 一种施用于表面的防污涂料组合物,其包括嵌段共聚物粘合剂,所述共聚物包括至少两个聚合物嵌段A和B,嵌段A中至少50%的单体单元是:-

(a) 烯属不饱和羧酸、磺酸或磷酸的单体残基,其中所述单体残基具有在甲硅烷基基团上包含至少3个硅原子的甲硅烷基酯侧基,其中甲硅烷基通过式(I)表示:



其中每个 R^4 和 R^5 独立地选自 $-\text{O}-\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ 或 $-\text{O}-\text{SiR}^4\text{R}^5$ 或 $-\text{O}-\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3$,或者可以是氢或羟基,或者可以独立地选自 C_1-C_{20} 烃基基团,

并且 R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地表示氢、羟基,或者可以独立地选自 C_1-C_{20} 烃基基团,

并且其中每个 n 独立地表示1到1000的 $-\text{Si}(\text{R}^4)(\text{R}^5)-\text{O}-$ 单元的数目,前提是当没有 R^4 和 R^5 基团存在于包括硅原子的甲硅烷基基团中时, n 至少为2。

2. 根据权利要求1的涂料组合物,其中嵌段B中至少50%的单体单元是与(a)不同的(b)单体单元。

3. 前述权利要求中任一项的涂料组合物,其中聚合物嵌段A的单体残基包括(C_0-C_8 烷基)丙烯酸、衣康酸、马来酸、富马酸或丁烯酸,或者磺酸或磷酸的等价物,其具有包含至少3个硅原子的甲硅烷基酯基团。

4. 如权利要求1所述的涂料组合物,其中聚合物嵌段A的具有甲硅烷基酯侧基的单体残基衍生自以下化学式的单体:甲基丙烯酸双(三甲基甲硅烷氧基)甲基甲硅烷基酯(MATM2)。

5. 如权利要求1所述的涂料组合物,其中嵌段A的具有甲硅烷基酯侧基的单体残基衍生自以下化学式的单体:甲基丙烯酸三甲基甲硅烷氧基双(二甲基甲硅烷氧基)酯(MADM3)。

6. 如权利要求1的涂料组合物,其中不是所有的嵌段A的单体单元都是类型(a)并且用于嵌段A的合适共聚单体包括(i)包含可以与嵌段B聚合物的任选官能团有反应性的官能团的那些,以及(ii)不包括这些官能团的那些。

7. 如权利要求1的涂料组合物,其中用于嵌段B的合适单体包括但不限于可聚合以形成聚酯、聚氨酯、聚醚、聚丙烯酸类、聚乙烯基、聚环氧化物、聚酰胺、聚脲以及它们的共聚物的那些。

8. 如权利要求1的涂料组合物,其中用于嵌段B的合适单体包括但不限于可共聚以形成聚酯、聚氨酯、聚醚、聚丙烯酸类、聚乙烯基、聚环氧化物、聚酰胺、聚脲以及它们的共聚物的那些。

9. 如权利要求1的涂料组合物,其中用于嵌段B的合适单体或共聚单体包括(i)包含可以或不可以与嵌段A聚合物的任选官能团有反应性的官能团的那些,以及(ii)不包括这些官能团的那些。

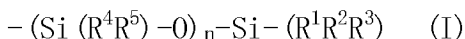
10. 如权利要求1的涂料组合物,其中当 R^4 或 R^5 是基团 $-\text{O}-\text{SiR}^4\text{R}^5$ 或 $-\text{O}-\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ 时,在所述基团内部的 R^4 和 R^5 不是 $-\text{O}-\text{SiR}^4\text{R}^5$ 或 $-\text{O}-\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ 本身。

11. 根据权利要求1的涂料组合物,其进一步包括防污有效量的至少一种生物杀灭剂。

12. 用来自根据权利要求1到11中任一项的防污涂料组合物的涂层涂覆的基材。

13. 包括至少两种聚合物嵌段A和B的嵌段共聚物粘合剂,嵌段A中至少50%的单体单元是:-

(a) 烯属不饱和羧酸、磺酸或磷酸的单体残基,其中所述单体残基具有在甲硅烷基基团中包含至少3个硅原子的甲硅烷基酯侧基,其中甲硅烷基通过式(I)表示:



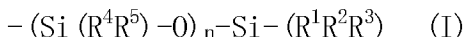
其中每个 R^4 和 R^5 独立地选自 $-\text{O}-\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ 或 $-\text{O}-\text{SiR}^4\text{R}^5\text{O})_n-\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3$,或者可以是氢或羟基,或者可以独立地选自 C_1-C_{20} 烃基基团,

并且 R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地表示氢、羟基,或者可以独立地选自 C_1-C_{20} 烃基基团,

并且其中每个 n 独立地表示1到1000的 $-\text{Si}(\text{R}^4)(\text{R}^5)-\text{O}-$ 单元的数目,前提是当没有 R^4 和 R^5 基团存在于包括硅原子的甲硅烷基基团中时, n 至少为2。

14. 用于制备根据权利要求13的嵌段共聚物粘合剂的方法,其包括以下步骤:使不饱和羧酸、磺酸或磷酸单体任选地与共聚单体聚合以制备嵌段A,使嵌段B的单体任选地与共聚单体聚合以制备嵌段B,嵌段A中至少50%的单体单元是:-

(a) 烯属不饱和羧酸、磺酸或磷酸的单体残基,其中所述单体残基具有在甲硅烷基基团中包含至少3个硅原子的甲硅烷基酯侧基,其中甲硅烷基通过式(I)表示:



其中每个 R^4 和 R^5 独立地选自 $-\text{O}-\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ 或 $-\text{O}-\text{SiR}^4\text{R}^5\text{O})_n-\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3$,或者可以是氢或羟基,或者可以独立地选自 C_1-C_{20} 烃基基团,

并且 R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地表示氢、羟基,或者可以独立地选自 C_1-C_{20} 烃基基团,

并且其中每个 n 独立地表示1到1000的 $-\text{Si}(\text{R}^4)(\text{R}^5)-\text{O}-$ 单元的数目,前提是当没有 R^4 和 R^5 基团存在于包括硅原子的甲硅烷基基团中时, n 至少为2。

15. 根据权利要求14的方法,其中合适的嵌段共聚方法包括阴离子聚合,阳离子聚合,活性聚合或受控自由基聚合(CRP),活性阳离子聚合,开环复分解,ROMP,基团转移聚合,预形成活性聚合嵌段的直接偶合,末端官能化预聚物的偶合,通过使用双官能引发剂的聚合以及前述技术的适当组合。

16. 根据权利要求14或15中任一项的方法,其中所述嵌段共聚物在聚合期间或聚合后通过化学改性进行改性。

17. 根据权利要求16的方法,其中所述化学改性是选自如下的一种或多种:酯化,氢化,水解,季铵化,砷化,硼氢化/氧化,环氧化,氯/溴甲基化以及氢化硅烷化。

18. 根据权利要求17的方法,其中所述酯化是通过权利要求1-11任一项限定的甲硅烷基基团。

防污涂料组合物

[0001] 本发明涉及一种新颖的防污涂料组合物、粘合剂、它们的制备方法、涂料以及用这种涂料涂覆的基材。特别的，本发明涉及在与污垢生物体的去除方面具有改进性质的涂料和组合物。

[0002] 水下结构体上存在的污垢会导致它们性能的降低，例如损害静态结构和水下设备或者降低轮船的速度并且增加燃料消耗。防污涂料因此用于抵抗这种污垢的有害效应。

[0003] 常规的防污涂料主要由一种或多种混合到油漆基质中的生物杀灭剂组成。一种这一系列的船舶涂料，基于有机锡(TBT)聚合物的高度成功的自抛光防污涂料现在已经被立法禁用了。因此，船用涂料化学家目前尝试着提供替代的无锡、自抛光聚合物以便匹配TBT聚合物的效果。

[0004] 自抛光防污涂料倾向于是其具有可水解基团的类型，其以合适的速率在与新鲜水或海水，通常是海水接触时水解。这种涂料可以混合一旦水解就会清除到环境中的生物杀灭剂物质。然而，除此之外，水解的自抛光效应还减少了海洋生物体对容器或水下结构体表面的粘附。因为减少的毒性和因此降低这种涂料的环境影响，可以减少海洋生物体粘附的自抛光涂料，期望其不使用生物杀灭剂，或者使用减少的生物杀灭剂。

[0005] 污垢清除涂料是不同类型的依靠低表面能以防止污垢有机物粘附在涂覆的基材表面的涂料。然而，这种涂料在船只建造环境中是不期望的，因为涂料的“不粘性”本质会污染周围的涂料区域并且导致其他类型的涂料脱层或降低粘附性，例如底漆、建筑涂层和顶部涂层。

[0006] 通常，阻碍海洋生物体粘附的船舶涂料具有两种类型，即自抛光涂料和污垢清除涂料。本发明的目的之一在于提供改进的涂料以防止海洋生物体的粘附。

[0007] W02010045728公开了基于AB型聚苯乙烯嵌段共聚物的低表面能涂料，其中该聚合物嵌段具有不同水平的疏水性。该嵌段共聚物包括聚苯乙烯-聚2-或4-乙烯基吡啶，聚苯乙烯-聚甲基丙烯酸甲酯，聚苯乙烯-聚环氧乙烷以及聚苯乙烯-聚乙二醇。具有ABC或ABA嵌段的这些物质中的多种也是公开的。此外，嵌段可以用提供给嵌段更多的亲水性或更多的疏水性的化学基团改性。这种改性基团的实例是氟化的和环氧乙烷基团。

[0008] US 20110015099A1公开了包括三-[三甲基甲硅烷氧基甲硅烷基](TRIS)基团的单体残基的非生物粘合的聚合物。三-三甲基甲硅烷基丙基甲基丙烯酸酯(M3T)共聚物 and 三元共聚物是明确的。其并没有教导甲硅烷基酯并且也没有例证嵌段共聚物。

