

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09D 5/16

C09D157/12



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 01806419.1

[45] 授权公告日 2004 年 11 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 1174056C

[22] 申请日 2001.2.22 [21] 申请号 01806419.1

[30] 优先权

[32] 2000. 2. 25 [33] EP [31] 00200666.6

[86] 国际申请 PCT/EP2001/002172 2001.2.22

[87] 国际公布 WO2001/062858 英 2001.8.30

[85] 进入国家阶段日期 2002.9.11

[71] 专利权人 西格马涂料有限公司

地址 荷兰厄伊特霍伦

[72] 发明人 M·吉拉德 M·沃斯

J·G·M·普林森

审查员 许俊

[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

代理人 黄淑辉

权利要求书 2 页 说明书 18 页

[54] 发明名称 改进的船舶漆料组合物

[57] 摘要

船舶漆料组合物，包括：包括 20-70wt% 的至少一种可水解的烯属不饱和羧酸的锡或硅酯或烯属不饱和羧酸的铜、锌、钙盐的单体单元 A 的第一聚合物，剩余部分是选自烯属不饱和羧酸与 C₁-C₁₈ 醇的酯，苯乙烯，α-甲基苯乙烯，乙烯基甲苯和它们的混合物中的单体单元 C；包括 5-40wt% 的选自以下单体中的至少一种单体 B 的第二聚合物：通式 CH₂=CH-NR[~]-CO-R' 的 N-乙烯基内酰胺单体，通式 CH₂=CH-N-CO-R'' 的 N-乙烯基酰胺，通式 CH₂=CR[~]-COO-R[~]-NR[~]-CO-R' 的单体，通式 CH₂=CR[~]-COO-R[~]-N-CO-R'' 的单体，2-吡咯烷酮-1-异丙烯基酮和它们的混合物，其中 R' 是具有 2-8 个碳原子的正亚烷基，R'' 是选自具有至多 18 个碳原子的烷基、环烷基、芳基、烷芳基和芳烷基，R 是 H 或 CH₃，R[~]是具有 1-8 个碳原子的正亚烷基，R[~]是 H 或 R''，剩余

部分是选自烯属不饱和羧酸与 C₁-C₁₈ 醇的酯，苯乙烯，α-甲基苯乙烯，乙烯基甲苯和它们的混合物中的单体单元 C；至少一种防污剂；包括单体单元 A 的第一聚合物与包括单体单元 B 的第二聚合物的比率是 95:5-10:90。

知识产权出版社出版

ISSN 1008-4274

1、包括以下组分的漆料组合物：

- 包括 20 - 70wt% 的至少一种可水解的烯属不饱和羧酸的锡或硅酯或烯属不饱和羧酸的铜、锌、钙盐的单体单元 A 的第一聚合物，剩余部分是选自烯属不饱和羧酸与 $C_1 - C_{18}$ 醇的酯，苯乙烯， α -甲基苯乙烯，乙烯基甲苯和它们的混合物中的单体单元 C；

- 包括 5 - 40wt% 的选自以下单体中的至少一种单体 B 的第二聚合物：通式 $CH_2=CH-NR^{''''}-CO-R'$ 的 N-乙烯基内酰胺单体，通式 $CH_2=CH-N-CO-R''$ 的 N-乙烯基酰胺，通式 $CH_2=CR^{'''}-COO-R^{''''}-NR^{''''}-CO-R'$ 的单体，通式 $CH_2=CR^{'''}-COO-R^{''''}-N-CO-R''$ 的单体，2-吡咯烷酮-1-异戊二烯基酮和它们的混合物，其中

- R' 是具有 2 - 8 个碳原子的正亚烷基，

- R'' 是选自具有至多 18 个碳原子的烷基、环烷基、芳基、烷芳基和芳烷基，

- $R^{''}$ 是 H 或 CH_3 ，

- $R^{''''}$ 是具有 1 - 8 个碳原子的正亚烷基，

- $R^{''''}$ 是 H 或 R'' ，

剩余部分是选自烯属不饱和羧酸与 $C_1 - C_{18}$ 醇的酯，苯乙烯， α -甲基苯乙烯，乙烯基甲苯和它们的混合物中的单体单元 C；

- 至少一种防污剂；

包括单体单元 A 的第一聚合物与包括单体单元 B 的第二聚合物的比率是 95:5 - 10:90。

2、权利要求 1 的漆料组合物，其中单体单元 A 是烯属不饱和羧酸的有机锡酯。

3、权利要求 2 的漆料组合物，其中单体单元 A 是甲基丙烯酸三丁基锡。

4、权利要求 1 的漆料组合物，其中包括单体单元 A 的第一聚合物

含有 30 - 65wt% 的单体单元 A。

5、权利要求 1 的漆料组合物，其中单体单元 A 是烯属不饱和羧酸的铜、锌或钙盐。

6、权利要求 5 的漆料组合物，其中包括单体单元 A 的第一聚合物是铜、锌或钙盐，它通过在从体系中除去所形成的低沸点有机碱式酸的同时使以下组分的混合物在高温下反应来获得：

- 含有酸基的基础树脂，主要包括单体单元 C 和对应于单体单元 A 的烯属不饱和羧酸单体单元；
- 低沸点有机碱式酸的铜、锌或钙盐和
- 高沸点有机一碱价酸。

7、权利要求 1 的漆料组合物，其中包括单体单元 A 的第一聚合物具有 1000 - 50000 的数均分子量，以及含有 20 - 65wt% 的从可聚合的不饱和羧酸的三烷基甲硅烷基酯衍生的结构单元。

