

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C09D 5/16
C09D183/04
C09D183/10



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 02806795.9

[45] 授权公告日 2005 年 10 月 12 日 [11] 授权公告号 CN 1222582C

[22] 申请日 2002.3.18 [21] 申请号 02806795.9
[30] 优先权
[32] 2001.3.21 [33] EP [31] 01201071.6
[86] 国际申请 PCT/EP2002/003046 2002.3.18
[87] 国际公布 WO2002/074870 英 2002.9.26
[85] 进入国家阶段日期 2003.9.18
[71] 专利权人 阿克佐诺贝尔股份有限公司
地址 荷兰阿纳姆
[72] 发明人 D·N·威廉斯 N·I·E·休因
A·J·李
审查员 宋晓晖

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
代理人 刘金辉 林柏楠

权利要求书 1 页 说明书 10 页

[54] 发明名称 包含含有氟化烷基或氟化烷氧基的聚合物的防污组合物

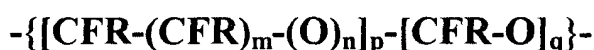
[57] 摘要

本发明涉及一种防污组合物，该组合物包含无全氟聚醚部分的固化或交联的聚合物和呈流体的含有氟化烷基或烷氧基的聚合物或低聚物。优选该含有氟化烷基或烷氧基的聚合物或低聚物包含通式 $-\{ [CFR-(CFR)_m-(O)_n]_p-[CFR-O]_q \}-$ 的重复单元，其中 n 为 0 或 1，m 是 0-4 的整数，R 独立地为 H、F、Cl、Br 或 CF₃，以及比例 q/p 为 0-10；并且所述不含氟的聚合物是含有有机硅氧烷且包含通式 $-\{ SiR_1R_2-O \}-$ 的重复单元的聚合物，其中 R₁ 和 R₂ 独立地选自氢、烷基、芳基、芳烷基和乙烯基。

ISSN 1008-4274

1. 一种防污组合物，包含无全氟聚醚部分的固化或交联的含有有机硅氧烷的聚合物和呈流体的含有氟化烷基或氟化烷氧基的聚合物，其中所述含有氟化烷基或氟化烷氧基的聚合物不参与任何与形成无全氟聚醚部分的固化或交联的聚合物相关的交联反应。

2. 如权利要求 1 所述的防污组合物，其中所述含有氟化烷基或氟化烷氧基的聚合物包含如下通式的重复单元：



其中 n 为 0 或 1， m 是 0-4 的整数， R 独立地为 H、F、Cl、Br 或 CF_3 ，以及比例 q/p 为 0-10。

3. 如权利要求 2 所述的防污组合物，其中 R 是 F 或 CF_3 。

4. 如权利要求 2 或 3 所述的防污组合物，其中所述重复单元选自 $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-$ 和 $-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2-\text{O}-$ 中的至少一个。

5. 如权利要求 2 或 3 所述的防污组合物，其中所述重复单元具有通式 $-\{[\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}]_p-[\text{CF}_2-\text{O}]_q\}-$ ，其中比例 q/p 为 1.25-2.0。

6. 如权利要求 1-3 任一项所述的防污组合物，其中所述含有氟化烷基或氟化烷氧基的聚合物的重均分子量为 400-40000。

7. 如权利要求 1-3 任一项所述的防污组合物，其中所述固化或交联的聚合物包含通式 $-\text{SiR}_1\text{R}_2-\text{O}-$ 的重复单元，其中 R_1 和 R_2 独立地选自氢、烷基、芳基、芳烷基和乙烯基。

8. 如权利要求 7 所述的防污组合物，其中 R_1 和 R_2 独立地选自甲基和苯基。

9. 如权利要求 8 所述的防污组合物，其中 R_1 和 R_2 是甲基。

10. 一种通过将权利要求 1-3 任一项所述的防污组合物施涂于底材而在水生环境中抑制底材污损的方法。

包含含有氟化烷基或氟化烷氧基的聚合物的防污组合物

本发明涉及一种包含无全氟聚醚部分的固化或交联的聚合物和呈流体的含有氟化烷基或氟化烷氧基的聚合物的防污组合物，以及一种在水生环境中抑制污损的方法。

浸入水中的人造结构体例如船壳、浮标、钻井平台、干船坞设备、石油生产装备和管道，由于诸如绿藻和褐藻、藤壶、贝类等水生生物而易于污损。这些结构体一般由金属制造，但是也可包含其他结构材料，例如混凝土。这种污损在船壳上是有害的，因为它增加了在船舶航行时穿过水的摩擦阻力，从而降低航速并提高燃料成本。这种污损在静态结构体例如钻井平台和石油生产装备的支柱上也是有害的，这首先因为厚厚的污损层对波浪和水流的阻力可在结构体中导致不可预见和潜在危险的应力，其次因为污损使得难以检查结构体的缺陷例如应力开裂和腐蚀。污损在管道例如冷却水进口和出口中是有害的，因为有效横截面积因污损而减小，从而降低流速。