[0009] US6828030B教导了包含巯基化合物和甲硅烷基酯共聚物的聚氧化烯烃的嵌段共聚物。该嵌段共聚物要求其表现出包括更少开裂的倾向和良好的粘合性同时保持控制的水解的良好性质平衡。但是其并没有例证具有硅氧烷基团的甲硅烷基酯侧基。也没有暗示具有防污和污垢清除性质的嵌段共聚物。

[0010] 根据本发明，提供了一种在表面施用的防污涂料组合物，该表面优选是金属例如钢表面，例如水解结构体，如船舶的船体，所述涂料组合物包括嵌段共聚物粘合剂，所述共聚物包括至少两种聚合物嵌段A和B，嵌段A中至少50%的单体单元是：

[0011] (a) 烯属不饱和羧酸、磺酸或磷酸的单体残基，其中所述单体残基具有在甲硅烷基

基团上包含至少3个硅原子的甲硅烷基酯侧基。

[0012] 典型的,嵌段B中至少50%的单体单元是:-

[0013] (b) 不是 (a) 的单体单元。

[0014] 优选,嵌段B中至少80%的单体单元不是类型 (a) 的那些的单体单元,更优选,至少95%、最优选至少99%,特别的,至少100%单体单元不是类型 (a) 的那些。

[0015] 有利的,当涂覆在基材上时与由嵌段A和B相同的单体形成的相应统计学共聚物相比,本发明的嵌段共聚物具有更低的表面能,从而在涂料中提供了增强的污垢清除性质。

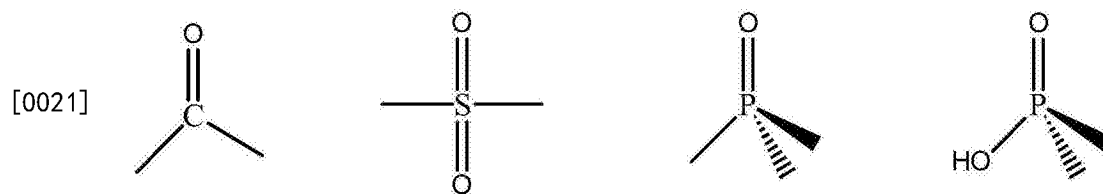
[0016] 聚合物嵌段A和/或B可以是均聚物嵌段或共聚物嵌段。优选,嵌段A的至少80%单体单元是具有在甲硅烷基基团中包含至少3个硅原子的甲硅烷基酯侧基的烯属不饱和羧酸、磺酸或磷酸的单体残基,更优选为至少90%,最优选为大约100%。

[0017] 为了避免疑惑,发明中的聚合物嵌段A可以由相关酸单体的甲硅烷基酯的聚合获得或者相关酸单体残基的酸基团可以在聚合之后酯化。认识到聚合后酯化并不是必要完全的以至于嵌段A中的一些酸残基可能并没有由所述甲硅烷基基团进行甲硅烷基化。然而,典型的,嵌段A中至少55%的单体残基用所述甲硅烷基基团进行甲硅烷基化,更优选为至少75%,最优选为至少90%。典型的,嵌段A中60-100%之间的残基是甲硅烷基酯残基,更典型的为80-100%,最典型的为90-100%,特别为大约100%。

[0018] 关于嵌段A,具有甲硅烷基酯侧基的烯属不饱和羧酸残基,虽然(烷基)丙烯酸例如以上提及的(C₀-C₈烷基)丙烯酸,更优选,(甲基)丙烯酸残基是优选,具有甲硅烷基酯侧基的聚合物可以衍生自任何其他的可聚合烯属不饱和单体或者由此衍生的聚合物在其侧链上具有酸官能度并且能够形成它的甲硅烷基酯,例如衣康酸、马来酸、富马酸、丁烯酸。此外,本发明还延伸为以上丙烯酸类和其他单体的合适磺酸或磷酸等价物。烯属不饱和羧酸是优选的。因此,聚合物嵌段A可以是基于丙烯酸类的或衍生自其他合适的单体。

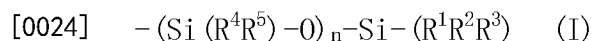
[0019] 更通常的,本发明的聚合物嵌段A可以至少部分地衍生自在侧链或端基中具有酸基团的已知不饱和单体或聚合物,更优选式-Z(OH)_x的酸基团,其中X是1-3的整数,并且

[0020] 其中Z选自下式:



[0022] 优选,不饱和羧酸、磺酸或磷酸是(C₀-s烷基)丙烯酸,更优选,是丙烯酸或甲基丙烯酸,最优选为甲基丙烯酸。

[0023] 优选,甲硅烷基酯的甲硅烷基基团通过式(I)表示:-



[0025] 其中每个R⁴和R⁵都独立地选自-O-SiR¹R²R³或-O-(SiR⁴R⁵O)_n-SiR¹R²R³,或者可以是氢或羟基,或者可以独立地选自C₁-C₂₀烃基基团,

[0026] 并且R¹、R²和R³各自独立地表示氢、羟基,或者可以独立地选自C₁-C₂₀烃基基团,

[0027] 并且优选当R⁴或R⁵是基团-O-(SiR⁴R⁵O)_n-SiR¹R²R³时,在所基团内部的R⁴和R⁵不是-O-(SiR⁴R⁵O)_n-SiR¹R²R³本身,

[0028] 并且其中每个n都独立地表示1到1000的-Si(R⁴)(R⁵)-O-单元的数目,前提是当没

有 R^4 和 R^5 基团存在于包括硅原子的甲硅烷基基团中时, n 至少为2。

[0029] 本发明的 C_1 - C_{20} 烃基基团表示烷基、芳基、烷氧基、酰基、芳氧基、烯基、炔基、芳烷基或芳烷氧基基团, 其可以是其中可能的包括任选被一个或多个取代基取代的支化的、线型的或环状部分, 该取代基独立地选自包括羟基、甲硅烷基、 $-O-SiR^1R^2R^3$ 、 $-O-(SiR^4R^5O)_n-SiR^1R^2R^3$ 、卤素、硝基、氨基(优选叔氨基)或氨基烷基的组, 和/或其被一个或多个氮、氧、硫、 $-C(O)-$ 、 $-C(O)O-$ 或 $-C(O)NH-$ 基团打断, 和/或其被 $-C(O)H$ 、 $-C(O)OH$ 或 $-C(O)NH_2$ 基团封端。以上基团中, C_1 - C_{10} 烃基基团是更优选, 特别为 C_1 - C_4 脂肪族烃基基团, 或者更特别的为甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基或甲氧基, 最特别的为甲基。

[0030] 优选, R^4 和 R^5 各自独立地表示烷基、烷氧基、芳基、羟基基团、 $-O-SiR^1R^2R^3$ 或 $-O-(SiR^4R^5O)_n-SiR^1R^2R^3$ 基团, 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 根据以上定义并且其中优选, $n=1-50$, 更优选 $n=1-10$, 例如 $n=1, 2, 3, 4$ 或 5 。

[0031] 更优选, R^4 和 R^5 各自独立地选自包括烷基基团、羟基基团、烷氧基基团、 $-O-SiR^1R^2R^3$ 基团或 $-O-(SiR^4R^5O)_n-SiR^1R^2R^3$ 基团的组。

[0032] 更优选, R^4 和 R^5 各自独立地选自包括烷基基团、 $-O-(SiR^4R^5O)_n-SiR^1R^2R^3$ 基团和 $-O-SiR^1R^2R^3$ 基团的组, 正如前面定义的。

[0033] 根据本发明的实施方案, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 各自独立地选自包括甲基、乙基、丙基、异丙基、异丁基、正丁基、仲丁基、叔丁基的组。优选, 当它们是烷基基团时, R^4 和 R^5 是甲基或乙基, 更优选为甲基, 最优选 R^4 和 R^5 中的一个或二者都是甲基。

[0034] 当 R^1 、 R^2 和 R^3 是烷基基团时, 它们优选独立地选自 C_1 - C_8 烷基基团, 更优选为 C_1 - C_4 烷基基团, 最优选为甲基、异丙基和正丁基。所述烷基基团可以是支化的或线型的, 并且任选的如前所述被取代。

[0035] 当 R^4 或 R^5 是烷氧基时, 它们优选为 C_1 - C_8 氧基, 其可以是支化的或线型的, 更优选为 C_1 - C_4 氧基, 最优选为甲氧基基团。

[0036] 优选, 当 R^4 - R^5 基团中的任意一个选择为 $-O-SiR^1R^2R^3$ 或 $-O-(SiR^4R^5O)_n-SiR^1R^2R^3$ 并且这些基团被取代时, 取代基在 R^1 - R^5 基团上并且优选其被羟基、甲硅烷基、卤素、氨基或氨基烷基取代。

[0037] 优选, 通式(I)中 R^4 或 R^5 中的至少一个, 特别是与邻近通式(I)中聚合物主链的Si相连的 R^4 或 R^5 中的至少一个选自 $-O-(SiR^4R^5O)_n-SiR^1R^2R^3$ 或 $-O-SiR^1R^2R^3$, 优选 R^4 或 R^5 中的至少一个, 特别是与邻近通式(I)聚合物主链的Si相连的 R^4 或 R^5 中的至少一个是 $-O-SiR^1R^2R^3$, 更优选, 与通式(I)中相同Si相连的 R^4 和 R^5 都选自 $-O-(SiR^4R^5O)_n-SiR^1R^2R^3$ 或 $-O-SiR^1R^2R^3$, 特别是与邻近通式(I)聚合物主链的Si相连的 R^4 和 R^5 都选自 $-O-(SiR^4R^5O)_n-SiR^1R^2R^3$ 或 $-O-SiR^1R^2R^3$, 最优选与通式(I)中相同Si相连的 R^4 和 R^5 都是 $-O-SiR^1R^2R^3$, 特别是与邻近通式(I)聚合物主链相邻的Si相连的 R^4 和 R^5 都是 $-O-SiR^1R^2R^3$ 。