8、前述权利要求任一项的漆料组合物，其中包括单体单元 B 的第二聚合物含有 15 - 30wt% 的单体单元 B。

9、权利要求 1-7 任一项的漆料组合物，其中单体单元 B 是 N-乙烯基吡咯烷酮。

10、权利要求 8 的漆料组合物，其中单体单元 B 是 N-乙烯基吡咯烷酮。

11、通过使用根据前述权利要求任一项的船舶漆料组合物获得的船壳涂层。

改进的船舶漆料组合物

技术领域

本发明涉及通常用作船壳的面漆的船舶防污 (AF) 漆料, 尤其以预定速度抛光的海洋防污漆料和在海水的存在下以预定速度水解的用于海洋防污漆料的聚合物组合物。

背景技术

当海洋微生物在船壳的水下部分生长时, 船舶的性能下降。

包含防污剂的面漆施涂于船壳控制了船舶污损的程度。防污剂是以使得它们的浓度可致死海洋微生物的速度从漆表面释放出来的生物杀伤剂。

现在, 使用自抛光共聚物 (SPC) 体系是保护船壳不被污损的主要技术。在这些体系中, 与海水的相互作用产生了可溶性物质, 但总体疏水性限制了与海水界面的反应 (大约 5 微米)。该大约 5 微米浸出层在整个涂层使用期限内保持。这样导致了零级释放速度和所以使用期限与薄膜厚度直接相关。

最有名的 SPC 防污剂是以 (甲基) 丙烯酸三丁基锡 (TBT) 共聚物为基础。EP-A-51930 是公开了这种 TBT 共聚物的具有里程碑意义的专利。“自抛光”作用 (速度取决于 TBT 含量) 导致了船壳粗糙度在使用期间下降。TBT 体系在过去的 20 年内已经垄断了防污市场。

在 1987 年前, 已经表明, 三丁基锡 (TBT) 可浸出到水中 (它实际是高效的海洋生物杀伤剂, 获得了增强的防污效果), 伤害海洋生命, 有可能进入食物链, 以及引起牡蛎的畸形和峨螺的性别改变。它被禁止用于船壳在 25m 或 25m 以下的船舶, 但 1987 的规定给更大的船舶留下了必要的豁免, 直到发现替代物为止。另外, 许多国家对释放防污剂的 TBT 用于船体长于 25m 的船舶执行了最大的限制。最通常使用的限制是根据 ASTM D 5108-90 测定的 $4\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{天}$ 。

这些限制已经促使了如例如在欧洲专利 EP-B-0,218,573 中所述的新发展, 它公开了包括成膜聚合物的船舶漆料, 该聚合物由烯属不饱和和羧酸的至少一种三有机基锡盐的单体单元 A 和选自乙烯基吡咯烷

酮、乙烯基哌啶酮和乙烯基己内酰胺中的至少一种共聚单体 B 的聚合来制备, 剩余部分是至少一种甲基丙烯酸 $C_1 - C_4$ 烷基酯和/或苯乙烯共聚单体 C。

日本对 TBT 的禁止将在最近的未来普及到全世界, 并且已经导致许多无 TBT 漆料的开发:

- EP-B-289 481 和 EP-B-526 441 公开了以松香或其铜或锌衍生物和甲基丙烯酸烷基酯和/或苯乙烯与属于具有烯基的环状叔酰胺或酰亚胺的共聚单体的共聚物为基础的船舶漆料组合物。

EP-A-342 276 涉及含金属(优选锌或铜)的树脂组合物的制备方法, 其特征在于具有在侧链端部的可水解的金属酯键。GB 2 311 070 还描述了包括具有至少一种金属羧酸盐的树脂的组合物。

- EP-B-0 131 626 描述了防污漆料, 它以成膜水不溶性、海水可腐蚀的含有(甲基)丙烯酸三烷基甲硅烷基酯的聚合物粘结剂为基础; EP-A-755 733 公开了以这种含三烷基甲硅烷基酯的共聚物和氯化链烷烃为基础的防污漆料组合物。

然而, 在现有技术中对改进的可腐蚀的防污漆料组合物仍然存在着需求。

发明内容

本发明的目的是提供用作船壳的面漆的这种改进自抛光和防污漆料组合物。

本发明的另一目的是提供用于在海水的存在下以预定速度水解的海洋防污漆料的改进聚合物粘结剂。

本发明的还有一个目的是提供具有高固体含量的防污船舶漆料组合物。

本发明的再一个目的是提供通过使用上述船舶漆料组合物获得的船壳涂层。

因此, 本发明提供了基本上包括以下组分的船舶漆料:

- 包括 20 - 70wt% 的至少一种可水解的烯属不饱和羧酸的锡或硅酯或烯属不饱和羧酸的铜、锌、钙盐的单体单元 A 的第一聚合物,

单体单元的剩余部分是选自烯属不饱和羧酸与 $C_1 - C_{18}$ 醇的酯, 苯乙烯, α -甲基苯乙烯, 乙烯基甲苯和它们的混合物中的单体单元 C。

- 包括 5 - 40wt% 的选自以下单体中的至少一种共聚单体 B 的第二聚合物: 通式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{NR}''''-\text{CO}-\text{R}'$ 的 N-乙烯基内酰胺单体, 通式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{N}-\text{CO}-\text{R}''$ 的 N-乙烯基酰胺, 通式 $\text{CH}_2=\text{CR}'''-\text{COO}-\text{R}''''-\text{NR}''''-\text{CO}-\text{R}'$ 的单体, 通式 $\text{CH}_2=\text{CR}'''-\text{COO}-\text{R}''''-\text{N}-\text{CO}-\text{R}''$ 的单体, 2-吡咯烷酮-1-异戊二烯基酮和它们的混合物, 其中

