(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108271380 B
(45)授权公告日 2020.10.23

(21)申请号 201680046054.9
(22)申请日 2016.07.11
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108271380 A
(43)申请公布日 2018.07.10
(30)优先权数据
15176493.3 2015.07.13 EP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2018.02.05
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2016/066457 2016.07.11
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2017/009301 EN 2017.01.19
(73)专利权人 佐敦公司
地址 挪威桑纳菲尤尔
(72)发明人 K•Ö•赫德 M•赛姆 M•图尔贝里
(74)专利代理机构 北京信诺创成知识产权代理有限公司 11728
代理人 尹吉伟
(51)Int.Cl.
C09D 5/16(2006.01)
C08L 83/10(2006.01)
C08L 59/00(2006.01)
C08L 67/02(2006.01)
C08G 77/38(2006.01)
C09D 167/02(2006.01)
C09D 183/10(2006.01)
C09D 159/00(2006.01)
(56)对比文件
WO 2014096571 A1,2014.06.26
WO 2015082397 A1,2015.06.11
CN 1764705 A,2006.04.26
CN 101353425 A,2009.01.28
CN 103562274 A,2014.02.05
CN 1742064 A,2006.03.01
审查员 张美静

权利要求书6页 说明书28页

(54)发明名称

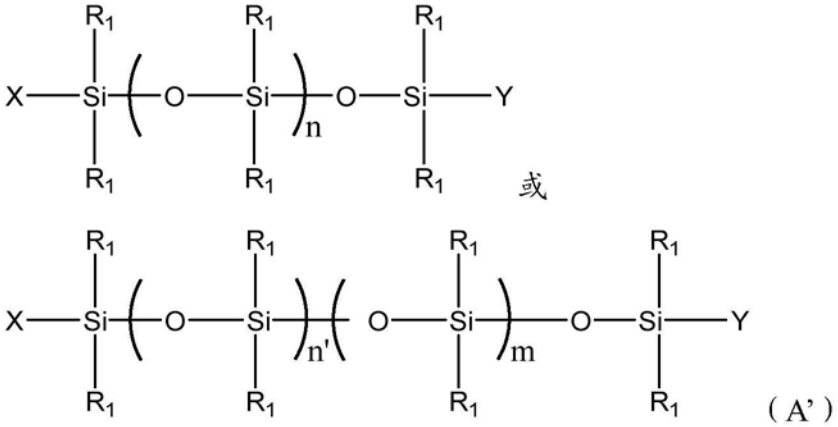
防污组合物

(57)摘要

一种用于海洋涂料组合物的粘合剂,其包含聚硅氧烷单元A'和至少一种第二单体B'的反应产物,所述第二单体B'经历与所述聚硅氧烷单元A'聚合反应以形成结构-[ABAB]-的共聚物,其中所述共聚物的主链包含多个可水解的官能团,例如在海水存在下将水解的缩醛。

CN 108271380 B

1.一种用于海洋涂料组合物的粘合剂,所述粘合剂包含:至少一种通式(A')的聚硅氧烷和至少一种第二单体B'的反应产物



其中R_1各自相同或不同并表示未取代或取代的C_{1-20}烷基、C_{2-20}烯基、C_{3-20}环烷基、C_{6-20}芳基、C_{7-20}芳烷基或聚氧化烯链;

X和Y可以相同或不同并表示H、OH、$(CR''_2)_{x'}$-COR、$(CR''_2)_{x'}$-OH、$(CR''_2)_{x'}NH_2$、$(CR''_2)_{x'}NR_2$、环氧基、卤化物、-$(CR''_2)_{x'}OCH=CH_2$、-$(CR''_2)_{x'}$-C=CH_2、-C=CH_2、或-$(CR''_2)_{x'}$-$(OR^{11})_a$-$(OR^{11})_b$-OH;

R''可以独立地为C_{1-6}烷基或H;

x'为1至10;

R为H、C_{1-20}烷基、C_{2-20}烯基、C_{3-20}环烷基、C_{6-20}芳基、C_{7-20}芳烷基;

R^{11}各自独立地为C_{2-6}亚烷基;

a=0-50,b=0-50且a+b=1-50;以及

n为1-500;

或n'+m加到1-500;

所述至少一种第二单体B'为:

下式(i):

W-Q-Z　　B'

其中W和Z各自独立地为OH、COR、$(CR''_2)_{x'}$-OH、$(CR''_2)_{x'}NH_2$、$(CR''_2)_{x'}NR_2$、环氧基、卤化物、-OCH=CH_2、-$(CR''_2)_{x'}OCH=CH_2$、-$(CR''_2)_{x'}$-C=CH_2基团、-C=CH_2基团或-$(CR''_2)_{x'}$-$(OR^{11})_a$-$(OR^{11})_b$-OH;

Q是具有至多20个碳原子的脂族、环烷基、环烯基、聚氧化烯、胺醚或芳族基团,以及

R''可以独立地为C_{1-6}烷基或H;

x'为1至10;

R为H、C_{1-20}烷基、C_{2-20}烯基、C_{3-20}环烷基、C_{6-20}芳基、C_{7-20}芳烷基;

R^{11}各自独立地为C_{2-6}亚烷基;

a=0-50,b=0-50且a+b=1-50;

或下式(ii):

$R_{15}O$-CH(R_{16})-O-CH(R_{16})-OR_{15}　　B2

其中R_{15}为H或C_{1-6}烷基且R_{16}为H、C_{1-6}烷基或两个R_{16}基团一起形成4至8元的环;