[0038] 用于嵌段A的甲硅烷基酯单体的合适实例包括MAD3M和MATM2, 即1-(甲基丙烯酰氧基)-1,1,3,3,5,5,7,7,7-九甲基-四硅氧烷和3-(甲基丙烯酰氧基)-1,1,1,3,5,5,5-七甲基-三硅氧烷。

[0039] 合适的, 正如上面指出的, 每个 n 都独立地表示 $-Si(R^4)(R^5)O-$ 单元的数目, 且其中每个 n 都独立地表示1到1000, 优选在1到500的范围内, 更优选在1到50的范围内, 最优选在1到20的范围内, 例如1、2、3、4或5, 例如1。

[0040] 优选,式(I)的侧链存在于聚合物嵌段A中1-100%的残留单体单元上,更优选为50-100%,最优选为单体单元的80-100%。

[0041] 优选,式(I)的基团以1-99%w/w的范围存在于嵌段共聚物中,更优选为5-75%w/w,最优选为15-55%w/w。

[0042] 在其中不是嵌段A的所有单体单元都是类型(a)的情况下,用于嵌段A的合适共聚单体包括(i)包含可以与嵌段B聚合物的任选官能团有反应性的官能团的那些,以及(ii)并不包括这些官能团的那些。

[0043] 适合用于制备嵌段A聚合物的含官能团的单体(i)的实例是包含羟基基团,胺基基团,环氧基团和羧酸基团的单体,以便命名少数物质。包含羟基基团的单体的实例是羟烷基官能化的丙烯酸酯和丙烯酸酯,例如丙烯酸羟乙酯,甲基丙烯酸羟乙酯,丙烯酸羟丙酯,甲基丙烯酸羟丙酯,丙烯酸4-羟丁酯,甲基丙烯酸4-羟丁酯以及类似物质。还可以使用这些羟烷基官能化的单体的混合物。含胺基的单体的实例是(甲基)丙烯酸叔丁基氨基乙酯和(甲基)丙烯酸氨基乙酯。含羧酸基团的单体的实例是(甲基)丙烯酸,丁烯酸和衣康酸。含环氧基团的单体的实例包括(甲基)丙烯酸缩水甘油酯。单体(ii)的实例是乙烯基芳香族化合物和(甲基)丙烯酸或酸酐的烷基或芳基酯。合适的乙烯基芳香族化合物包括苯乙烯(它是优选的), α -甲基苯乙烯, α -氯甲基苯乙烯和乙烯基甲苯。合适的丙烯酸和甲基丙烯酸或酸酐的烷基酯包括其中酯的烷基部分包含大约1到大约30个碳原子,优选4到30个碳原子的那些,其中烷基基团是线型的或支化,脂肪族(包括脂环族)的那些。合适的具体单体包括丙烯酸烷基酯,例如丙烯酸甲酯,丙烯酸正丁酯和丙烯酸叔丁酯,丙烯酸2-乙基己酯,丙烯酸异冰片酯,丙烯酸环己酯,丙烯酸叔丁基环己酯,丙烯酸三甲基环己酯,丙烯酸月桂酯以及类似物质;甲基丙烯酸烷基酯,包括甲基丙烯酸甲酯,甲基丙烯酸正丁酯,甲基丙烯酸叔丁酯,甲基丙烯酸2-乙基己酯(其是优选的),甲基丙烯酸异冰片酯,甲基丙烯酸环己酯,叔丁基甲基丙烯酸环己酯,三甲基甲基丙烯酸环己酯乙基甲基丙烯酸月桂酯。合适的芳基酯包括在2,3或4位上取代的仲和叔丁基苯酚和壬基苯酚的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的酯。

[0044] 优选,嵌段A和嵌段B以及基任何额外的聚合物嵌段都独立地为均聚物嵌段。

[0045] 用于嵌段B的合适单体包括但不限于可聚合或可共聚以形成聚酯,聚氨酯,聚醚,聚丙烯酸,聚乙烯基,聚环氧化物,聚酰胺,聚脲以及它们的共聚物的那些。用于嵌段B的合适单体或共聚单体包括(i)包含可以或不可以与嵌段A聚合物任选的官能团有反应性的官能团的那些,以及(ii)并不包括这些官能团的那些。

[0046] 聚合物嵌段B可以包括至少一种选自羟基基团、羧基基团、异氰酸酯基团、嵌段的异氰酸酯基团、伯胺基团、仲胺基团、酰胺基团、氨基甲酸酯基团、脲基、尿烷基团,乙烯基基团、不饱和酯基团、马来酰胺基团、富马酸酯基团、酸酐基团、羟基烷基酰胺基团和环氧基团的官能团。聚合物嵌段B可以包括任何前述反应性官能团的混合物。

[0047] 适合用作包含至少一种反应性官能团的聚合物嵌段B的聚合物可以包括现有技术中已知的各种官能的聚合物。例如,合适的含羟基基团的聚合物可以包括丙烯酸类多元醇,聚酯多元醇,聚氨酯多元醇,聚醚多元醇以及它们的混合物。在本发明的特定实施方案中,成膜嵌段聚合物B是具有在1000到100克范围内羟基当量重量/固体当量的丙烯酸类多元醇,优选500到150克/固体当量。

[0048] 用于嵌段B的合适的含羟基基团和/或羧基基团的丙烯酸类聚合物可以由可聚合烯属不饱和单体制备,并且其典型的是(甲基)丙烯酸和/或(甲基)丙烯酸羟烷基酯与一种或多种其他可聚合烯属不饱和单体的共聚物,所述其他可聚合烯属不饱和单体是例如(甲基)丙烯酸的烷基酯,其包括(甲基)丙烯酸甲酯,(甲基)丙烯酸乙酯,(甲基)丙烯酸丁酯和丙烯酸2-乙基己酯,以及乙烯基芳香族化合物,例如苯乙烯, α -甲基苯乙烯和乙烯基甲苯。

[0049] 正如本发明中使用的“(甲基)丙烯酸酯”和类似术语意在包括丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。

[0050] 在本发明的一个实施方案中,嵌段B的丙烯酸类聚合物可以由烯属不饱和的、 β -羟基酯官能单体制备。这些单体可以衍生自烯属不饱和酸官能单体,例如单羧酸,例如丙烯酸,以及并不与不饱和酸单体一起参加到自由基引发的聚合中的环氧化合物。这种环氧化合物的实例包括缩水甘油醚和酯。合适的缩水甘油醚包括醇和酚的缩水甘油醚,例如丁基缩水甘油醚,辛基缩水甘油醚,苯基缩水甘油醚和类似物质。合适的缩水甘油酯包括可由Shell Chemical Company商购获得的商品名为CARDURA E的那些;以及由Exxon Chemical Company商购获得的商品名为GLYDEXX-10的那些。选择性的, β -羟基酯官能单体可以由烯属不饱和的、环氧官能单体,例如(甲基)丙烯酸缩水甘油酯和烯丙基缩水甘油醚和饱和羧酸,例如饱和单羧酸,例如异硬脂酸制备。

[0051] 可以通过共聚含环氧烷基团的单体,例如(甲基)丙烯酸缩水甘油酯和烯丙基缩水甘油醚与其他可聚合的烯属不饱和单体,例如以上讨论的那些而将环氧官能团引入到由可聚合烯属不饱和单体制备的嵌段B的聚合物中。U.S.专利No.4,001,156在第3到6栏中详细描述了这种环氧官能的丙烯酸类聚合物,将其通过参考文献并入本发明。

[0052] 氨基甲酸酯官能团可以通过共聚,例如上述烯属不饱和单体与氨基甲酸酯官能的乙烯基单体,例如甲基丙烯酸的氨基甲酸酯官能烷基酯而引入到由可聚合烯属不饱和单体制备的嵌段B的聚合物中。有用的氨基甲酸酯官能的烷基酯例如可以通过使羟烷基氨基甲酸酯,例如氨水和碳酸乙烯酯或碳酸丙烯酯的反应产物,与甲基丙烯酸酐反应制备。其他用于嵌段B的有用氨基甲酸酯官能的乙烯基单体例如包括甲基丙烯酸羟乙基酯,异佛尔酮二异氰酸酯和羟丙基氨基甲酸酯的反应产物,或者是甲基丙烯酸羟丙基酯,异佛尔酮二异氰酸酯和甲醇的反应产物。其他氨基甲酸酯官能的乙烯基单体仍然可以用于嵌段B,例如异氰酸(HNCO)与羟基官能的丙烯酸或甲基丙烯酸类单体例如丙烯酸羟乙基酯的反应产物,以及U.S.专利No.3,479,328中描述的那些,将其通过参考文献并入本发明。氨基甲酸酯官能团还可以通过使羟基官能的丙烯酸类聚合物与低分子量烷基氨基甲酸酯,例如甲基氨基甲酸酯反应而混合到嵌段B的丙烯酸聚合物中。氨基甲酸酯侧基还可以通过“转甲氨酰化”反应而引入到嵌段B的丙烯酸类聚合物中,其中羟基官能的丙烯酸类与衍生自醇或二醇醚的低分子量氨基甲酸酯反应。氨基甲酸酯基团与羟基基团交换,从而获得氨基甲酸酯官能化的丙烯酸类聚合物以及最初的醇或二醇醚。同样的,嵌段B的羟基官能的丙烯酸类聚合物可以与异氰酸反应以提供氨基甲酸酯侧基。同样的,羟基官能的丙烯酸类聚合物可以与脲反应以提供氨基甲酸酯侧基。