- R' 是具有 2 - 8 个碳原子的正亚烷基,
 - R'' 是选自具有至多 18 个碳原子的烷基、环烷基、芳基、烷芳基和芳烷基,

- R''' 是 H 或 CH_3 ,

- R'''' 是具有 1 - 8 个碳原子的正亚烷基,

- R'''' 是 H 或 R'' ,

以及单体单元的剩余部分是选自烯属不饱和羧酸与 $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ 醇的酯, 苯乙烯, α -甲基苯乙烯, 乙烯基甲苯和它们的混合物中的单体单元 C。

- 至少一种防污剂。

包括单体单元 A 的第一聚合物与包括单体单元 B 的第二聚合物的相对比率是 95:5 - 10:90。

尽管希望不受理论约束, 但据信这两种聚合物粘结剂具有产生稳定的漆料组合物的充分相容性, 但又具有赋予漆料使其能够以所需层厚施涂的这种结构的充分不相容性。因此不需要添加触变剂来获得适合的结构。在本领域中, 已知的是, 当触变剂的量增加时, 漆料组合物的固体含量降低; 本发明的漆料组合物因此保持了高固体含量。

申请人现在出乎意料地发现, 将单体单元 A 和单体单元 B 分别置于勉强相容的两种独立粘结剂中产生了具有以下性能的改进的平衡的漆料组合物:

- 由触变因子表示的适合的结构;
- 高固体含量;
- 适合的抛光速度;
- 很少或没有起泡或剥落或分离;

- 良好的储藏稳定性。

在第一个实施方案中，在第一聚合物中使用的单体单元 A 具有结构式 $R_3SnOOCCH_2=CH_2$ 或 $R_3SiOOCCH_2=CH_2$ ，其中各 R 是含有 2-8 个碳原子的烷基，或芳基或芳烷基，R' 是 H 或 CH_3 。基团 R 能够是不同的，但优选是相同的。

第一聚合物包括 20-70wt% 的单体单元 A，优选 30-65wt%，和更优选 50-60wt%，剩余部分是单体单元 C。

在本发明的另一实施方案中，包括单体单元 A 的第一聚合物是含金属的树脂组合物，它能够如在 EP-A-342276 中所述那样通过在从体系中除去所形成的低沸点有机碱式酸的同时使以下组分的混合物在高温下反应来获得：

- 含有酸基的基础树脂，基本上包括单体单元 C 和对应于单体单元 A 的烯属不饱和羧酸单体单元；

- 低沸点有机碱式酸的金属盐和

- 高沸点有机一碱价酸。

金属选自锌、铜或钙。

含酸基的基础树脂具有 25-350mg KOH/g 的酸值，低沸点有机碱式酸具有 100-240℃ 的沸点和高沸点有机一碱价酸具有比所述低沸点有机碱式酸的沸点高至少 20℃ 的沸点。

在本发明的又一个实施方案中，如在 EP-A-775733 中所述，包括单体单元 A 的第一聚合物具有 1000-50000 的数均分子量，和含有 20-65wt% 的从可聚合的不饱和羧酸的三烷基甲硅烷基酯衍生的结构单元。

单体单元 B 能够是通式 $CH_2=CH-N-CO-R'$ 的 N-乙烯基内酰胺单体，其中 R' 是具有 2-8 个碳原子，优选 2-4 个碳原子，更优选 3 个碳原子的正亚烷基。最优选的单体单元 B 是 N-乙烯基吡咯烷酮。

单体单元 B 还能够是通式 $CH_2=CH-N-CO-R''$ 的 N-乙烯基酰胺，其中 R'' 选自具有至多 18 个碳原子，优选 2-12 碳原子，更优选 2-6 个碳原子的烷基，环烷基，芳基，烷芳基和芳烷基。

单体单元 B 能够进一步是通式 $\text{CH}_2=\text{CR}''-\text{COO}-\text{R}'''-\text{NR}''''-\text{CO}-\text{R}'$ 的单体, 其中 R'' 是 H 或 CH_3 , R''' 是 R'' (如以上所定义) 或优选 H, R' 是具有 2-8 个碳的正亚烷基, 但优选使得端部环是 2-吡咯烷酮。优选, R''' 是 CH_3 ; 这些单体的实例描述在 Polymer 39(17), 4165-9, 1998 中。

单体单元 B 还能够进一步是通式 $\text{CH}_2=\text{CR}''-\text{COO}-\text{R}'''-\text{N}-\text{CO}-\text{R}''$ 的单体, 其中 R'' 是 H 或 CH_3 , R''' 是具有 1-8 个碳原子的正亚烷基, 和 R'' 选自具有最多 18 个碳原子的烷基, 环烷基, 芳基, 烷芳基和芳烷基。