商业上最成功的抑制污损的方法涉及使用含有对水生生物有毒的物质例如三丁基氯化锡或氧化亚铜的防污涂料。但是这类涂料正越来越受到冷遇，这是因为释放到水生环境后这类毒素可能具有破坏效果。因此需要不释放明显毒性物质的不污涂料。

多年来已经了解，例如在 GB 1,307,001 和 US 3,702,778 中公开的硅橡胶涂料抵抗水生生物引起的污损。认为这类涂料提供了生物体不能轻易附着的表面，因此它们被称作污损脱除涂料而不是防污涂料。硅橡胶和聚硅氧烷化合物一般具有非常低的毒性。当用于船壳时，这种防污体系的缺点是：尽管海洋生物的累积减少，但需要较高的船舶航行速率来除去所有的污损物种。因此，在某些情况下，已显示为了将所述生物从经这种聚合物处理的船壳有效脱除，船舶必须以至少 14 海里/小时的速率航行。由于这

个原因，硅橡胶仅获得有限的商业成功，并且需要改善这些对环境友好的涂料的防污和污损脱除能力。

FR 2 537 985 公开了一种包含甲基有机硅氧烷树脂、硅氧烷弹性体、聚四氟乙烯、丙烯酸系基料和溶剂或稀释剂的防污涂料组合物。由于聚四氟乙烯在室温下呈固态，因此该文献没有描述包含呈流体的含有氟化烷基的聚合物的涂料组合物。

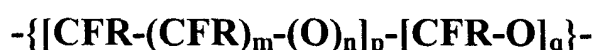
EP 0 903 389 公开了一种包含光催化氧化物、有机硅树脂或二氧化硅以及防水氟树脂的防污组合物。提到四氟乙烯作为优选的疏水性氟树脂，并且在实施例中使用聚四氟乙烯颗粒。该文献没有描述包含呈流体的含有氟化烷基的聚合物的涂料组合物。

本发明提供一种满足包括低表面能和适合的弹性体性能在内的要求的防污组合物，该组合物进一步减少污损生物的定居和它们的附着强度。发现包含无全氟聚醚部分的固化或交联的聚合物和呈流体的含有氟化烷基或氟化烷氧基的聚合物的防污组合物具有关于已知的非杀生物的防污组合物的有利性能。

在本发明框架内，呈流体的物质按照 ASTM(1996)D4359-90 定义，该标准是确定物质是液体还是固体的标准试验方法。在该试验方法中，可将供试物质保持在 38℃ 的紧密密封罐中。移走盖子，将罐倒置。观察该物质从罐中的流出以确定它是固体还是液体。若在 3 分钟内流出量总计为 50mm 或更少，则认为该物质是固体。否则，认为是液体。

优选所述呈流体的含有氟化烷基或氟化烷氧基的聚合物的粘度在 25℃ 下为 5-1500cSt。

优选所述呈流体的含有氟化烷基或氟化烷氧基的聚合物包含如下通式的重复单元：



其中 n 为 0 或 1， m 是 0-4 的整数， R 独立地为 H、F、Cl、Br 或 CF_3 ，以及比例 q/p 为 0-10。优选重均 MW 为 400-40000，更优选 500-10000。最优选的是其中 R 为 F 或 CF_3 的那些聚合物。

在其他优选的防污组合物中,所述重复单元选自 $-\text{[CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O]}-$ 和 $-\text{[CF(CF}_3\text{)-CF}_2\text{-O]}-$ 中的至少一个,更优选为 $-\{\text{[O-CF}_2\text{-CF}_2\text{]}_p\text{-[O-CF}_2\text{]}_q\}-$,其中比例 q/p 为 1.25-2.0。

本发明的防污组合物包含无全氟聚醚部分的固化或交联的聚合物。优选该聚合物是含有有机硅氧烷的聚合物。更优选该含有有机硅氧烷的聚合物包含通式 $-\text{[SiR}_1\text{R}_2\text{-O]}-$ 的重复单元,其中 R_1 和 R_2 独立地选自氢、烷基、芳基、芳烷基和乙烯基。特别优选 R_1 和 R_2 独立地选自甲基和苯基。另一优选的含有有机硅氧烷的聚合物是其中 R_1 和 R_2 是甲基的聚合物。