[0053] 由可聚合烯属不饱和单体制备的本发明的聚合物嵌段可以通过溶液聚合技术制备,该技术是现有技术中本领域技术人员公知的,该反应可以在合适的催化剂的存在下进行,例如有机过氧化物或偶氮化合物,例如过氧化苯甲酰或N,N-偶氮二(异丁睛)。该聚合可

以通过现有技术已知的常规技术在有机溶剂中进行,其中单体溶解在有机溶剂中。选择性的,这些聚合物可以通过现有技术中公知的水性乳液或分散聚合技术制备。选择反应物的比例和反应条件以得到具有期望侧基官能度的丙烯酸类聚合物。

[0054] 聚酯聚合物还作为聚合物嵌段B用于本发明的涂料组合物中。有用的聚酯聚合物典型的包括多元醇和多羧酸的缩合产物。合适的多元醇可以包括乙二醇、新戊二醇、三羟甲基丙烷和季戊四醇。合适的多羧酸可以包括己二酸,1,4-环己基二羧酸和六氢邻苯二甲酸。除了以上提及的多羧酸,还可以使用酸的官能等价物,例如其中它们存在的酸酐或酸的低级烷基酯,例如甲基酯。同样的,可以使用少量单羧酸例如硬脂酸。选择反应物的比例和反应条件的以得到具有期望侧基官能度的聚酯聚合物,即羧基或羟基官能度。

[0055] 例如,含羟基的聚酯可以通过使二羧酸的酸酐,例如六氢邻苯二甲酸酐与二醇例如新戊二醇以1:2的摩尔比反应而制备。其中期望增强空气干燥,合适的干燥油脂肪酸可以使用并且包括衍生自亚麻子油、大豆油、妥尔油、脱水蓖麻油或桐油的那些。

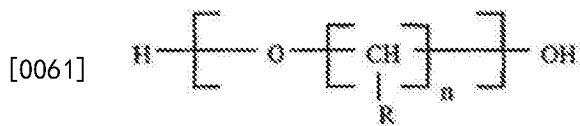
[0056] 嵌段B的氨基甲酸酯官能的聚酯可以通过首先形成羟烷基氨基甲酸酯而制备,该羟烷基氨基甲酸酯可以与用于形成聚酯的多元酸和多元醇反应。选择性的,末端氨基甲酸酯官能团可以通过使异氰酸与羟基官能的聚酯反应而引入到聚酯中。同样的,氨基甲酸酯官能度可以通过使羟基聚酯与脲反应而引入到聚酯中。此外,氨基甲酸酯基团可以通过甲氨酰转化反应而引入到聚酯中。合适的包含氨基甲酸酯官能团的聚酯的制备是U.S.专利No.5,593,733第2栏第40行到第4栏第9行中描述的那些,将其通过参考文献并入本发明。

[0057] 含末端异氰酸酯或羟基基团的聚氨酯聚合物也可以用作本发明涂料组合物中的聚合物嵌段B。可以使用的聚氨酯多元醇或NCO-封端的聚氨酯是通过使多元醇(其包括聚合物型多元醇)与多异氰酸酯反应制备的那些。也可以使用的含末端异氰酸酯或伯胺和/或仲胺基团的聚脲是通过使包括聚合物型多元胺的多元胺与多异氰酸酯反应制备的那些。调节羟基/异氰酸酯或胺/异氰酸酯的当量比并且选择反应条件以获得期望的端基。合适的多异氰酸酯的实例包括U.S.专利No.4,046,729第5栏第26行到第6栏第28行描述的那些,将其通过参考文献并入本发明。合适的多元醇包括U.S.专利No.4,046,729第7栏第52行到第10栏第35行描述的那些,将其通过参考文献并入本发明。合适的多元胺的实例包括U.S.专利No.4,046,729第6栏第61行到第7栏第32行以及U.S.专利No.3,799,854第3栏第13行到50行公开的那些,将其通过参考文献并入本发明。

[0058] 可以通过使多异氰酸酯与具有羟基官能度并且包含氨基甲酸酯侧基的聚酯反应将氨基甲酸酯官能团引入到嵌段B的聚氨酯聚合物中。选择性的,可以通过使多异氰酸酯与聚酯多元醇反应并且羟烷基氨基甲酸酯或异氰酸作为单独反应物制备聚氨酯。合适的多异氰酸酯是芳香族异氰酸酯,例如4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯,1,3-亚苯基二异氰酸酯和甲苯二异氰酸酯,以及脂肪族多异氰酸酯例如1,4-四亚甲基二异氰酸酯和1,6-六亚甲基二异氰酸酯。还可以使用脂环族二异氰酸酯,例如1,4-环己基二异氰酸酯和异佛尔酮二异氰酸酯。

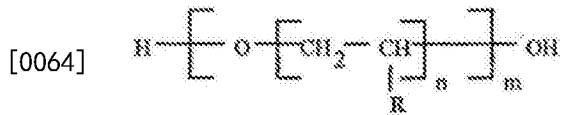
[0059] 合适的聚醚多元醇的实例包括聚亚烷基醚多元醇,例如具有以下结构式(VII)或(VIII)的那些:

[0060] (VII)



[0062] 或

[0063] (VIII)



[0065] 其中取代基R是氢或包含1到5个碳原子的包括混合取代基的低级烷基基团,并且n典型的具有在2到6范围内的值且m具有在8到100或更高范围内的值。

[0066] 示例性的聚亚烷基醚多元醇包括聚(氧四亚甲基)二醇,聚(氧四亚乙基)二醇,聚(氧-1,2-亚丙基)二醇以及聚(氧化-1,2-亚丁基)二醇。还有用的是由多种多元醇氧化烷基化形成的聚醚多元醇,该多元醇是例如二醇,如乙二醇,1,6-己二醇,双酚A以及类似物质,或者是其他高级多元醇,例如三羟甲基丙烷,季戊四醇和类似物质。可以根据说明使用的更高官能度多元醇例如可以通过化合物,例如蔗糖或山梨醇的氧化烷基化制备。一种通常使用的氧化烷基化方法是多元醇与环氧烷烃,例如环氧丙烷或环氧乙烷在酸性或碱性催化剂存在下的反应。聚醚的具体实例包括由E.I. Du Pont de Nemours and Company, Inc获得的以商品名TERATHANE和TERACOL出售的那些。

[0067] 优选,具有氧化亚烷基主链基团的聚合物嵌段排除在本发明嵌段B之外。此外,优选,具有硫醇残基的聚合物嵌段也排除在嵌段B之外。

[0068] 优选,嵌段B的单体残基以嵌段共聚物中总单体残基的5-99%w/w的范围存在于嵌段共聚物中,更优选为30-95%w/w,最优选为40-70%w/w。

[0069] 优选,具有甲硅烷基基团的嵌段A的残基以嵌段共聚物中总单体残基的1-95%w/w的范围存在于嵌段共聚物中,更优选为5-70%w/w,最优选为30-60%w/w。

[0070] 有利的,本发明提供了具有任选降低的生物杀灭剂水平的自抛光防污涂料,或者选择性的,提供具有自抛光性质的污垢清除涂料。采用污垢清除涂料(FRC)的问题在于如果水下结构体是不移动的,例如海港中的船舶或固定的水下结构体,它们的低表面能是较不有效的,该低表面能防止了海洋有机物的粘附。因此,本发明的组合物允许改进的FRC组合物,其能有效的对抗非移动结构体的结垢。

[0071] 对于涂料来说,优选的低表面能水平是通过Owens Wendt法测量的10-30mJ/M²,更优选为10-25mJ/M²,最优选为10-20mJ/M²。

[0072] 根据本发明的第二个方面,其提供了一种制备根据本发明第一个方面的嵌段共聚物粘合剂的方法,其包括以下步骤:聚合不饱和羧酸、磺酸或磷酸单体和任选的共聚单体以制备嵌段A,聚合嵌段B的单体和任选的共聚单体以制备嵌段B,嵌段A中至少50%的单体单元是:-

[0073] (a) 烯属不饱和羧酸、磺酸或磷酸的单体残基,其中所述单体残基具有在甲硅烷基基团上包含至少3个硅原子的甲硅烷基酯侧基。

[0074] 其他优选的特征根据本发明的其他方面进行说明。

[0075] 嵌段聚合可以通过嵌段聚合现有技术中本领域技术人员已知的合适的方法进行。

合适的嵌段聚合方法的实例包括阴离子聚合,阳离子聚合,活性聚合或受控自由基聚合(CRP),活性阳离子聚合,开环复分解,ROMP,基团转移聚合,预形成活性聚合嵌段的直接偶合,末端官能化预聚物的偶合,通过使用双官能引发剂的聚合以及前述技术的适当组合。

[0076] 此外,本发明的嵌段共聚物可以在聚合期间或聚合后通过化学改性进行改性,该化学改性是例如酯化,特别是通过如本发明提及的甲硅烷基基团,氢化,水解,季铵化,砷化,硼氢化/氧化,环氧化,氯/溴甲基化以及氢化硅烷化。这些技术可以与任何前述的聚合技术组合使用。

[0077] 任选的,通过在聚合物嵌段A聚合后酸性侧基的酯化可以将本发明的甲硅烷基基团添加到嵌段A的至少一些单体残基中。在这种情况下,聚合前嵌段A的单体是酸的形式。然而通常,聚合前甲硅烷基作为它的甲硅烷基酯部分存在于嵌段A的单体中。

[0078] 当将合适的受控自由基聚合技术用于本发明时,其包括RAFT、NMP和ATRP聚合。

[0079] 合适的用于RAFT聚合的RAFT试剂可以选自二硫代氨基甲酸酯,三硫代碳酸酯和二硫代苯甲酸酯。其实例包括2-氰基-2-丙基-二硫化苯甲酸酯,4-氰基-4-(苯基羰基硫代)戊酸,2-氰基-2-丙基十二烷基三硫代碳酸酯和4-氰基-4-[(十二烷基硫烷基羰基)硫烷基]戊酸。