优选, 使用 N-乙烯基内酰胺, 更优选 N-乙烯基吡咯烷酮。

第二聚合物包括 5-40wt%, 优选 10-30wt% 和更优选 15-30wt% 的单体单元 B。

单体单元 C 优先选自烯属不饱和羧酸与 C_1-C_{18} 醇的酯, 苯乙烯, α -甲基苯乙烯, 乙烯基甲苯, 和它们的混合物。烯属不饱和羧酸更优先选自丙烯酸, 甲基丙烯酸, 马来酸, 富马酸, 和它们的混合物, 最优先选自丙烯酸, 甲基丙烯酸, 和它们的混合物。醇可以是脂族或环脂族醇, 和它可以是线性或支化的; 它更优先选自 C_1-C_{10} 醇, 更优选 C_1-C_4 醇, 最优选 C_1-C_2 醇。酯类的单体单元的典型实例是 (甲基) 丙烯酸硬脂酯, (甲基) 丙烯酸异冰片基酯, 甲基丙烯酸月桂酯, (甲基) 丙烯酸正丁酯, (甲基) 丙烯酸异丁酯, (甲基) 丙烯酸乙酯和 (甲基) 丙烯酸甲酯。

聚合物能够通过使用自由基催化剂如过氧化苯甲酰, 过氧 2-乙基己酸叔丁酯 (TBPEH), 过氧苯甲酸叔丁酯 (TBP), 或偶氮双异丁腈和适当比例的适当单体在聚合条件下的加成聚合来制备。反应在有机溶剂如二甲苯, 甲苯, 乙酸丁酯, 正丁醇, 2-乙氧基乙醇, 环己酮, 2-甲氧基乙醇, 2-丁氧基乙醇, 乙酸 2-乙氧基乙酯, N-甲基吡咯烷酮, 二甲基甲酰胺和它们的混合物。

聚合优选在 70-140℃ 的温度下进行, 虽然可以使用更高的温度, 条件是溶剂和催化剂能够适应。使用在该范围内的较高温度产生了较低分子量的聚合物。聚合可以通过加热溶剂中的所有聚合物成分来进行, 或优选通过逐渐将单体和催化剂加到加热的溶剂中进行。后一

工序产生了低分子量的聚合物。

用于制备漆料组合物的两种聚合物的比率能够根据组合物的所需性能在宽值范围内变动。包括单体单元 A 的第一聚合物与包括单体单元 B 的第二聚合物的相对比率是 95:5 - 10:90, 优选 80:20 - 40:60。

在本发明的涂料组合物中用作另一必需组分的防污剂可以是任何通常已知的防污剂。已知的防污剂粗略地分为无机化合物, 含金属的有机化合物, 和无金属的有机化合物。

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, 和传统上优选的氧化亚铜), 硫酸锌, 氧化锌, 硫酸镍, 和铜镍合金。

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。还可以使用的是亚乙基双二硫代氨基甲酸锰 (代森锰), 甲基代森锌等。有机铜化合物的实例包括壬基酚磺酸铜, 双 (亚乙基二胺) 双 (十二烷基苯磺酸) 铜, 乙酸铜, 环烷酸铜, 吡啶硫酮铜, 和双 (五氯酚酸) 酮。有机镍化合物的实例包括乙酸镍和二甲基二硫代氨基甲酸镍。有机锌化合物的实例包括乙酸锌, 氨基甲酸锌, 亚乙基-双 (二硫代氨基甲酸) 双 (二甲基氨基甲酰基) 锌, 二甲基二硫代氨基甲酸锌, 吡啶硫酮锌, 和亚乙基-双 (二硫代氨基甲酸) 锌。作为含金属有机化合物混合物的实例, 能够例举 (聚合) 亚乙基双二硫代氨基甲酸锰与锌盐的复合物 (代森锰锌)。

无金属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, 三卤代甲基硫代磺酰胺, 二硫代氨基甲酸, N-芳基马来酰亚胺, 3-(取代氨基)-1,3-噻唑烷-2,4-二酮, 二硫代氰基化合物, 三嗪化合物, 氧杂噻嗪和其它。

N-三卤代甲基硫代邻苯二甲酰亚胺的实例包括 N-三氯甲基硫代邻苯二甲酰亚胺和 N-氟二氯甲基硫代邻苯二甲酰亚胺。二硫代氨基甲酸的实例包括双 (二甲基硫代氨基甲酰基) 二硫化物, N-甲基二硫代氨基甲酸铵和亚乙基-双 (二硫代氨基甲酸) 铵。

三卤代甲基硫代磺酰胺的实例包括 N-(二氯氰甲基硫基)-N', N'-二

甲基-N-苯基磺酰胺和 N-(二氯氟甲基硫基)-N', N'-二甲基-N-(4-甲基苯基)磺酰胺。

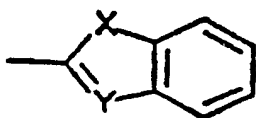
N-芳基马来酰亚胺的实例包括 N-(2, 4, 6-三氯苯基)马来酰亚胺, N-4-甲基苯基马来酰亚胺, N-3-氯苯基马来酰亚胺, N-(4-正丁基苯基)马来酰亚胺, N-(苯胺基苯基)马来酰亚胺和 N-(2, 3-二甲苯基)马来酰亚胺。

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

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。

三嗪化合物的实例包括 2-甲基硫基-4-丁基氨基-6-环丙氨基-s-三嗪。

氧杂噻嗪的实例包括 1, 4, 2-氧杂噻嗪和它们的一和二氧化物, 如在 PCT 专利 WO 98/05719 中公开的那些: 1, 4, 2-氧杂噻嗪的一和二氧化物, 在 3 位上具有表示以下基团的取代基(a): 苯基; 被独立选自羟基, 卤素, C1-12 烷基, C5-6 环烷基, 三卤甲基, 苯基, C1-C5 烷氧基, C1-5 烷基硫基, 四氢吡喃氧基, 苯氧基, C1-4 烷基羰基, 苯基羰基, C1-4 烷基亚硫酰基, 羧基或其碱金属盐, C1-4 烷氧基羰基, C1-4 烷基氨基羰基, 苯基氨基羰基, 甲苯基氨基羰基, 吗啉基羰基, 氨基, 硝基, 氰基, 二氧戊环基或 C1-4 烷氧基亚氨基甲基中的 1-3 个取代基取代的苯基; 萘基; 吡啶基; 噻吩基, 呋喃基; 或被独立选自 C1-C4 烷基, C1-4 烷氧基, C1-4 烷基硫基, 卤素, 氰基, 甲酰基, 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 烷氧基亚氨基甲基中的 1-3 个取代基取代的噻吩基或呋喃基; 或(b) 以下通式的取代基:



其中 X 是氧或硫, Y 是氮, CH 或 C(C1-4 烷基); 和 C6 环可以具有一个 C1-4 烷基取代基; 任选存在于 5 或 6 位上的选自 C1-4 烷基或苄基中的第二取代基。

无金属有机化合物的其它实例包括 2,4,5,6-四氯间苯二腈, N,N-二甲基-二氯苯基脲, 4,5-二氯-2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮, N,N-二甲基-N'-苄基-(N-氟二氯甲基硫基)-磺酰胺, 二硫化四甲基秋兰姆, 氨基甲酸 3-碘-2-丙炔基丁酯, 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, 二碘甲基-对-甲苯基砒, 二氯化苄基(双吡啶)铋, 2-(4-噻唑基)苯并咪唑, 二氢枞酸基胺, N-羟甲基甲酰胺和吡啶三苯基硼烷。

根据优选的实施方案, 在 WO-A-9505739 中公开的氧杂噻嗪用作防污剂具有增加漆料的自抛光性能的附加优点(公开在 EP-A-823462 中)。

在污染性微生物中, 藤壶已经被证明是最令人讨厌的, 因为它们能够抵抗大多数生物杀伤剂。因此, 漆料配方应该优选包括至少有效量的至少一种杀藤壶剂, 如氧化亚铜或硫氰酸亚铜。优选的杀藤壶剂公开在 EP-A-831134 中。EP-A-831134 公开了基于组合物干物质总重量的 0.5-9.9wt% 的至少一种在 5 位和任选在 1 位上取代的 2-三卤代甲基-3-卤代-4-氟基吡咯衍生物用途, 在 2 和 3 位上的卤素独立选自氟、氯和溴, 在 5 位上的取代基选自 C1-8 烷基, C1-8 单卤代烷基, C5-6 环烷基, C5-6 单卤代环烷基, 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-烷基苄基和单卤代单-C1-4-烷基苯基, 在 5 位上的取代基中的任何卤素选自氯和溴, 在 1 位上的任选取代基选自

C1-4 烷基和 C1-4 烷氧基 C1-4 烷基。

在本发明中使用选自这些防污剂中的一种或多种防污剂。防污剂以其在涂料组合物的固体含量中的比例通常为 0.1-90wt%，优选 0.1-80wt%，和更优选 1-60wt% 的这样一种量使用。防污剂量太少不会产生防污效果，而防污剂量太大则导致倾向于产生缺陷如裂纹和剥离的涂膜的形成，因此防污性能效率降低。

漆料进一步含有颜料，溶剂和添加剂。

漆料组合物含有一种或多种颜料（或填料）。

漆料组合物能够含有属于“活性”颜料（即在海水中少量溶解）的一种或多种颜料。这些颜料具有海水溶解性，使得颜料颗粒在漆表面不存留下来。这些颜料具有以下效果：诱发相对移动的海水施加于漆膜的总体修匀，使局部腐蚀减至最少和优先除去在漆料施涂过程中形成的多余物。少量地可溶颜料在自抛光防污漆料中已经使用很长时间了。典型实例是硫氰酸亚铜，氧化亚铜，氧化锌，乙酸偏砷酸铜，铬酸锌，二甲基二硫代氨基甲酸锌，亚乙基双（二硫代氨基甲酸）锌和二乙基二硫代氨基甲酸锌。优选的少量地可溶颜料是氧化锌，氧化亚铜和硫氰酸亚铜。能够使用少量地可溶物质的混合物，例如在减少漆料的逐渐溶解上最有效的氧化锌能够与为高效海洋生物杀伤剂的氧化亚铜，硫氰酸亚铜，二甲基或二乙基二硫代氨基甲酸锌，或亚乙基双-（二硫代氨基甲酸）锌混合；最优选的是氧化锌与氧化亚铜或硫氰酸亚铜的混合物。

漆料组合物能够含有在海水中高度不溶的一种或多种颜料，如二氧化钛，滑石或氧化铁。这种高度不溶颜料能够以漆料的总颜料组分的至多 40wt% 使用。高度不溶颜料具有阻止漆料腐蚀的效果。

漆料组合物能够含有赋予漆料以颜色的一种或多种颜料或染料，例如二氧化钛，氧化亚铜或氧化铁。

颜料与聚合物的比例一般应使得在干燥漆膜中获得至少 25wt%，优选至少 35wt% 的颜料体积浓度。颜料浓度的上限是临界颜料体积浓度。例如，颜料体积浓度不超过大约 50wt% 的漆料发现是非常有效的。

有机溶剂的实例包括芳族烃类如二甲苯和甲苯；脂族烃类如己烷和庚烷，酯如乙酸乙酯和乙酸丁酯；酰胺如 N-甲基吡咯烷酮和 N,N-二甲基甲酰胺；醇如异丙醇和丁醇；醚如二噁烷，THF 和二乙醚；和酮如甲基乙基酮，甲基异丁基酮和甲基异戊基酮。溶剂可以单独使用或结合使用。