或下式(iii)：

$W-Q_w-Z$ B3

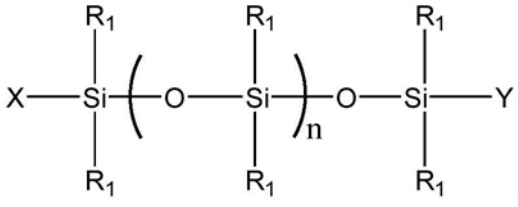
其中W和Z各自独立地为OH、COH、CO-C_{1-6}烷基、卤化物、-OCH＝CH_2、$(CH_2)_{x'}OCH＝CH_2$或$(CH_2)_{x'}C＝CH_2$、或-C＝CH_2；

x'为1至10；

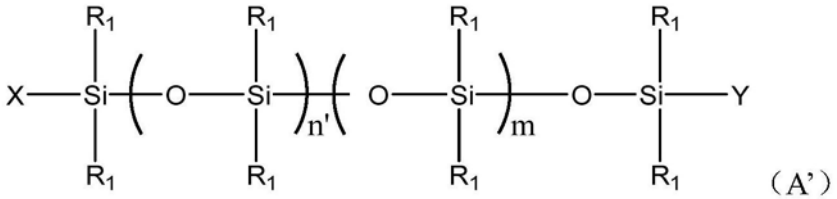
且Q_w为被一个或多个酯基-O-CO或CO-O-间隔的C_{1-20}烷基、C_{2-20}烯基、C_{6-20}芳基、C_{7-20}芳烷基。

条件是选择单体B'中的W和Z基团与单体A'中的X和Y基团反应以形成可水解基团。

2.一种用于海洋涂料组合物的粘合剂,其包含至少一种通式(A')的聚硅氧烷与至少一种第二单体B'的反应产物



或



(A')

其中R_1各自相同或不同并表示未取代或取代的C_{1-20}烷基、C_{2-20}烯基、C_{3-20}环烷基、C_{6-20}芳基、C_{7-20}芳烷基或聚氧化烯链；

X和Y可以相同或不同并表示H、OH、$(CR''_2)_{x'}$-COR、$(CR''_2)_{x'}$-OH、$(CR''_2)_{x'}NH_2$、$(CR''_2)_{x'}NR_2$、环氧基、卤化物、-$(CR''_2)_{x'}OCH＝CH_2$、-$(CR''_2)_{x'}$-C＝CH_2、-C＝CH_2或-$(CR''_2)_{x'}$-$(OR^{11})_a$-$(OR^{11})_b$-OH；

R''可以独立地为C_{1-6}烷基或H；

x'为1至10；

R为H、C_{1-20}烷基、C_{2-20}烯基、C_{3-20}环烷基、C_{6-20}芳基、C_{7-20}芳烷基；

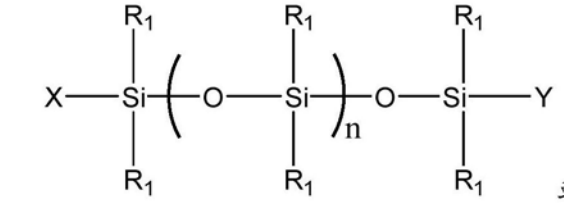
R^{11}各自独立地为C_{2-6}亚烷基；

a＝0-50,b＝0-50且a+b＝1-50;以及

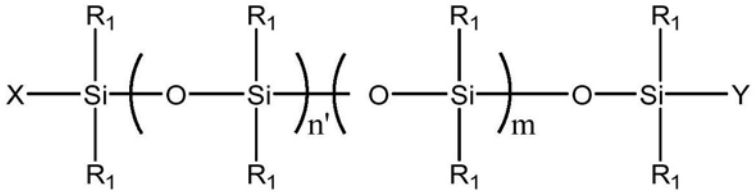
n为1-500；

或n'+m加到1-500；

所述至少一种第二单体B'为下式：



或



其中R_1各自相同或不同并表示未取代或取代的C_{1-20}烷基、C_{2-20}烯基、C_{3-20}环烷基、C_{6-20}芳基、C_{7-20}芳烷基或聚氧化烯链；

X和Y可以相同或不同并表示H、OH、$(CR''_2)_{x'}$-COR、$(CR''_2)_{x'}$-OH、$(CR''_2)_{x'}NH_2$、$(CR''_2)_{x'}NR_2$、环氧基、卤化物、$-(CR''_2)_{x'}OCH=CH_2$、$-(CR''_2)_{x'}-C=CH_2$、$-C=CH_2$或$-(CR''_2)_{x'}-(OR^{11})_a-(OR^{11})_b-OH$；

R''可以独立地为C_{1-6}烷基或H；

x'为1至10；

R为H、C_{1-20}烷基、C_{2-20}烯基、C_{3-20}环烷基、C_{6-20}芳基、C_{7-20}芳烷基；

R^{11}各自独立地为C_{2-6}亚烷基；

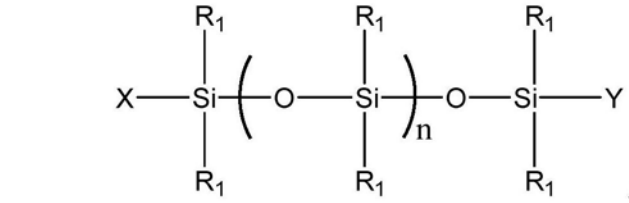
a＝0-50，b＝0-50且a+b＝1-50；以及

n为1-500；

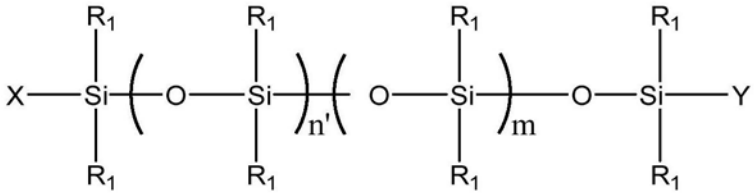
或n'+m加到1-500；

条件是选择单体B'中的X和Y基团与单体A'中的X和Y基团反应形成可水解基团。

3.一种用于海洋涂料组合物的粘合剂，其包含至少一种通式(A')的聚硅氧烷和至少一种第二单体B'的反应产物



或



(A')