已经对许多具有良好防污性能的涂料进行了配制和试验。

基料:

合适的基料例如是用原硅酸四乙酯交联的可缩合固化的聚二甲基硅氧烷(二羟基官能化合物)(二月桂酸二丁基锡催化)。

也将硅氧烷-丙烯酸系杂化聚合物作为基料进行试验。基料不含全氟聚醚部分。优选它们含有少于 10 重量%的氟,更优选少于 1 重量%。最优选的是氟含量检测不到的基料。

最优选的基料是主链上基本无碳的含有硅氧烷基团的聚合物,例如 PDMS(其中“基本无碳”指存在少于 1 重量%的碳)。其他适合的聚合物是公开在 WO 99/33927 中的那些,特别是公开在第 12 页第 23-31 行的聚合物,即有机氢聚硅氧烷或聚二有机基硅氧烷。聚硅氧烷例如可包括二有机基硅氧烷单元与有机氢硅氧烷单元和/或其他二有机基硅氧烷单元的共聚物,或有机氢硅氧烷单元或二有机基硅氧烷单元的均聚物。

也可使用可通过氢化硅烷化反应交联的聚硅氧烷。这些聚合物称作“氢化聚硅氧烷”并例如公开在 EP 874032-A2 的第 3 页上,即式 $\text{R}'\text{-(SiOR}'_2)_m\text{-SiR}'_3$ 的聚二有机基硅氧烷,其中每个 R' 独立地是烷基或氟化烷基(其中每分子中至少两个 R' 基团为不饱和的),或者氢(其中每分子中至少两个 R' 基团为氢),以及 m 的平均值为约 10-1500。也可使用与上式那些类似的环状聚二有机基硅氧烷。所述氢化聚硅氧烷优选是氢聚二甲基硅氧烷。该氢化聚硅氧烷的优选数均分子量为约 1000-28000,对应于 m 的值为约 13-380。

本发明聚合物由这些基料通过用合适的交联剂固化或交联而得到。

聚合物:

任何呈流体的含有氟化烷基或氟化烷氧基的聚合物都适合。其实例是:

- a) 线性的和三氟甲基支化的氟封端的全氟聚醚(例如 Fomblin Y[®]、Krytox K[®]流体或 Demnum S[®]油);
- b) 线性的二有机基(OH)封端的全氟聚醚(例如 Fomblin Z DOL[®]、Fluorolink E[®]);
- c) 低 MW 聚一氟三氟乙烯(例如 Daifloil CTFE[®]流体)。

在所有情况下,所述含有氟化烷基或氟化烷氧基的聚合物对基料没有反应性,并且不参与任何交联反应。也可使用其他单-和二有机基官能团封端的含有氟化烷基或氟化烷氧基的聚合物(例如羧基-、酯基官能化的含有氟化烷基或氟化烷氧基的聚合物)。

填料:

可用于本发明涂料组合物的填料的实例是硫酸钡、硫酸钙、碳酸钙、硅石或硅酸盐(如滑石、长石和陶土)、铝浆/铝片、膨润土或其他粘土。某些填料可能对该涂料组合物具有触变效应。基于该涂料组合物的总重量,填料的比可为 0-25 重量%。

颜料

可用于本发明涂料组合物的颜料的实例是氧化铁黑和二氧化钛。基于该涂料组合物的总重量,颜料的比可为 0-10 重量%。

催化剂:

可使用的催化剂的实例包括各种金属如锡、锌、铁、铅、钡和锆的羧酸盐。这些盐优选为长链羧酸盐,例如二月桂酸二丁基锡、二辛酸二丁基锡、硬脂酸铁、辛酸锡(II)和辛酸铅。合适的催化剂的其它实例包括有机铋和有机钛化合物和有机磷酸酯如磷酸二(2-乙基己基)氢酯。其它可能的催化剂包括螯合物,例如乙酰丙酮酸二丁基锡。此外,催化剂还可包括卤代有机酸,所述有机酸含有至少一个在酸基团 α 位碳原子上的卤素取代基和/

或至少一个在酸基团 β 位碳原子上的卤素取代基，或包括在缩合反应条件下可水解生成这种酸的衍生物。

交联：

只有当树脂不能通过缩合固化时树脂的交联剂才有必要存在。这取决于树脂中存在的官能团。一般而言，当树脂包含烷氧基时，交联剂就没有必要存在。如果树脂包含烷氧基-甲硅烷基，一般存在少量缩合催化剂和水就足以在施涂后使涂层达到完全固化。对于这些组合物，正常的大气湿度足以引发固化，并且一般没有必要在施涂后加热涂料组合物。