[0080] 正如以上提及的,嵌段B的聚合物可以与嵌段A以任意的多种方式相连。例如,任何这些嵌段可以包括能够用于与其他嵌段中任意多种其他单体残基反应的官能团或不饱和性。嵌段A或嵌段B可以包含例如具有环氧侧基、羟基和不饱和基团的单体,例如丙烯酸类单体的残基。一种这种优选的实例连接可以通过使一个嵌段上的环氧侧基通过与其他嵌段上的不饱和酸反应的开环而获得。

[0081] 优选,防污涂料组合物进一步包含防污有效量的至少一种生物杀灭剂。

[0082] 适当的,所述防污涂料组合物是防污油漆组合物。

[0083] 本发明所有方面的优选特征将由附属的权利要求和说明而是显而易见的。

[0084] 适当的,在所述组合物中,高粘合剂含量是优选的以便使涂料中粘合剂的有益性质最大化。有效粘合剂的实际量将因此取决于应用。然而典型的,所述粘合剂构成组合物的1-99%重量,优选10-80%重量,更优选15-75%重量,最优选20-60%重量,例如大约35-45%重量,例如大约40%重量。

[0085] 每种嵌段的M_w没有特别的限制。应当选择M_w以至于获得良好的成膜性质。但是,一般情况下,通过GPC(尺寸排除色谱法)测量的M_w可以为5000到最高500000道尔顿,更优选,为1000到200000道尔顿,最优选为10000到150000道尔顿。因此,通过GPC(尺寸排除色谱法)测量的M_w可以为10000到1,000,000道尔顿,更优选,为20000到500,000道尔顿,最优选为20000到300,000道尔顿。

[0086] 定义

[0087] 正如本发明中使用的,“独立地”、“独立地选自”、“独立地表示”或类似术语表示每个所述的基团都可以是相同的或不同的。术语“大约”表示在+/-5%以内,更典型的在+/-1%以内。例如通常在式(I)中,当n>1时,那么具体(SiR⁴R⁵O)_n基团中每个R⁴或每个R⁵都可以分别与特定(SiR⁴R⁵O)_n基团中其他R⁴和R⁵基团相同或不同。此外,如果存在多于一个(-SiR¹R²R³)基团,每个R¹、每个R²和每个R³都可以与存在于整个式子中的其他R¹、R²和R³基团相同或不同。

[0088] 正如本发明中使用的,术语“烷基”,除非另有说明,否则其涉及直链的、支化的、环状或多环结构部分及其组合的饱和烃基基团,并且除非另有说明,否则其包含1到20个碳原子,优选1到10个碳原子,更优选1到8个碳原子,仍然更有选1到6个碳原子,还更优选1到4个碳原子。这些基团可以任选被卤素、氰基、硝基、OR¹⁹、OC(O)R²⁰、C(O)R²¹、C(O)OR²²、NR²³R²⁴、C(O)NR²⁵R²⁶、SR²⁷、C(O)SR²⁷、C(S)NR²⁵R²⁶、芳基或Het取代,其中R¹⁹到R²⁷各自独立地表示氢、芳基或烷基,和/或其被一个或多个氧原子或硫原子打断,或者被硅烷醇或二烷基硅基团打断。这些基团的实例可以独立地选自甲基,乙基,正丙基,异丙基,正丁基,异丁基,仲丁基,叔丁基,2-甲基丁基,戊基,异戊基,己基,环己基,3-甲基戊基,辛基和类似基团。

[0089] 正如本发明中使用的,术语“烯基”涉及具有一个或多个,优选最多4个,更优选1或2个,最优选1个双键的直链的、支化的、环状或多环基团或它们的组合的烃基基团,并且其包含2到18个碳原子,优选2到10个碳原子,更优选2到8个碳原子,仍然更优选2到6个碳原子,还更优选2到4个碳原子。这些基团可以任选被羟基、卤素、氰基、硝基、OR¹⁹、OC(O)R²⁰、C(O)R²¹、C(O)OR²²、NR²³R²⁴、C(O)NR²⁵R²⁶、SR²⁷、C(O)SR²⁷、C(S)NR²⁵R²⁶、芳基或Het取代,其中R¹⁹到R²⁷各自独立地表示氢、芳基或烷基,和/或其被一个或多个氧原子或硫原子打断,或者被硅烷醇或二烷基硅基团打断。这些基团的实例可以独立地选自烯基基团,其包括乙烯基、烯丙基、异丙烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、环丙烯基、环丁烯基、环戊烯基、环己烯基、1-丙烯基、2-丁烯基、2-甲基-2-丁烯基、异戊二烯基、法尼基、香叶基、香叶基香叶基和类似基团。

[0090] 正如本发明中使用的,术语“炔基”涉及具有一个或多个,优选最多4个,更有选1或2个,最优选1个三键的直链的、支化的、环状或多环基团或它们的组合的烃基基团并且其具有2到18个碳原子,优选2到10个碳原子,更优选2到8个碳原子,仍然更优选2到6个碳原子,还更优选2到4个碳原子。这些基团可以任选被羟基、卤素、氰基、硝基、OR¹⁹、OC(O)R²⁰、C(O)R²¹、C(O)OR²²、NR²³R²⁴、C(O)NR²⁵R²⁶、SR²⁷、C(O)SR²⁷、C(S)NR²⁵R²⁶、芳基或Het取代,其中R¹⁹到R²⁷各自独立地表示氢、芳基或低级烷基,和/或其被一个或多个氧原子或硫原子打断,或者被硅烷醇或二烷基硅基团打断。这些基团的实例可以独立地选自包括乙炔基、丙炔基、炔丙基、丁炔基、戊炔基、己炔基和类似基团的炔基基团。

[0091] 正如本发明中使用的,术语“芳基”涉及通过除去一个氢而衍生自芳香族烃的有机残基,并且其包括在每个环中最高7元的任何单环、双环或多环碳环,其中至少一个环是芳香族的。这些基团可以任选被羟基、卤素、氰基、硝基、OR¹⁹、OC(O)R²⁰、C(O)R²¹、C(O)OR²²、NR²³R²⁴、C(O)NR²⁵R²⁶、SR²⁷、C(O)SR²⁷、C(S)NR²⁵R²⁶、芳基或Het取代,其中R¹⁹到R²⁷各自独立地表示氢、芳基或低级烷基,和/或其被一个或多个氧原子或硫原子打断,或者被硅烷醇或二烷基硅基团打断。这些基团的实例可以独立地选自苯基,对甲苯基,4-甲氧基苯基,4-(叔丁氧基)苯基,3-甲基-4-甲氧基苯基,4-氟代苯基,4-氯代苯基,3-硝基苯基,3-氨基苯基,3-乙酰氨基苯基,4-乙酰氨基苯基,2-甲基-3-乙酰氨基苯基,2-甲基-3-氨基苯基,3-甲基-4-氨基苯基,2-氨基-3-甲基苯基,2,4-二甲氨基-3-氨基苯基,4-羟基苯基,3-甲基-4-羟基苯基,1-萘基,2-萘基,3-氨基-1-萘基,2-甲基-3-氨基-1-萘基,6-氨基-2-萘基,4,6-二甲氧基-2-萘基,四氢萘基,茛满基,联苯基,菲基,蒽基或茈基和类似基团。

[0092] 正如本发明中使用的,术语“芳烷基”涉及式烷基-芳基的基团,其中烷基和芳基具有与以上定义相同的含义并且可以与相邻的基团通过其烷基或芳基部分相连。这些基团的实例可以独立地选自苄基,苯乙基,二苄基甲基,甲基苯基甲基,3-(2-萘基)-丁基和类似基

团。

[0093] 当在本发明中使用时,术语“Het”包括4-12元环体系,优选4-10元环体系,该环包含一个或多个选自氮、氧、硫及其混合物的杂原子,并且该环在特征上可以包含一个或多个双键或者是非芳香族的,部分芳香族的或全部是芳香族的。环体系可以是单环、双环或稠合的。本发明识别的每个“Het”基团都任选被一个或多个选自卤素、氰基、硝基、氧、低级烷基、 OR^{19} 、 $OC(O)R^{20}$ 、 $C(O)R^{21}$ 、 $C(O)OR^{22}$ 、 $NR^{23}R^{24}$ 、 $C(O)NR^{25}R^{26}$ 、 SR^{27} 、 $C(O)SR^{27}$ 或 $C(S)NR^{25}R^{26}$ 的取代基取代,其中 R^{19} 到 R^{27} 各自独立地表示氢、芳基或低级烷基。术语“Het”因此包括例如任选取代的氮杂环丁烷基,吡咯烷基,咪唑基,吡啶基,呋喃基,噁唑基,异噁唑基,噁二唑基,噻唑基,噻二唑基,三唑基,噁三唑基,噻三唑基,哒嗪基,吗啉基,嘧啶基,吡嗪基,喹啉基,异喹啉基,哌啶基,吡啶基和哌嗪基的基团。Het上的取代可以在Het环的碳原子上,或者其中适当的,在一个或多个杂原子上。

[0094] “Het”基团还可以是N氧化物的形式。

[0095] 为了避免疑惑,复合基团中涉及的烷基、烯基、炔基、芳基或芳烷基应当因此进行解释,例如涉及的氨基烷基中的烷基或烷氧基中的烷基应当解释为上述的烷基等。

[0096] 正如本发明中使用的,术语“(烷基)丙烯酸酯”或“(甲基)丙烯酸酯”中圆括号的使用任选分别指的是烷基丙烯酸酯,甲基丙烯酸酯或非烷基或非甲基丙烯酸酯。

[0097] 正如本发明中使用的,术语“甲硅烷基”包括 $-SiR^1R^2R^3$ 和 $-(SiR^4R^5O)_n-SiR^1R^2R^3$ 基团,其中 R^1-R^5 与本发明中的限定相同,并且在酸的情况中,术语“甲硅烷基酯侧基”表示,在酸的情况下,与酸基团的氧基团相连以形成O-Si酯键的甲硅烷基。