其中R_1各自相同或不同并表示未取代或取代的C_{1-20}烷基、C_{2-20}烯基、C_{3-20}环烷基、C_{6-20}芳基、C_{7-20}芳烷基或聚氧化烯链；

X和Y可以相同或不同并代表H、OH、$(CR''_2)_{x'}$COR、$(CR''_2)_{x'}$-OH、$(CR''_2)_{x'}NH_2$、$(CR''_2)_{x'}NR_2$、环氧基、卤化物、$-(CR''_2)_{x'}OCH=CH_2$、$-(CR''_2)_{x'}-C=CH_2$基团、$-C=CH_2$基团或$-(CR''_2)_{x'}-(OR^{11})_a-(OR^{11})_b-OH$；

R''可以独立地为C_{1-6}烷基或H；

x'为1至10；

R为H、C_{1-20}烷基、C_{2-20}烯基、C_{3-20}环烷基、C_{6-20}芳基、C_{7-20}芳烷基；

R^{11}各自独立地为C_{2-6}亚烷基；

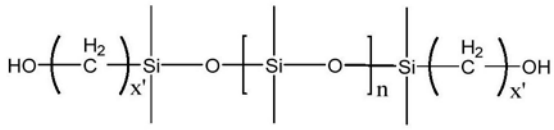
a＝0-50，b＝0-50且a+b＝1-50；以及

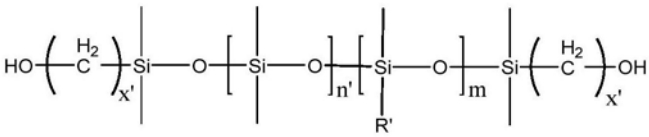
n为1-500；

或n'+m加到1-500；

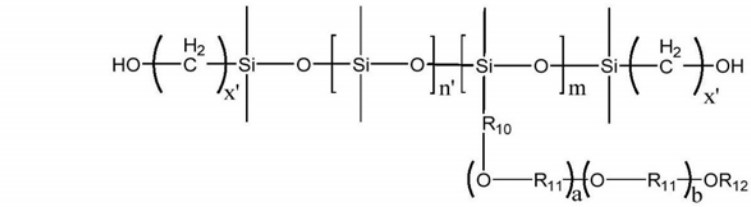
所述至少一种第二单体B'与单体A'中的X和Y基团反应以形成可水解的缩醛基团。

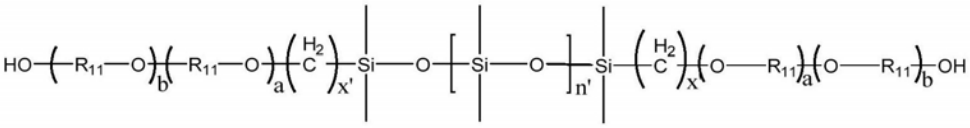
4.根据权利要求1至3中任一项所述的粘合剂，其中A'为下式

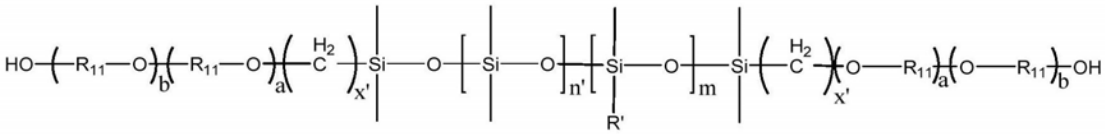




R'＝Ph、$-CH_2-Ph$、$-CH_2(CH_3)-Ph$、C_{1-6}-烷基







x'为1至10；

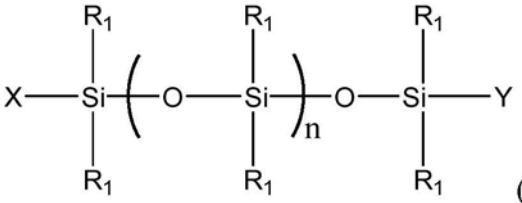
R_{10}和R_{11}各自独立地为C_{2-6}亚烷基

a＝0-50，b＝0-50且a+b＝1-50；以及

n为1-500；

或n'+m加到1-500。

5.根据权利要求1至3中任一项所述的粘合剂，其中单体A'为下式



(A'')

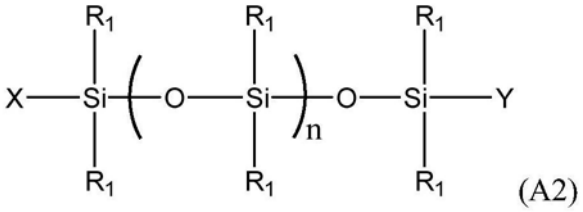
其中各R_1为甲基，

X和Y是相同的并且表示H、$(CH_2)_{x'}$-OH、$(CR''_2)_{x'}$-COH、$(CH_2)_{x'}$OCH＝CH_2、-$(CH_2)_{x'}$C＝CH_2基团、或-C＝CH_2基团；

x'为1至10；以及

n为10-300。

6.根据权利要求1至3中任一项所述的粘合剂，其中单体A'为下式(A2)：



(A2)