任选存在的交联剂可以是包含官能性硅烷和/或一个或多个肟基的交联剂。这类交联剂的实例列于 WO 99/33927 中。也可使用不同交联剂的混合物。

溶剂：

形成含有可固化聚硅氧烷或非全氟聚醚的聚合物的方法使用所述物质在非反应性的挥发性溶剂中的溶液而最便利地进行。适合的溶剂包括芳族烃、醇、酮、酯以及上述溶剂相互或与脂族烃的混合物。出于环境考虑，为了将溶剂的使用减至最少，有利的是使用尽可能浓的且所采用涂布技术能实施的溶液。原则上，最大固含量可以高达 90 重量%或甚至更高，但一般而言，最大的切实可行的固含量为 70-80 重量%。

应用：

本发明涂料组合物可以常规技术，例如刷涂、辊涂或喷涂(无空气且传统的)施用。为了达到与底材的适当粘附，优选将本发明防污/不污涂料组合物施用于涂过底漆的底材。底漆可以是任何传统的底漆/封闭漆涂料体系。当使用包含丙烯酸甲硅烷氧基官能聚合物、溶剂、触变剂、填料和任选的除潮剂的底漆时，发现具有良好效果，特别是附着力方面。WO 99/33927 中公开了这种底漆。也可将本发明涂料组合物施用于含有老化的防污涂层的底材上。在将本发明涂料组合物施涂到这种老化涂层之前，将旧涂层用高压水清洗以除去任何污损。WO 99/33927 公开的底漆可以用作老化涂层与本发明涂料组合物之间的中间层。涂层固化后，可将其立即浸入水中并给予直接的防污和污损脱除保护。如上所述，本发明涂料组合物

具有非常好的防污和污损脱除性能。这使得这些涂料组合物非常适合用作海洋应用的防污或不污涂料。该涂料可用于动态和静态结构体,例如船壳、浮标、钻井平台、石油生产装备和浸入水中的管道。该涂料可以施用于用于这些结构体的任何底材,例如金属、混凝土、木材或纤维增强树脂上。

参考下列实施例将对本发明进行描述。

各实施例中所用的流体的运动粘度可通过下述方法来测定。在严格控制温度下测定体积固定的液体在重力作用下流经校准粘度计(如乌氏粘度计)的毛细管的时间(秒)或在可再制的驱动头作用下流经流杯孔的时间(秒)。

这些试验例如描述在如下方法中: 试验方法 D445-01—透明和不透明液体的运动粘度的标准试验方法(动态粘度的计算), ISO 3104-IP 71-BS 2000-DIN 51550 和试验方法 D5125-97—涂料和相关材料通过 ISO 流杯的粘度标准试验方法。

运动粘度是测定的流动时间与该粘度计的校准常数的乘积。

运动粘度是对抗流体因重力流动的量度,其中压头与该流体的密度成正比。将 20℃ 下的运动粘度与产物的密度相乘,得到动态粘度。

实施例 1

制备具有如下配方的三组分涂料组合物:

基料

33 g α,ω -羟基官能化聚二甲基硅氧烷(动态粘度 35 泊)

3 g Daifloil # 10[®](一氯三氟乙烯聚合物, 产自 Daikin Industries, 运动粘度 150cSt(按照 JIS K 6893 测定))

5 g 二甲苯

固化剂

1.7 g 原硅酸四乙酯

5 g 二甲苯

催化剂溶液

0.28 g 二月桂酸二丁基锡

2.54 g 2,4-戊二酮

实施例 2

制备具有如下配方的三组分涂料组合物:

基料

- 33 g α,ω -羟基官能化聚二甲基硅氧烷(动态粘度 35 泊)
- 3 g Demnum S20[®](全氟聚醚, 产自 Daikin Industries, 运动粘度 29cSt(按照 ASTM D2270-86 测定))
- 5 g 二甲苯

固化剂

- 1.7 g 原硅酸四乙酯
- 5 g 二甲苯

催化剂溶液

- 0.28 g 二月桂酸二丁基锡
- 2.54 g 2,4-戊二酮

实施例 3

制备具有如下配方的三组分涂料组合物:

基料

- 65 g α,ω -羟基官能化聚二甲基硅氧烷(动态粘度 35 泊)
- 9 g 二甲苯

固化剂

- 3.0 g 原硅酸四乙酯
- 8.0 g Fomblin Y-25[®](全氟聚醚, 产自 Ausimont, 运动粘度 250cSt(按照 ASTM D445 测定))
- 9.5 g 二甲苯