[0098] 本发明中的术语“低级烷基”或类似术语具有与上述“烷基”相同的定义,除了其限制为1到6个碳原子。

[0099] 正如本发明中使用的,除非另有相反的说明,术语“嵌段共聚物”包括环状或线型AB二嵌段共聚物,ABC三嵌段或其他ABCD等嵌段共聚物ABA三嵌段共聚物; $(AB)_n$ 星型和多嵌段共聚物; A_nB_n 星型嵌段共聚物;以及接枝共聚物。

[0100] 添加剂

[0101] 颜料、防污剂、溶剂和其他添加剂可以添加到本发明的聚合物中以制备合适的涂料并且它们是现有技术中公知的。

[0102] 用于本发明防污涂料组合物的合适的溶剂包括乙酸酯,酮和不包含官能团的芳香族组分,例如乙酸乙酯,乙酸丁酯,甲乙酮,甲基异丁酮,乙二醇单乙醚乙酸酯,甲氧基乙酸丙酯,甲苯,二甲苯,石油溶剂油,乙氧基乙酸丙酯,乙氧基丙酸乙酯,甲氧基乙酸丁酯,乙酸丁二醇酯,溶剂石脑油,正丁醇以及这些溶剂的混合物。基于防污组合物的重量,溶剂以最高70%重量的量使用,优选最高40%重量。

[0103] 如果需要的化,其他使用的添加剂例如为增塑剂,例如举例来说由磷酸三甲苯酯,邻苯二甲酸二酯或氯化石蜡;颜料例如有色颜料,浅色颜料和体质颜料,以及填料,例如氧化钛,硫酸钡,白垩,炭黑;均化剂,增稠剂,稳定剂,例如取代的苯酚或有机官能的硅烷。还可以使用粘合促进剂和光稳定剂。

[0104] 对于本发明,虽然防污剂(生物杀灭剂)本质上可以用作本发明涂料组合物中的组分并且可以是常规乙酯的防污剂中的任意一种或多种。已知的防污剂粗略的分为无机化合物,含金属的有机化合物和不含金属的有机化合物。

[0105] 无机化合物的实例包括铜化合物(例如硫酸铜,铜粉,硫氰酸亚铜,碳酸铜,氯化铜和传统优选的氧化亚铜),硫酸锌,氧化锌,硫酸镍和铜镍合金。

[0106] 含金属的有机化合物的实例包括有机铜化合物,有机镍化合物和有机锌化合物。还可以使用的是乙烯双二硫氨基甲酸锰(代森锰)或甲基代森锌。有机铜化合物的实例包括壬基酚磺酸铜,二(乙烯二胺)二(十二烷基苯基磺酸)铜,乙酸铜,环烷酸铜,羟基吡啶硫酮铜和二(五氯苯酚)铜。有机镍化合物的实例包括乙酸镍和二甲基二硫氨基甲酸镍。有机锌化合物的实例包括乙酸锌,氨基甲酸锌,二(二甲基氨基甲酰)锌乙烯-二(二硫氨基甲酸盐),二甲基二硫氨基甲酸锌,羟基吡啶硫酮锌和乙烯-二(二硫氨基甲酸锌)。作为混合的含金属有机化合物的实例,一种可以引证的是与锌盐络合的(聚合性)乙烯双二硫氨基甲酸锰(代森锰)。

[0107] 不含金属的有机化合物的实例包括N-三卤代甲基硫代邻苯二甲酰亚胺,三卤代甲基硫代硫酰胺,二硫代氨基甲酸N-芳基马来酰亚胺,3-(取代氨基)-1,3-噻唑啉-2,4-二酮,二硫代氰基化合物,三嗪化合物,氧化噻嗪和其他物质。

[0108] N-三卤代甲基硫代邻苯二甲酰亚胺的实例包括N-三氯代甲基硫代邻苯二甲酰亚胺和N-氟代二氯甲基硫代邻苯二甲酰亚胺。

[0109] 二硫代氨基甲酸的实例包括二(二甲基硫代氨基甲酰基)二硫化物,N-甲基二硫代氨基甲酰基铵和亚乙基-二(二硫代氨基甲酸)铵。

[0110] 三卤代甲基硫代硫酰胺的实例包括N-(二氯氟甲基硫)-N',N'-二甲基-N-苯基硫酰胺和N-(二氯氟甲基硫)-N',N'-二甲基-N-(4-甲基苯基)硫酰胺。

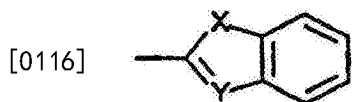
[0111] N-芳基马来酰亚胺的实例包括N-(2,4,6-三氯苯基)马来酰亚胺,N-4甲苯马来酰亚胺,N-3-氯苯基马来酰亚胺,N-(4-正丁基苯基)马来酰亚胺,N-(苯胺苯基)马来酰亚胺和N-(2,3-二甲苯基)马来酰亚胺。

[0112] 3-(取代氨基)-1,3-噻唑啉-2,4-二酮的实例包括2-(硫氰基甲基硫)-苯并噻唑,3-亚苄基氨基-1,3-噻唑啉-2,4-二酮,3-(4-甲基亚苄基氨基)-1,3-噻唑啉-2,4-二酮,3-(2-羟基亚苄基氨基)-1,3-噻唑啉-2,4-二酮,3-(4-二甲基氨基亚苄基氨基)-1,3-噻唑啉-2,4-二酮和3-(2,4-二氯亚苄基氨基)-1,3-噻唑啉-2,4-二酮。

[0113] 二硫氰基化合物的实例包括二硫氰基甲烷,二硫氰基乙烷和2,5-二硫氰基噻吩。

[0114] 三嗪化合物的实例包括2-甲基硫-4-丁基氨基-6-环丙基氨基-s-三嗪。

[0115] 氧化噻嗪的实例包括1,4,2-氧化噻嗪和它们的单-和二氧化物,例如PCT专利W0 98/05719中公开的:在3位上具有表示为(a)苯基的取代基的1,4,2-氧化噻嗪的单-和二氧化物;苯基取代基具有1到3个独立地选自羟基,卤素,C1-12烷基,C5-6环烷基,三卤甲基,苯基,C1-C5烷氧基,C1-5烷基硫,四氢吡喃氧基,苯氧基,C1-4烷基羰基,苯基羰基,C1-4烷基亚磺酰基,碳氧基或它的碱金属盐,C1-4烷氧基羰基,C1-4烷基氨基羰基,苯基氨基羰基,甲苯氨基羰基,吗啉羰基,氨基,硝基,氰基,二噁烷基或C1-4烷氧基亚胺基甲基;萘基;吡啶基;噻吩基,呋喃基;或用1到3个取代基取代的噻吩基或呋喃基的取代基,该取代基独立地选自C1-4烷基,C1-4烷氧基,C1-4烷基硫,卤素,氰基,甲酸基,乙酰基,苯甲酰基,硝基,C1-C4烷氧基羰基,苯基,苯基氨基羰基和C1-4烷氧基亚胺基甲基;或(b)以下通式的取代基:



[0117] 其中X是氧或硫;Y是氮,CH或C(C1-4烷基氧基);并且C6环可以具有C1-4烷基取代基;第二个取代基选自C1-4烷基或任选存在于5或6位上的苄基。

[0118] 不含金属的有机化合物的其他实例包括2,4,5,6-四氯异靛青脒,N,N-二甲基-二氯苄基脒,4,5-二氯-2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮,N,N-二甲基-N'-苄基-(N-氟二氯甲基硫)-磺酰胺,四甲基秋兰姆二硫化物,3-吡啶-2-丙炔基氨基甲酸酯,2-(甲氧基羰基氨基)苯并咪唑,2,3,5,6-四氯-4-(甲基磺酰基)吡啶,二吡啶甲基-对甲苯基砷,苄基(二吡啶)二氯化二铋,2-(4-噻唑基)苯并咪唑,二氢松香基胺,N-甲氧基甲酰胺和吡啶三苯基硼烷。

[0119] 根据优选的实施方案,W0-A-9505739中公开的用作防污剂的氧化噻嗪具有添加的益处(公开于EP-A-823462中),其增加了油漆的自抛光性质。

[0120] 在污垢生物体中,已经证明藤壶是最麻烦的,因为它们耐受大多数的生物杀灭剂。因此,油漆配方还可以包括至少一种有效量的至少一种具体的藤壶杀灭剂,例如氧化亚酮或硫氰酸酯。EP-A-831134中公开了优选的藤壶杀灭剂。EP-A-831134公开了基于组合物干物质的总重量,使用0.5到9.9wt.%的至少一种在5位上和任选的在1位上取代的2-三卤甲基-3-卤素-4-氰基吡咯衍生物,2和3位上的卤素独立地选自由氟、氯和溴组成的组,5位上的取代基选自由C1-8烷基,C1-8三卤代烷基,C5-6环烷基,C5-6氮卤代环烷基,苄基,苯基,单-和二-卤代苄基,单-和二-卤代苯基,单-和二-C1-4-烷基苄基,单-和二-C1-4-烷基苯基,单卤代单-C1-4-的烷基苄基和单卤代单-C1-4-烷基苯基组成的组,取代基5位上的卤素选自由氯和溴组成的组,1位上任选的取代基选自C1-4烷基和C1-4烷氧基C1-4烷基。