其中各R_1为甲基，

X和Y相同并且表示$(CH_2)_{x'}$-OH；

x'为1至5；以及

n为10-300。

7.根据权利要求1至3中任一项所述的粘合剂，其中x'为3至5且n为15-100。

8.根据权利要求1至3中任一项所述的粘合剂，其中单体A'是聚二甲基硅氧烷。

9.根据权利要求5所述的粘合剂，其中单体A'中的X和/或Y是甲醇，即$(CH_2)_{x'}$OH链。

10.根据权利要求1所述的粘合剂，其中，在所述第二单体(B')中，W和Z为OH、COH、-OCH＝CH_2、$(CH_2)_{x'}$OCH＝CH_2或$(CH_2)_{x'}$C＝CH_2、或-C＝CH_2。

11.根据权利要求1所述的粘合剂，其中Q包含下式的聚氧化烯：

$-R^{10}-(OR^{11})_a-(OR^{11})_b-$

其中R^{10}和R^{11}各自独立地为C_{2-6}亚烷基，并且a＝0-50、b＝0-50且a+b＝1-50。

12.根据权利要求1至3中任一项所述的粘合剂，其中所述第二单体(B')为二亚乙基乙烯基醚对苯二甲酸酯、二亚乙基乙烯基醚邻苯二甲酸酯、二亚乙基乙烯基醚间苯二甲酸酯、二丙烯基乙烯基醚邻苯二甲酸酯、二丙烯基乙烯基醚对苯二甲酸酯、二丙烯基乙烯基醚间苯二甲酸酯、二亚乙基乙烯基醚马来酸酯、二亚乙基乙烯基醚富马酸酯以及二亚乙基乙烯基醚衣康酸酯、双[4-(乙烯氧基)丁基]1,6-己二基双氨基甲酸酯、双[4-(乙烯氧基)丁基]间苯二甲酸酯、双[4-(乙烯氧基)丁基]琥珀酸酯、双[4-(乙烯氧基)丁基]对苯二甲酸酯、双[4-(乙烯氧基甲基)环己基甲基]戊二酸酯。

13.根据权利要求1至3中任一项所述的粘合剂，其中所述第二单体(B')是下式的化合物

$R_{15}O-CH(R_{16})-O-CH(R_{16})-OR_{15}$

其中R_{15}是H或C_{1-6}烷基，且R_{16}是H、C_{1-6}烷基或两个R_{16}基团一起形成4至8元的环，

单体A'上的X和Y是$(CH_2)_{x'}$OH链。

14.根据权利要求1至3中任一项所述的粘合剂，其在聚合物主链中包含多个缩醛基团。

15.根据权利要求1至3中任一项所述的粘合剂，其中由甲醇和乙烯基醚的反应制备缩醛键。

16.根据权利要求1至3中任一项所述的粘合剂，其中所述第二单体(B')是乙二醇二乙

烯基醚、三乙二醇二乙烯基醚、1,2-丙二醇二乙烯基醚、1,3-丙二醇二乙烯基醚、1,3-丁二醇二乙烯基醚、1,4-丁二醇二乙烯基醚、四亚甲基二醇二乙烯基醚、新戊二醇二乙烯基醚、三羟甲基丙烷三乙烯基醚、三羟甲基乙烷三乙烯基醚、己二醇二乙烯基醚、1,4-环己二醇二乙烯基醚、1,4-二乙烯基氧基甲基环己烷、四甘醇二乙烯基醚、季戊四醇二乙烯基醚、季戊四醇三乙烯基醚、季戊四醇四乙烯基醚、山梨糖醇四乙烯基醚、山梨糖醇五乙烯基醚、乙二醇二亚乙基乙烯基醚、三乙二醇二亚乙基乙烯基醚、乙二醇二丙烯基乙烯基醚、三乙二醇二亚乙基乙烯基醚、三羟甲基丙烷三乙烯基乙烯基醚、三羟甲基丙烷二亚乙基乙烯基醚、季戊四醇二亚乙基乙烯基醚、季戊四醇三乙烯基乙烯基醚、季戊四醇四乙烯基乙烯基醚、己二酸二乙烯基酯、1,4-环己烷二甲醇二乙烯基醚、二乙烯基氧基1,4-环己烷二甲醇和PEG-二乙烯基醚。

17.根据权利要求1所述的粘合剂,其中W和Z是CH_2=CH-O-并且Q是C3-10亚烷基链或聚氧化亚烷基-R^{10}-$(OR^{11})_a$-

其中R^{10}和R^{11}各自独立地为C_{2-6}亚烷基并且a=1-5。

18.根据权利要求1至3中任一项所述的粘合剂,其中所述第二单体(B')是下式的化合物

$R_{15}O$-CH(R_{16})-O-CH(R_{16})-OR_{15}

其中R_{15}是C_{1-6}烷基并且两个R_{16}基团一起形成4-8元的环,

单体A'上的X和Y是$(CH_2)_x$'OH链。

19.根据权利要求1或3所述的粘合剂,其中所述第二单体(B')是下式的化合物

W-Q_w-Z B5

其中W和Z是-OCH=CH_2;

并且Q_w是C1-10-亚烷基,或下式的聚氧化烯

-R^{10}-$(OR^{11})_a$-

其中R^{10}和R^{11}各自独立地为C_2-亚烷基并且a=1-10。

20.一种污垢释放涂料组合物,其包含权利要求1至19中任一项所述的粘合剂,和填料、颜料、溶剂、添加剂、固化剂和催化剂中的至少一种,且不存在防污剂。

21.一种防污涂料组合物,其包含权利要求1至19中任一项所述的粘合剂和至少一种防污剂。

22.一种保护物品不受污染的方法,包括用权利要求20或21所述的涂料组合物涂覆所述受到污染的物品的至少一部分,并任选固化所述组合物。

23.一种涂覆有固化的权利要求20或21所述的涂料组合物的物体。

24.一种制备用于海洋涂料组合物的粘合剂的方法,其包括使权利要求1至19中任一项所定义的聚硅氧烷单元A'和至少一种第二单体B'共聚以形成共聚物-[ABAB]-,其中可水解官能团存在于所述共聚物的主链中。