催化剂溶液

- 0.5 g 二月桂酸二丁基锡
- 4.8 g 2,4-戊二酮

实施例 4

制备具有如下配方的三组分涂料组合物:

基料

65 g α,ω -羟基官能化聚二甲基硅氧烷(动态粘度 35 泊)

9 g 二甲苯

固化剂

3.0 g 原硅酸四乙酯

3.0 g Fluorolink E[®](全氟聚醚, 产自 Ausimont, 运动粘度 145cSt(按照 ASTM D445 测定))

9.5 g 二甲苯

催化剂溶液

0.5 g 二月桂酸二丁基锡

4.8 g 2,4-戊二酮

实施例 5

制备具有如下配方的双组分涂料组合物:

基料

92 g m-聚合物 FR355[®](聚硅氧烷/丙烯酸系杂化聚合物, 产自 Wacker)

5 g Fomblin M30[®](全氟聚醚, 产自 Ausimont, 运动粘度 280cSt(按照 ASTM D445 测定))

固化剂

2.8 g T914[®]催化剂/固化剂(产自 Wacker)

实施例 6

制备具有如下配方的单组分涂料组合物:

30.0 g 丙烯酸系甲硅烷氧基官能化聚合物(根据 WO 99/33927 第 29 页的丙烯酸系聚合物 B)

3.0 g Fluorolink E[®](全氟聚醚, 产自 Ausimont, 运动粘度 145cSt(按

照 ASTM D445 测定))

10.0 g 三甲基苯

0.5 g 磷酸 2-乙基己基氢酯

实施例 7

制备具有如下配方的双组分涂料组合物:

100 g α,ω -羟基官能化聚二甲基硅氧烷(动态粘度 35 泊)

6 g Krytox K7[®](全氟聚醚, 产自 DuPont, 运动粘度 8.3cSt(按照 ASTM D445 测定))

3 g 气浮硅石(Aerosil[®])

10 g 二氧化钛(Tiona 472[®])

6 g 甲基·三甲乙酮肟基硅烷

催化剂溶液

15 g 三甲基苯

0.08 g 二月桂酸二丁基锡

实施例 8

制备具有如下配方的单组分涂料组合物:

55 g α,ω -羟基官能化聚二甲基硅氧烷(动态粘度 35 泊)

2.5 g 甲基·三甲氧基硅烷

2.20 g 气浮硅石(Aerosil[®])

5 g 二氧化钛(Tiona 472[®])

2 g Demnum S200[®](全氟聚醚, 产自 Daikin Industries, 运动粘度 203cSt(按照 ASTM D2270-86 测定))

1.00 g 乙基乙酰丙酮酸钛

29.40g 三甲基苯

实施例 9

防污试验

通过刷子将实施例 3、4 和 5 的组合物施涂在涂有防腐底漆的木质底材上。为了进行静态防污评估，将施涂过的底材浸入因其大量的硬壳和软体动物污损而闻名的热带海洋环境中或浸入因杂草、粘泥、硬体和软体动物污损而闻名的欧洲海湾中。3 个月后，在相同时间段内并保持在相同条件下，所累积的污物比仅涂有防腐底漆的对照底材显著少，并且比涂有不含氟化流体添加剂的聚硅氧烷涂料的标准底材少。在实施例 3-5 的涂料上的任何污损都可通过轻轻擦拭而非常容易地除去，而对照底材上所累积的污损则不能以类似方式除去。

定量污损性能

在热带浸没

实施 例	粘泥污 损, %	杂草污 损, %	软体动物 污损, %	硬体动物 污损, %	污损总 量, %	污损脱除 等级	浸没 星期数
3	0	0	30	2	32	1	10
ST	0	0	23	11	34	1	10
CT	0	0	47	19	66	2	10

在海湾浸没

3	23.2	0	1	18.3	42.5	1	13
ST	29	0	1.3	14.7	45	1	13
CT	12.5	0	11.7	43.3	67.5	4	13

在热带浸没

4	0	0	23	3	26	N/A	14
ST	0	0	31	9	40	N/A	14
CT	0	0	56	25	81	N/A	14

在热带浸没

5	0	0.8	42.5	55	98.3	1	11
ST	0	1.7	34.2	59.2	95	1	11
CT	0	3.3	13.3	79.2	95.8	1	11

ST=标准，它是不含氟化流体的聚硅氧烷涂料配制物

CT=对照

N/A=未分析

* 根据用软刷擦拭来除去污损的难易程度分级的污损脱除性能：1-非常容易；2-比较容易；3-十分困难；4-非常困难。