[0121] 一种选择性的藤壶杀灭剂是美托咪啶(商业名称为Selektope);化学名称4[1-(2,3-二甲基苯基)乙基]1H-咪唑(cas no.86347-14-0)。美托咪啶异0.05wt%-0.5wt%范围内的量存在。

[0122] 选自上述防污剂的一种或多种防污剂可以用于本发明中。防污剂以其在涂料组合物固体含量中的部分通常为0.05到90%重量的量使用,优选为0.05到80%重量,且更优选0.5到60%重量。太少的防污剂不能产生防污效果,而太多的防污剂会导致形成涂料膜,该膜倾向于产生缺陷,例如开裂和剥离,并且因此在其防污性质方面变得不太有效。

[0123] 上述增塑剂例如包括邻苯二甲酸酯基增塑剂,例如邻苯二甲酸二辛酯,邻苯二甲酸二甲酯,邻苯二甲酸二环己酯;脂肪族二盐基酯基增塑剂,例如己二酸二异丁酯,癸二酸二的工制;二醇酯基增塑剂,例如二苯甲酸二乙二醇酯,季戊四醇烷基酯;磷酸酯基增塑剂,例如磷酸三甲苯酯,磷酸三氯乙酯;环氧基增塑剂,例如环氧大豆油,环氧硬脂酸辛酯;有机锡基增塑剂,例如二月桂酸二辛基锡,二月桂酸二丁基锡和三辛基三蜜蜡酯,三乙炔。

[0124] 上述颜料例如包括体质颜料,例如沉淀的硫酸钡,滑石,粘土,白垩,白炭黑,矾土白,斑脱土;以及有色颜料,例如氧化钛,氧化锆,碱性硫酸铅,氧化锡,炭黑,石墨,红色氧化铁,铬黄,酞菁绿,酞菁蓝,喹丫酮。

[0125] 除了以上描述的这些,其他的添加剂也没有特别的限制,并且例如包括松香,有机单基酸,例如邻苯二甲酸单丁酯和琥珀酸单辛酯,樟脑,蓖麻油。

[0126] 本发明的防污涂料组合物例如可以通过将常规的添加剂例如其他粘合剂树脂,防污剂,增塑剂,涂料磨损调节剂,颜料,溶剂添加到以上包括根据本发明的嵌段共聚物的树

脂组合物中并且之后通过搅拌器,例如球磨机,圆石磨机,滚筒磨机,砂磨机混合它们而制备。

[0127] 干燥的涂料膜可以通过将以上描述的防污涂料组合物以通常的方式施用在基材的表面上以便进行涂覆并且之后通过在常温或加热下蒸发除去溶剂而形成。本发明的涂料组合物可以通过任何常规的涂覆技术施用于基材,例如刷涂、喷涂、浸渍或流动,但是喷涂施用是优选的。可以使用任何已知的喷涂技术,例如加压空气喷涂,静电喷涂和人工或自动化方法。本发明的涂料组合物可以直接适用于基材上,但是典型的将其适用于最初的或在基材上已经存在的建筑涂层上以便使其形成涂覆基材的外层,并且因此其直接暴露于海洋和/或其他污垢环境。可以使用一种或多种组合物的涂料。

[0128] 因此,本发明还延伸为基材,优选金属,更优选钢基材,例如水解结构体,例如用根据本发明的防污涂料组合物涂覆的船舶的外壳。

[0129] 本发明每个方面的特征和实施方案都因此规定为本发明每个和每个其他方面的特征和实施方案,除非另有说明或者除非互相排斥。

[0130] 现在本发明将仅通过说明的方式并且参考附属的说明性实例和附图进行描述,其中:-

[0131] 图1图解说明了接触角的测量;

[0132] 图2显示了不同粘合剂涂料的静态接触角;以及

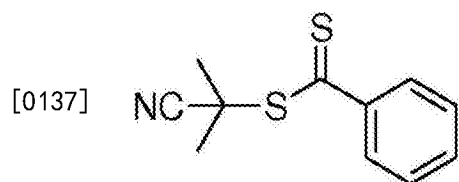
[0133] 图3显示了不同粘合剂涂料的表面能。

实施例

[0134] 嵌段共聚物的合成

[0135] 材料:

[0136] 购自Acros的甲基丙烯酸甲酯(MMA)和由Momentive Performance Materials提供的甲基丙烯酸双(三甲基甲硅烷氧基)甲基甲硅烷基酯(MATM2)在减压下蒸馏,并且在使用前在氩气中储存。2-氰基丙-2-基二硫代苯甲酸酯(CPDB,CAS:201611-85-0,97%)由Strem Chemicals购得,并且不经过进一步的纯化直接使用。2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN)购自Aldrich并且通过从甲醇中重结晶进行纯化。二甲苯购自Acros并且在使用前与CaH₂一起在减压下蒸馏。



[0138] 2-氰基丙-2-基-二硫代苯甲酸酯(CPDB)的结构

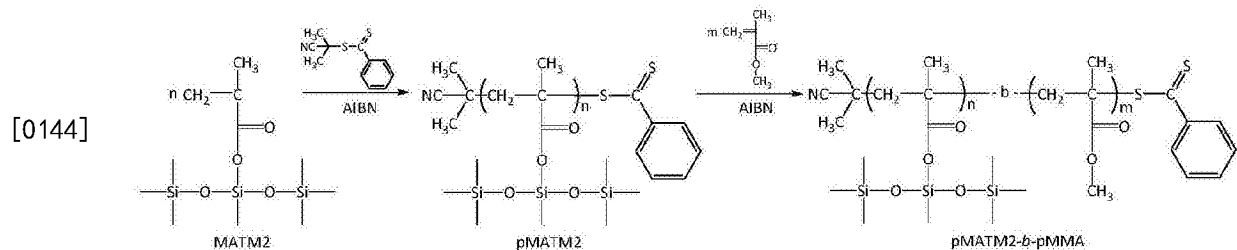
[0139] 合成过程:

[0140] 二嵌段共聚物通过首先使MATM2与作为链转移剂(CTA)的CPDB聚合并且之后将MMA添加到反应混合物中以便在pMATM2-CTA第一嵌段的链上聚合MMA进行合成-图1。表1总结了合成的二嵌段共聚物的表征。

[0141] 具有大约M_n=20,000g/mol的包含20mol%的MATM2的pMATM2-b-pMMA制备的通用实施例(实施例2):

[0142] 在装备有磁力搅拌棒的250mL圆底烧瓶中,将MATM2 (11.475g, 37.5mmol)、CPDB (296.3mg, 1.34mmol) 和AIBN (44.0mg, 0.27mmol) 溶解于蒸馏的二甲苯中,并且将溶液的体积调整为25mL。然后,通过用氩气鼓泡使反应混合物脱气,密封,并且之后将其放置在先前的油浴中在70℃下加热,直到总单体转化率 (>96%)。当完成聚合时,将之前脱气的蒸馏二甲苯中50mL的MMA (15.0g, 0.15mol) 和AIBN (44mg, 0.3mmol) 溶液添加到反应混合物中。进行聚合直到单体转化率没有变化。在甲醇中沉淀聚合物,过滤并且在室温下在真空中干燥48h以便进一步表征其绝对数均分子量和多分散性指数 (PDI)。

[0143] 以与实施例2相同的方式制备实施例1、3和4,除了因此变化MATM2:MMA的比例。



[0145] 图1: MATM2和MMA通过RAFT法的嵌段共聚

[0146] 表1: 合成的具有理论 $M_n = 20,000$ g/mol的pMATM2-b-pMMA二嵌段共聚物的表征。

[0147]

实施 例	第一嵌段 pMATM2 [MATM2]=1.5mol/L, [CPDB]/[AIBN]=5, 二甲 苯, 70℃			二嵌段共聚物 pMATM2-b-pMMA 10/90 到 50/50 的 [MATM2]/[MMA] [大-CTA]/[AIBN]=5, 二甲苯, 70℃				
	M_n (g/mol)	PDI	MATM2 转化率 (%)	$M_{n, copo}$ (g/mol)	PDI	MMA 转化率 (%)	[MATM2]/[MMA] 摩尔比	
							初始	实验
1	6,800	1.12	96	21,000	1.04	90	10/90	11/89
2	9,800	1.10	95	18,600	1.08	91	20/80	22/78
3	11,700	1.13	94	19,400	1.10	92	30/70	31/69
4	15,200	1.13	94	20,000	1.14	93	50/50	52/48

[0148] 具有大约 $M_n = 20,000$ g/mol的包含20mol%的MATM2的p(MATM2-co-MMA)制备的通用实施例(对比实施例2):

[0149] 在装备有磁力搅拌棒的250mL圆底烧瓶中,将MATM2 (10.710g, 35.0mmol)、MMA (14.0g, 140mmol)、CPDB (276.5mg, 1.25mmol) 和AIBN (41.0mg, 0.25mmol) 溶解于蒸馏的二甲苯中,并且将溶液的体积调整为70mL。然后,通过用氩气鼓泡使反应混合物脱气,密封,并且之后将其放置在先前的油浴中在70℃下加热,直到单体转化率没有变化。在甲醇中沉淀聚合物,过滤并且在室温下在真空中干燥48h以便进一步表征其绝对数均分子量和多分散性指数。以与对比实施例2(对比例2)相同的方式制备对比实施例1、3和4(对比例1、3和4),除了因此变化MATM2和MMA的相对比例。

[0150] 表2: 具有理论 $M_n = 20,000$ g/mol的合成的p(MATM2-co-MMA)统计学共聚物的合成

		M_n (g/mol)	PDI	MATM2 转化率 (%)	MMA 转化率 (%)	[MATM2] / [MMA] 摩尔比	
						初始	实验
[0151]	对比例 1	21000	1,04	95	93	10/90	10/90
	对比例 2	19200	1,10	94	93	20/80	19/81
	对比例 3	18100	1,05	93	93	30/70	30/70
	对比例 4	17600	1,06	90	92	50/50	51/49