25.根据权利要求1至19中任一项所述的粘合剂用于污垢释放组合物或海洋防污涂料组合物中的用途。

防污组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及海洋防污涂料组合物，更具体地涉及包含特定粘合剂的海洋防污涂料组合物和粘合剂本身。本发明还涉及适用于制备防污涂料组合物的试剂盒和涂覆有防污涂料组合物的表面。

背景技术

[0002] 淹没在海水中的表面被海洋生物(如绿藻和褐藻、藤壶、蚌、管虫等)污染。在海洋建筑物上，如船舶、石油平台、浮标等，这样的污垢是不期望的并且具有经济后果。污垢可能导致表面的生物降解，增加负荷和加速腐蚀。在船舶上，污垢将增加摩擦阻力，其会导致减速和/或增加燃料消耗。其也可能导致降低操作灵敏性。

[0003] 同样的，水下结构，例如工业厂房，暴露在水环境(如河流，湖泊，运河和游泳池)中用于淡水储存的管道和储罐，也存在类似的由于生物体的附着和生长而引起的问题。由于可能的操作时间减少，这导致严重的经济损失。

[0004] 为了避免海洋生物的沉降与生长，使用防污油漆。这些油漆通常包括成膜粘合剂，以及不同的组分，如颜料、填料、溶剂和生物活性物质。

[0005] 三丁基锡(TBT)自抛光共聚物体系是直到2003年市场上最成功的防污涂料体系。用于这些防污涂料的粘合剂体系是具有三丁基锡侧基的线性丙烯酸共聚物。在海水中，聚合物逐渐水解释放三丁基锡，这是一种有效的杀生物杀生物剂。现在含有羧酸基团的剩余丙烯酸共聚物在海水中变得充分溶解或分散，以从涂层表面上被冲走或侵蚀掉。这种自抛光效果提供了涂层中生物活性化合物的受控释放，导致优异的防污效果和光滑的表面，因此降低了摩擦阻力。

[0006] 2001年“国际海事组织公约”“控制船只有害防污系统国际公约”从2003年开始禁止应用含有防污涂料的新型TBT，从2008年开始禁止在船体上使用含防污涂料的TBT。

[0007] 近年来，由于TBT禁令，新的防污涂料体系得到了发展和引进。目前市场上的一大类杀生物杀生物的防污涂料是模仿TBT自抛光共聚物涂料的自抛光防污涂料。那些防污涂料基于具有侧链可水解基团而没有杀生物性质的(甲基)丙烯酸共聚物。水解机理与含有TBT的共聚物相同。这向聚合物提供了相同的控制溶解，从而从涂膜中控制释放防污化合物，形成与含有TBT的防污涂料体系类似的性能。目前最成功的自抛光防污体系是基于甲硅烷基酯官能化的(甲基)丙烯酸共聚物。这些涂料组合物例如描述于EP 0 646 630，EP 0 802 243，EP 1 342 756，EP 1 479 737，EP 1 641 862，WO 00/77102，WO 03/070832和WO 03/080747中。可水解的粘合剂提供了涂膜的连续更新和杀生物剂在涂层表面的有效释放，并由此保持表面无生物体。

[0008] 上述防污涂料体系通过水解聚合物主链上的侧基而降解，这导致水可蚀性聚合物。聚合物主链上的侧基的水解导致形成羧酸盐，所述羧酸盐使得聚合物具有亲水性并因此可蚀刻。需要一定量的可水解基团以获得足够的亲水性和水解后的可蚀性聚合物。

[0009] 获得水可蚀性聚合物的另一种方式是通过在聚合物主链中引入可水解基团，导致

聚合物结构降解,这导致聚合物膜或涂膜的腐蚀。聚酸酐是一类通过主链水解而降解的聚合物。聚酸酐的表面降解性质已被充分记载。表面降解是获得成功的防污涂料的最重要的因素之一。例如,在WO 2004/096927中描述了在防污涂料组合物中使用特定的芳族聚酸酐作为粘合剂。

[0010] 然而,酸酐基团在水分存在下是极不稳定的,因此难以设计基于聚酸酐的涂料体系,该涂料体系显示出用于防污涂料的缓慢的,受控的水解。因此,用于防污涂料组合物的聚酸酐通常具有高含量的芳香族单元以控制水解。

[0011] 近年来,聚草酸酯已经成为一类非常适合用作防污涂料中粘合剂的聚合物。这些化合物中的主链水解比对于聚酸酐的更受控制。

[0012] 使用其中聚合物主链在海水中水解的自抛光粘合剂使得有可能获得可蚀性交联聚合物和高分子量聚合物。

[0013] 防污涂料(必须含有杀生物剂)的替代物是所谓的污垢释放涂料。这些涂料具有低表面张力和低弹性模量,并且通过提供“不粘”表面工作,海生物不能粘住该表面,或者如果可以粘住,由于水对表面的运动而被洗掉。涂料一般基于通常具有非常低的毒性的聚硅氧烷/硅树脂/聚二甲基硅氧烷(PDMS)。污垢释放系统有缺点。例如,当应用于船体时,海洋生物的积累减少,但是需要相对较高的船舶速度来去除所有污垢物质。因此,在某些情况下,已经表明,为了从用这种聚合物处理过的船体有效地释放,必须以至少14节(海里/小时)的速度航行。