溶剂用于在施涂船壳的预定操作温度下获得所需的粘度，优选是在 10 - 50dPa. s，更优选 20 - 40dPa. s，最优选大约 25dPa. s 的范围内。显然，考虑到所需的干燥时间，溶剂的性质也要适应施涂船壳的预期操作温度。

可以任选将添加剂成分引入到这样制备的本发明的涂料组合物中。添加剂成分的实例是除湿剂，和通常在涂料组合物中用作稳定剂和消泡剂的添加剂。

实施例

方法

固体含量的测定

粘结剂溶液的固体含量通过在 120℃ 下加热样品 1 小时之前和之后称重来测定[标准试验方法 ISO3233 /ASTM 2697/DIN 53219]。

粘度的测定

粘结剂溶液和漆料的粘度用 Brookfield 在 25℃ 下测定[ASTM 试验方法 D2196-86]。

聚合物分子量分布的测定

通过凝胶渗透色谱法 (GPC)，用四氢呋喃 (THF) 作为溶剂和聚苯乙烯作为参照来测定分子量分布。重均分子量 (M_w) 和多分散性 ($d=M_w/M_n$) 报道在表中。

触变因子的评价

触变因子通过用旋转粘度计 (Haake VT 181) 在低和高速下测量粘度来测定。它被定义为在 5.66rpm 下的粘度与在 181rpm 下的粘度的比率。[标准方法 DIN 53018, 53019, 53214]。触变因子在标准条件下用全部已稀释到 11 和 13dPa. s 之间的粘度的漆料来测量。

漆层抛光的评价

腐蚀速度是在整个试验期间膜厚度的平均下降/月(表示为 $\mu\text{m}/\text{月}$)(1月=30天)。最短试验持续时间是8个月。

将20cm直径的不锈钢盘片用标准防腐蚀体系保护(干燥膜厚度 $300\mu\text{m}$)。施涂两层所要试验的自抛光漆料,以获得200和 $300\mu\text{m}$ 之间的总干燥膜厚度。这些试验在不断更新的自然海水中在 20°C 的固定温度下进行。盘片在1000rpm下旋转,相当于在离中心9cm处的大约34km/hr(18海里/小时)。总干燥膜厚度以7周的间隔,在使漆料干燥1天后测定。在许多固定点测量,这些固定点各自位于距离盘片中心的9cm处。

表面缺陷

表面缺陷根据ISO4628/4在所有试样的抛光试验期间的最后报道。采用该试验方法。所要报道的数据归纳为:

- 由ISO分类给出的表面缺陷的类型;
- 裂纹的尺寸归纳为两类:
 - a) 肉眼不可见,用小写字母表示;
 - b) 肉眼可见,用大写字母表示。

储藏稳定性

漆料组合物的稳定性如下测试:

将250 L的漆料组合物在 40°C 下在罐中储藏6个月。

如果发现以下特征,漆料组合物是合格的:

- 粘度没有大的变化;
- 不存在不可逆的沉积;
- 没有相分离。

聚合物的制备

I. 包括单体单元A的第一聚合物的制备

聚合物 PA1

聚合物 PA1 是甲基丙烯酸三丁基锡(TBTMA)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)的53/47(w/w)共聚物。固体含量为56.5%的二甲苯溶液具有

10.6 dPa. s 的 Brookfield 粘度。用 GPC 测定, 聚合物 A1 具有 24100 的分子量和 $d=2.1$ 的多分散性。

聚合物 PA2 和 PA3

“含酸基的基础树脂” 按照在 EP-A-0, 342, 276 的参照实施例 1 - 4 中所述的工序制备:

③ 参照树脂 R1

将 58 份的丙烯酸乙酯, 12 份的丙烯酸丁酯和 30 份的丙烯酸聚合, 以获得具有 4dPa. s 的 Brookfield 粘度, 41.6wt% 的固体含量和 233mg KOH/g 的固体酸值的树脂清漆。

③ 参照树脂 R2

以与树脂 R1 相同的方式制备。将 68 份丙烯酸乙酯, 13 份丙烯酸丁酯和 19 份丙烯酸聚合, 以便获得具有 0.3dPa. s 的 Brookfield 粘度, 41.1wt% 的固体含量和 148mg KOH/g 的固体酸值的树脂清漆。

聚合物 PA2 按照 EP-A-0, 342, 276 的实施例 18 中所述的工序来制备。在参照树脂 R1 中获得的树脂清漆用乙酸铜和环烷酸处理。这样获得的丙烯酸铜清漆具有 43.9wt% 的固体含量和 34 dPa. s 的 Brookfield 粘度。

聚合物 PA3 类似地由参照树脂 R2 制备; 这样获得的丙烯酸铜清漆具有 47.4wt% 的固体含量和 11 dPa. s 的 Brookfield 粘度。

聚合物 PA4

聚合物 PA4 按照 EP-A-0, 775, 733 的实施例 S-1 到 S-6 中所述的工序来制备, 具有 57wt% 的甲基丙烯酸三丁基甲硅烷基酯 (TBSiMA) 和 43wt% 的 MMA。固体含量 56% 的聚合物 PA4 的二甲苯溶液具有 9 dPa. s 的粘度。根据 GPC 的测定结果, 分子量是 37600 和多分散性 $d=2.1$ 。

II. 包括单体单元 B 的第二聚合物的制备

聚合物 PB1 通过使用 TBPEH 作为引发剂使 65g 丙烯酸甲酯 (MA), 25g 乙烯基吡咯烷酮 (VP) 和 10g 的丙烯酸丁酯 (BA) 在 100g 二甲苯中聚合来获得。