[0152] 通过¹H-NMR光谱测定摩尔单体转化率和摩尔比。

[0153] 通过TD-SEC(具有三重检波的尺寸排阻色谱法)测定绝对数均分子量(M_n)和分散性指数(PDI)。

[0154] 接触角测量

[0155] 将纯化的聚合物(粉末)以40到50%重量的固体含量溶解于二甲苯中。然后使用300 μ m-棒状涂布机将该聚合物溶液施用于之前用肥皂洗涤并且用水和乙醇冲洗过的喷砂PVC板上。

[0156] 使用装备有注射器和尖端平坦针头的Digidrop设备(GBX),通过将1 μ L的去离子水液滴(θ_w)、丙三醇(θ_{gly})和二碘甲烷($\theta_{CH_2I_2}$)放置在涂层表面进行接触角测量。报告的接触角值是在相同样品的不同区域上5次测量的平均值。

[0157] 使用Owens-Wendt法¹计算涂料表面能 γ_s 的极性组分 γ_s^p 和分散性 γ_s^d 组分。结果显示于表3中并且在图1、2和3中图示。如图1所示接触角是通过放置在涂层液体产生的角。

[0158] Owens, D.K.; Wendt, R.C. Estimation of the surface free energy of polymers. J. Appl. Polym. Sci. 1969, 13, 1741-1747

[0159] 表3:接触角和表面能的值

实施例	接触角(°)						Owens-Wendt (mJ/m ²)		
	θ_w	\pm	θ_{gly}	\pm	$\theta_{CH_2I_2}$	\pm	γ_s	γ_s^p	γ_s^d
1	102,2	3,12	100,5	1,87	61,2	4,45	24,6	0,2	24,4
2	98,4	1,14	99,1	1,55	70,1	1,5	21,0	1,2	19,8
3	101,2	1,41	102,6	1,13	75,2	0,8	18,3	1,1	17,2
[0160] 4	103,6	0,68	106,2	0,79	80,9	0,83	15,6	1,2	14,4
对比例 1	71,1	3,43	80,3	4,88	41,1	1,87	38,0	5,9	32,0
对比例 2	89,1	4,49	81,4	10,83	45,8	3,11	35,2	1,3	33,9
对比例 3	93,8	0,77	69,8	2,33	53,5	1,3	35,7	1,2	34,4
对比例 4	97,1	2,35	93,5	2,76	57,2	3,03	27,6	0,6	27,1
对比例 5	105,5	0,97	100,0	1,7	51,4	1,36	31,3	0,0	31,3

[0161] 对比实施例5是Intersleek 700,一种商购获得的污垢清除涂料。

[0162] 以上说明和实施例意在提供宽的且通用的教导以及本发明一般性的实施方式。实施例不应当解读为强加在一般的和非具体的用于描述本发明实践的术语上的限制。在后面

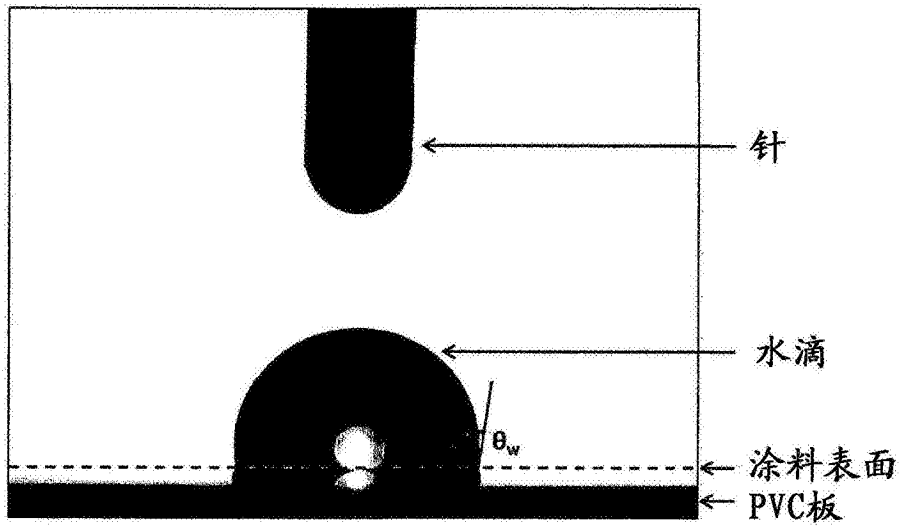
的权利要求书中描述了非具体的和具体的实施方案。

[0163] 与本申请有关的同时与本说明书一起归档的和在本说明书之前归档的并且与本说明书一起对公众审查开放的涉及所有文件和文档的注意事项,以及所有这些文件和文档的内容都通过参考文献并入本发明。

[0164] 其中本发明的特征和/或本发明的任何方法和过程的步骤在本发明中都是任选的,它应当假设为它可以与本发明这里详述的任意一个或多个方面单独合并或与本发明任意一个或多个其他任选的特征和/或步骤合并,除了其中至少一些这些特征和/或步骤是相互排除的合并。权利要求中展示的合并是特别优选的那些。如本发明展示的用于本发明每个示范性实施方案的任选的特征对于本发明的任何其他方面或示例性的实施方案也是显而易见的,它们在其中是恰当的。

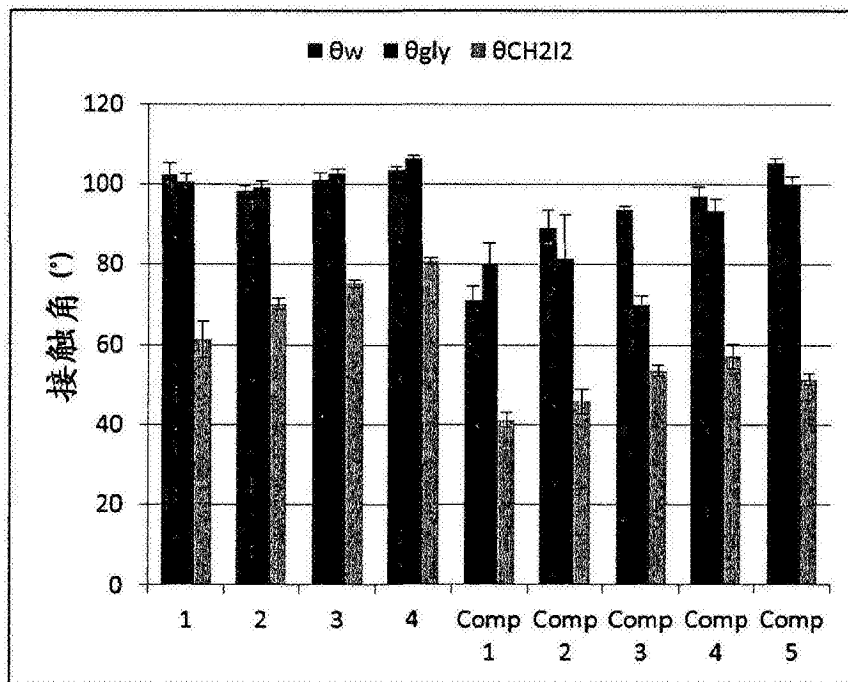
[0165] 本说明书中公开的每个特征(包括任何附属的权利要求、摘要和附图)可以被用于相同的、等价的或类似目的的选择性的特征代替,除非另有明确的说明。因此,除非另有明确的说明,公开的每一个特征都仅仅是等价的或类似特征的非具体系列的一个实例。

[0166] 本发明并没有限制前述实施方案的细节。本发明延伸为在本说明书(包括任何附属的权利要求书、摘要和附图)中公开的特征中的任何新颖的一个、或任何新颖的组合,或者延伸为因此公开的任何方法或过程的步骤中的任何新颖的一个、或任何新颖的组合。



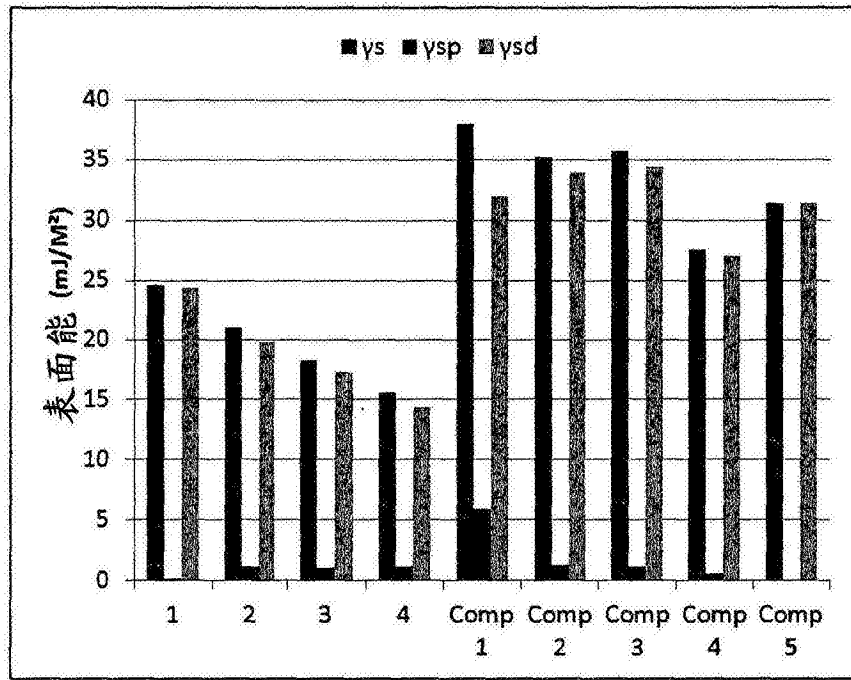
接触角测量

图1



接触角值

图2



通过Owens-Wendt法测定的表面能

图3