[0014] 然而,这种“不粘”涂料随着时间的推移没有显示出对软性污垢(soft fouling),如粘液和藻类,良好的抗性。在WO2011/076856中,已经建议将杀生物剂与亲水性改性的PDMS油一起添加到这种PDMS涂料中以克服这个问题。WO2013/00479依赖于添加杀生物剂的相同原理,但是这里亲水改性聚硅氧烷部分共价键合到聚硅氧烷粘合剂上。

[0015] 然而,这些混合材料在商业上取得了有限的成功,因为在涂层寿命开始时杀生物剂扩散到表面太快,随着涂层老化,扩散停止。最近,Azemar在Progress in Organic coatings(有机涂料进展)87,2015,10-19中讨论了基于聚己内酯和PDMS的三嵌段共聚物的杂化涂料。将PDMS嵌段与己内酯共聚以获得在PDMS嵌段的每个末端上的聚己内酯聚合物嵌段。因此,聚合物只含有一个由己内酯形成的具有双聚酯嵌段的PDMS嵌段,这意味着任何水解只发生在分子的末端而不是在任何链的中心。聚(己内酯单元)不能用于制造共聚物,因为我们认为它不包含两个相同的官能团。

[0016] 仍然存在待解决的问题,特别是随着时间的推移,污垢释放涂料性能的问题。

[0017] 本发明人已经认识到具有可再生的污垢释放涂料表面是有益的。可再生表面的使用意味着在需要或不需要杀生物剂的情况下物理除去粘液/藻类和其它软性污垢。因此,如果污垢释放涂料组合物可以提供类似防污涂料组合物提供的可再生表面,将是有用的。这可以在添加或不添加杀生物剂下实现。例如在船体等基体可能暴露于低速或严重污染的情况下,可以使用杀生物剂。

[0018] 本发明的目的是提供一种用于涂料组合物的新型粘合剂,其能够防止诸如藤壶和藻类/粘液之类的海洋生物粘附到诸如船体之类的水下结构的表面上。本发明的思路是将污垢释放型涂料和自抛光防污涂料的益处结合起来,以在基底上尤其提供可再生的不粘表面。粘合剂可能或可能不提供有杀生物剂,以可能延长涂料的防污效果。

[0019] 因此，本发明结合了这两种技术的优点，以提供具有低表面张力任选具有杀生物剂的可再生涂料。

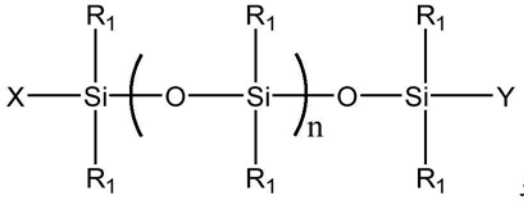
[0020] 本发明使用由聚硅氧烷单元与较短的共聚单体分子(不是聚硅氧烷)聚合而成的共聚物实现了这一目标，从而提供了在其主链中含有可水解单元的聚合物。或者，本发明设想两种(不同的)聚硅氧烷反应物的组合，所述反应物结合在一起以在其间产生可水解的键。可水解单元可以是含有诸如烷氧基(例如缩醛、半缩醛、缩酮)的官能团的有机化合物。

[0021] 本发明人惊奇地发现，本文设计的聚合物能够在海水中水解以更新表面，并且如果需要的话允许在涂料内浸出任何杀生物剂。而且，本发明的粘合剂提供了具有低VOC、低表面能和低弹性模量的涂料组合物。

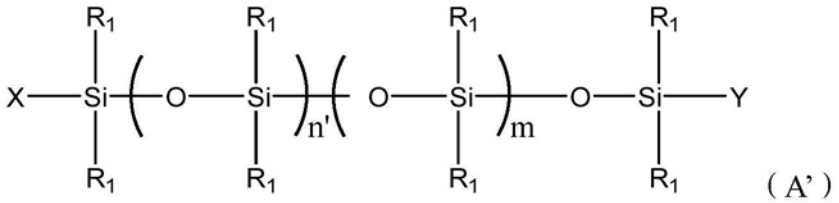
发明内容

[0022] 因此，从一个方面来看，本发明提供了一种用于海洋涂料组合物的粘合剂，其包含至少一种通式(A')的聚硅氧烷和至少一种第二单体B'的反应产物：

[0023]



或



(A')

[0024] 其中R_1各自相同或不同并表示未取代或取代的C_{1-20}烷基、C_{2-20}烯基、C_{3-20}环烷基、C_{6-20}芳基、C_{7-20}芳烷基或聚氧化烯链；

[0025] X和Y可以相同或不同并表示H、OH、$(CR''_2)_{x'}$-OH、$(CR''_2)_{x'}NH_2$、$(CR''_2)_{x'}NR_2$、环氧基、卤化物、-$(CR''_2)_{x'}$-COR、-$(CR''_2)_{x'}$OCH＝CH_2、-$(CR''_2)_{x'}$-C＝CH_2、-C＝CH_2或者-$(CR''_2)_{x'}$-$(OR^{11})_a$-$(OR^{11})_b$-OH；