聚合物 PB1 - PB3 的性能在表 A 中给出。

表 A

聚合物 编 码	组成 (wt%)					性能			
	TBTMA	MMA	BA	MA	VP	wt%固体	dPa. s	Mw	d
PB1	0.0	0.0	10.0	65.0	25.0	52.1	6	17700	2.6
PB2	0.0	22.5	10.0	42.5	25.0	51.3	14	36600	3.2
PB3	0.0	18.5	10.0	41.5	30.0	52.0	13	31700	2.7
CP1	29.4	36.1	4.5	18.9	11.1	54.5	10	23000	2.7
CP2	29.4	26.1	4.5	28.9	11.1	54.8	6	20200	2.3

III. 对比聚合物的制备

根据现有技术中已知和例如在欧洲专利 No. EP B-0, 218, 573 中公开的方法制备对比实施例 CP1 和 CP2, 其中单体 A 和 B 引入同一聚合物中。

聚合物 CP1 具有与聚合物 PA1 和 PB2 的 5:4 混合物相同的单体组成 (和类似的 Mw) (参看表 A 和 G)

聚合物 CP2 具有与聚合物 PA1 和 PB1 的 5:4 混合物相同的单体组成 (和类似的 Mw) (参看表 A 和 G)

具有与聚合物 PA2 (或 PA3) 与任意聚合物 PB 的混合物的相同单体组成的聚合物的合成是不可能的; 与铜衍生物的反应破坏了内酰胺环。

漆料的制备

所有漆料根据标准工序来制备和具有在表 B、C、D 和 E 中给出的按重量百分数计的组成。

所有漆料稀释至 11 - 13dPa. s 之间的粘度。

测定的漆料性能在表 E 中给出。

表 B

实施例 /成分	1	2	3	4	5	6	7	8	C1	C2	C3	C4
PA1	16.81	6.67	23.83	17.21	6.67	23.94	16.96	13.77	30.59	0.00	31.51	0.00
PB1	12.85	22.30	6.57	12.94	22.57	0.00	0.00	16.17	0.00	29.94	0.00	0.00
PB2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	6.60	12.77	0.00	0.00	0.00	0.00	29.87
DOP	1.51	1.50	1.55	1.55	1.54	1.55	1.52	1.50	1.53	1.56	1.58	1.59
氧化亚 铜	37.90	37.60	33.42	33.57	33.28	33.45	32.91	33.00	38.49	39.30	34.06	34.46
氧化铁	0.90	0.90	0.93	0.93	0.92	0.93	0.91	0.92	0.92	0.94	0.95	0.96
白垩	19.32	19.25	22.29	22.38	22.19	22.38	21.98	22.40	19.69	20.11	22.71	22.97
分子筛	1.20	1.20	1.24	1.24	1.23	1.24	1.22	1.24	1.22	1.25	1.26	1.27
膨润土	0.81	0.81	0.83	0.84	0.83	0.84	0.82	0.83	0.83	0.84	0.85	0.86
二甲苯	8.70	9.77	9.34	9.34	10.77	9.07	10.91	10.17	6.73	6.06	7.08	8.02
总计	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

表 C

实施例/成分	C6	C7	C8	C9	C10	C11
CP1	31.86	31.86	31.07	0.00	0.00	0.00
CP2	0.00	0.00	0.00	32.51	32.40	31.59
DOP	1.59	1.59	1.55	1.63	1.62	1.58
Thixatrol ST	0.00	0.31	0.61	0.00	0.32	0.62
氧化亚铜	33.01	33.00	32.20	33.75	33.64	32.81
氧化铁	0.92	0.92	0.89	0.94	0.93	0.91
白垩	22.05	21.22	19.88	22.49	21.58	20.22
分子筛	1.22	1.22	1.19	1.25	1.24	1.21
膨润土	0.83	0.83	0.81	0.84	0.84	0.82
二甲苯	8.52	9.05	11.80	6.59	7.43	10.24
总计	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

表 D

成分/实施例 编号	9	10	11	12	13
PA3	0.00	28.53	18.66	28.05	18.24
PB2	8.63	0.00	0.00	8.74	17.05
PB3	0.00	8.66	17.01	0.00	0.00
PA2	29.90	0.00	0.00	0.00	0.00
氧化亚铜	35.66	36.72	36.05	36.11	35.22
敌草隆	3.89	4.01	3.93	3.94	3.84
二氧化钛	2.11	2.17	2.13	2.13	2.08
滑石	4.01	4.13	4.06	4.06	3.96
抗沉降剂	1.76	1.81	1.77	1.78	1.73
二甲苯	14.05	13.98	16.38	15.18	17.88
总计	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

实施例 1

分别以 5:4:1 的固体体积比混合第一聚合物 PA1, 第二聚合物 PB1 和邻苯二甲酸二辛酯 (DOP)。

将颜料以 21vol% 的量加入到该组合物中, 颜料基本为 Cu_2O 的形式, 还可以用作防污剂。

还将抗沉降剂 (膨润土) 和稳定剂 (分子筛) 加入到漆料组合物中。

总的组成在表 B 中给出。

实施例 2 - 8:

使用两种单独的聚合物以与实施例 1 类似的方式制备: 用于制备漆料组合物的两种聚合物的用量和性质在表 B 中概述。

实施例 9

分别以 3:1 的体积比混合第一聚合物 PA2 和第二聚合物 PB2。

实施例 10 - 13

使用实施例 9 中所述的方法来制备它们。实施例 9-13 的量，组分和比率在表 D 中概述。

实施例 14

分别以 1:1 的体积比混合第一聚合物 PA4 和第二聚合物 PB2。量和组分和比率在表 E 中概述。

表 E

成分/实施例编号	14	C5
PA4	13.18	32.63
PB1	14.38	0.00
DOP	3.01	0.00
Thixatrol™ ST	0.00	0.67
氧化亚铜	36.12	35.45
Seanine™	8.39	6.45
氧化锌	13.70	13.07
白垩	0.00	0.00
氧化铁	1.05	0.81
分子筛	1.40	1.07
膨润土	0.94	0.73
二甲苯	7.83	9.12
总计	100.00	100.00

Seanine™=4,5-二氯-2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮 (30wt%溶液)

对比实施例

为了对比，制备实施例 C1-C5 (表 B 和 E)，其中缺少两种聚合物的一种，同时保持所有其它参数相同。这反映在表 F 中所示的聚合物 1:聚合物 2:DOP 比率上。

实施例 1-8 和 C1-C5 的任何一个都不添加触变剂。对比 C6-C11 仅含有一种兼有单体单元 A 和 B 的聚合物。在这些实施例中，使用不同量的 Thixatrol™ ST 以便将触变性增加至可接受的水平，分别为 0，

1 和 2vol% (表 G)。

表 F

实 施 例	聚合物 1	聚合物 2	聚合物 1/聚合物 2/DOP 的体积比	触 变 因子	体 积 固 体 浓 度 %	抛 光 $\mu\text{m}/\text{月}$	缺陷	稳定性
1	PA1	PB1	5:4:1	6.2	53.9	5.4	h4	合格
2	PA1	PB1	2:7:1	7.7	52.3	3.5	h4	合格
3	PA1	PB1	7:2:1	5.8	54.3	5.2	无	合格
4	PA1	PB1	5:4:1	6.4	54.1	6.3	h4	合格
5	PA1	PB1	2:7:1	9.3	52.3	5.0	h3	合格
6	PA1	PB2	7:2:1	5.3	54.5	3.9	h3	合格
7	PA1	PB2	5:4:1	6.1	52.1	2.8	h3	合格
8	PA1	PB1	4:5:1	6.7	53.4	4.8	h4	合格
9	PA2	PB2	3:1:0	3.2	52.7	3.3	-	合格
10	PA3	PB3	3:1:0	3.0	50.6	3.2	-	合格
11	PA3	PB3	1:1:0	3.1	52.0	3.0	-	合格
12	PA3	PB2	3:1:0	4.0	51.8	2.6	-	合格
13	PA3	PB2	1:1:0	2.7	53.6	2.8	-	合格
14	PA4	PB1	2:2:1	3.5	53.4	6.5	-	合格
C1	PA1	-	9:0:1	2.5	57.0	3.8	h4	不合格
C2	-	PB1	0:9:1	5.6	56.5	1.4	分离	不合格
C3	PA1	-	9:0:1	1.4	57.2	4.6	h5	不合格
C4	-	PB2	0:9:1	5.6	55.4	0.8	分离	合格
C5	PA4	-	10:0:0	5.3	49.6	2.0	-	合格

表 G

对比实 施例	聚 合 物	聚合物 1/聚合物 2/DOP 的体积比	Thix. ST vol%	触变因 子	固 体 浓 度 %	抛光* $\mu\text{m}/\text{月}$	缺陷	稳定性
C6	CP1	9:1	0	1.3	53.6	3.8(111)	h5	不合格
C7	CP1	9:1	1	2.7	53.0	3.9(111)	h5	不合格
C8	CP1	9:1	2	5.3	50.0	7.0(111)	h5	不合格
C9	CP2	9:1	0	1.3	56.1	→	分离	不合格
C10	CP2	9:1	1	2.6	55.1	→	分离	不合格
C11	CP2	9:1	2	5.3	51.9	→	分离	不合格

* 试验的持续时间(按天计)

表 F 与表 G 的对比表明，用本发明的漆料组合物获得了所需性能的最佳平衡。在所有情况下，触变因子是在 2.5-10 的范围内，固体含量大于 50wt%和自抛光因子是 3.5-6.5。这些结果与由现有技术的漆料组合物表现的性能形成对照，其中改进触变因子导致固体含量下降，以及最后但并非最不重要的是不合格的差的储藏稳定性。

这些发现能够在成对实施例中总结，其中将相同百分数量的单体单元 A、B 和 C 安排在两种单独的粘合剂上，一种含有单体单元 A 和 C，以及另一种含有单体单元 B 和 C；或者安排于单一粘合剂上。

不使用触变剂，添加 18vol%Cu₂O。DOP 以 1/10 体积份添加，其余 9 份是用于本发明的漆料组合物的 5 份的一种粘结剂和 4 份的另一种粘结剂，或 9 份的用于现有技术的漆料组合物的单一粘结剂。结果总结在表 H 中。

表 H

实 施 例	聚合物		聚合物 / 聚合物 /DOP 的体积比	触 变 因 子	固 体 含 量%	抛 光* μm/月	缺陷	稳定性
C9	CP2		9:0:1	1.3	56.1	→	分离	不合格
1	PA1	PB1	5:4:1	6.2	53.9	5.4(410)	h4	合格
C6	CP1		9:0:1	1.3	53.6	3.8(111)	h5	不合格
9	PA1	PB2	5:4:1	6.1	52.1	2.8(288)	h3	合格

* 试验的持续时间(按天计)