[0026] R''可以独立地为C_{1-6}烷基或H，特别是H；

[0027] x'为1至10，如1至5，特别是2至5，特别是3至5；

[0028] R为H、C_{1-20}烷基、C_{2-20}烯基、C_{3-20}环烷基、C_{6-20}芳基、C_{7-20}芳烷基；

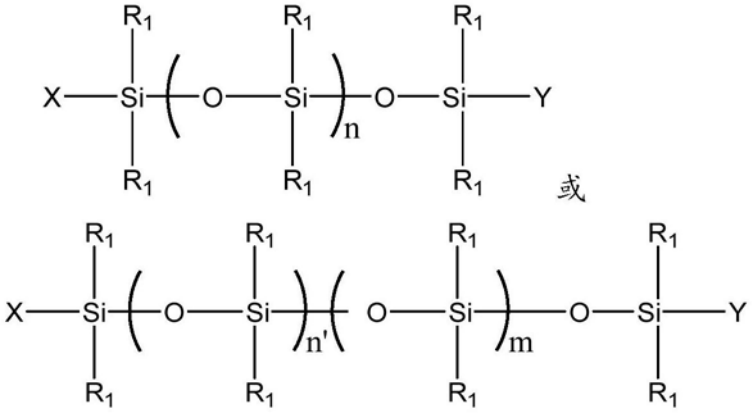
[0029] R^{11}各自独立地为C_{2-6}亚烷基；

[0030] a＝0-50、b＝0-50且a+b＝1-50；以及

[0031] n为1-500，更优选10-300，特别是15-100；

[0032] 或n'+m加到1-500，更优选10-300，特别是15-100；

[0033] 所述至少一种第二单体B'为下式：

[0034] 

[0035] 其中R_1各自相同或不同并表示未取代或取代的C_{1-20}烷基、C_{2-20}烯基、C_{3-20}环烷基、C_{6-20}芳基、C_{7-20}芳烷基或聚氧化烯链；

[0036] X和Y可以相同或不同并且表示H、OH、$-(CR''_2)_{x'}-COR$、$(CR''_2)_{x'}-OH$、$(CR''_2)_{x'}NH_2$、$(CR''_2)_{x'}NR_2$、环氧基、卤化物、$-(CR''_2)_{x'}OCH=CH_2$、$-(CR''_2)_{x'}-C=CH_2$、$-C=CH_2$或$-(CR''_2)_{x'}-(OR^{11})_a-(OR^{11})_b-OH$；

[0037] R''可以独立地为C_{1-6}烷基或H，特别是H；

[0038] x'为1至10，如1至5，特别是2至5，特别是3至5；

[0039] R为H、C_{1-20}烷基、C_{2-20}烯基、C_{3-20}环烷基、C_{6-20}芳基、C_{7-20}芳烷基；

[0040] R^{11}各自独立地为C_{2-6}亚烷基；

[0041] a＝0-50、b＝0-50且a+b＝1-50；以及

[0042] n为1-500，更优选10-300，特别是15-100；

[0043] 或n'+m加到1-500，更优选10-300，特别是15-100；

[0044] 条件是选择单体B'中的X和Y基团与单体A'中的X和Y基团反应形成可水解基团。该基团优选不是酯。优选该可水解基团是缩醛。

[0045] 这些单体经历聚合反应以形成结构-[ABAB]-的共聚物。

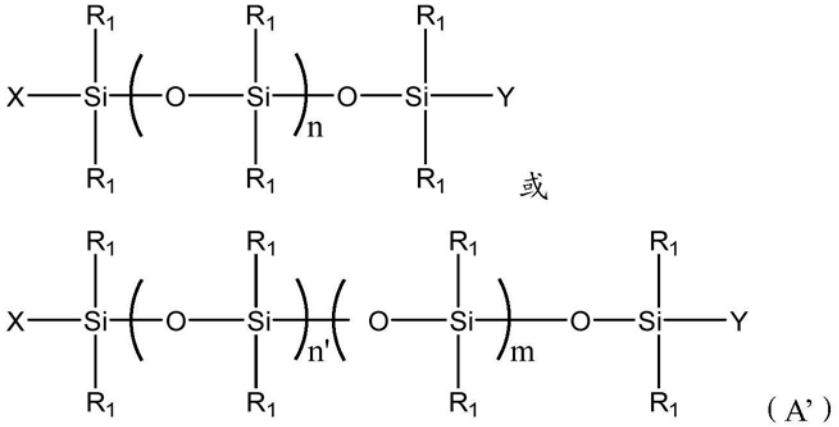
[0046] 在单体A'中，如果X和Y可以相同或不同并且表示$(CH_2)_{x'}-OH$、环氧基、卤化物、$-(CH_2)_{x'}COR$、$-(CH_2)_{x'}OCH=CH_2$、$-(CH_2)_{x'}-C=CH_2$、$-C=CH_2$或$-(CR''_2)_{x'}-(OR^{11})_a-(OR^{11})_b-OH$，则是优选的。理想地，X和Y完全一样。

[0047] 在单体B'的该实施方案中，如果X和Y可以相同或不同并且表示$(CH_2)_{x'}-OH$、环氧基、卤化物、$-(CH_2)_{x'}COR$、$-OCH=CH_2$、$-(CH_2)_{x'}OCH=CH_2$、$-(CH_2)_{x'}-C=CH_2$、$-C=CH_2$或$-(CR''_2)_{x'}-(OR^{11})_a-(OR^{11})_b-OH$，则是优选的。理想地，X和Y完全一样。

[0048] 如果一个单体上的X/Y基团含有乙烯基并且另一个单体上的X/Y基团是醇，则是特别优选的。

[0049] 如果一个单体上的X/Y基团含有醛并且另一个单体上的X/Y基团是醇，则是特别优选的。

[0050] 从另一方面看，本发明提供了一种用于海洋涂料组合物的粘合剂，其包含至少一种通式(A')的聚硅氧烷和至少一种第二单体B'的反应产物

[0051] 

[0052] 其中R_1各自相同或不同并表示未取代或取代的C_{1-20}烷基、C_{2-20}烯基、C_{3-20}环烷基、C_{6-20}芳基、C_{7-20}芳烷基或聚氧化烯链；

[0053] X和Y可以相同或不同并表示H、OH、$-(CR''_2)_{x'}-COR$、$(CR''_2)_{x'}-OH$、$(CR''_2)_{x'}NH_2$、$(CR''_2)_{x'}NR_2$、环氧基、卤化物、$(CR''_2)_{x'}OCH=CH_2$、$-(CR''_2)_{x'}-C=CH_2$基团、$-C=CH_2$基团、或者$-(CR''_2)_{x'}-(OR^{11})_a-(OR^{11})_b-OH$；

[0054] R''可以独立地为C_{1-6}烷基或H，特别是H；

[0055] x'为1至10，如1至5，特别是2至5，特别是3至5；

[0056] R为H、C_{1-20}烷基、C_{2-20}烯基、C_{3-20}环烷基、C_{6-20}芳基、C_{7-20}芳烷基；

[0057] R^{11}各自独立地为C_{2-6}亚烷基；

[0058] a＝0-50、b＝0-50且a+b＝1-50；以及

[0059] n为1-500，更优选10-300，特别是15-100；

[0060] 或n'+m加到1-500，更优选10-300，特别是15-100；

[0061] 所述至少一种第二单体B'为：

[0062] 下式(i)：

[0063] W-Q-Z B'

[0064] 其中W和Z各自独立地为OH、OR、COR、(CR''2)$_{x'}$-OH、$(CR''_2)_{x'}NH_2$、$(CR''_2)_{x'}NR_2$、环氧基、卤化物、$-OCH=CH_2$、$-(CR''2)_{x'}OCH=CH_2$、$-(CR''_2)_{x'}-C=CH_2$、$-C=CH_2$或$-(CR''_2)_{x'}-(OR^{11})_a-(OR^{11})_b-OH$；

[0065] Q是具有至多20个碳原子的脂族、环烷基、环烯基、聚氧化烯、胺醚或芳族基团，

[0066] R^{11}各自独立地为C_{2-6}亚烷基；

[0067] a＝0-50、b＝0-50且a+b＝1-50；以及

[0068] 条件是选择单体B'中的W和Z基团与单体A'中的X和Y基团反应形成可水解基团，如缩醛

[0069] 单体B'也可以是下式的缩醛

[0070] $R_{15}O-CH(R_{16})-O-CH(R_{16})-OR_{15}$ B2

[0071] 其中R_{15}为H或C_{1-6}烷基且R_{16}为H、C_{1-6}烷基或两个R_{16}基团一起形成4至8元的环。在使用结构B2的情况下，X/Y基团理想地为甲醇。

[0072] 单体B'也可以为以下基团

[0073] $W-Q_w-Z$ B3

[0074] 其中W和Z各自独立地为OH、COH、CO-C_{1-6}烷基、卤化物、$-OCH=CH_2$、$(CH_2)_{x'}OCH=CH_2$

或$(CH_2)_{x'}C=CH_2$、或$-C=CH_2$；

[0075] x'为1至10，如1至5，特别是2至5，特别是3至5；

[0076] 并且Q_w为被一个或多个酯基-O-CO或CO-O-间隔的C_{1-20}烷基、C_{2-20}烯基、C_{6-20}芳基、C_{7-20}芳烷基。

[0077] 优选的是PDMS-$(CH_2)_{x'}$-OH与$CH_2=CH-O-Q-O-CH=CH_2$或RO-Qw-OR(R＝Me、Et且Q含有缩醛)中任一个的反应。

[0078] 从另一方面看，本发明提供了一种污垢释放涂料组合物，其包含上文定义的粘合剂和填料、颜料、溶剂、添加剂、固化剂和催化剂中的至少一种，优选不存在杀生物剂。

[0079] 从另一方面来看，本发明提供了一种防污涂料组合物，其包含如上所定义的粘合剂和至少一种防污剂。

[0080] 从另一方面来看，本发明提供了一种用于保护物品不受污染的方法，包括用如上所述的涂料组合物涂覆经受污染的所述物品的至少一部分，并优选固化该组合物。

[0081] 从另一方面来看，本发明提供了一种用如上文所定义的涂料组合物涂覆的物体，优选为固化的组合物。

[0082] 从另一方面看，本发明提供了一种制备用于海洋涂料组合物的粘合剂的方法，其包括使如本文中定义的聚硅氧烷单元A'和至少一种第二单体B'共聚以形成-ABAB-共聚物，其中可水解的官能团存在于共聚物的主链中。

[0083] 从另一方面来看，本发明提供了如上所定义的粘合剂用于污垢释放组合物或海洋防污涂料组合物的用途。

[0084] 定义

[0085] 术语杀生物剂和防污剂在本文中可互换使用，并在下文定义。

[0086] 应该理解，第二单体B'必然不同于聚硅氧烷单体A'。即使单体B'本身是聚硅氧烷，它也必须与聚硅氧烷单元A'不同，以允许共聚反应发生。

[0087] 本发明的粘合剂在聚合物的主链中含有至少一个可水解官能团，优选多个可水解基团。术语可水解官能团是在海水中经历水解的基团。经历水解的基团是任何熟练的化学家所熟知的，并且我们在下面描述了代表可水解基团的基团。在聚合物的主链中，聚合物应该优选含有多个可水解基团，如3个或更多个。

[0088] 应该理解，水解反应是速率高度依赖于化合物/粘合剂的化学结构/组成以及周围的环境条件(盐度、pH、温度、水分含量等)的反应。可水解基团应该在0-35℃的温度下并且在反映天然海水的pH和盐度下可以水解。

[0089] 术语“可水解基团”，应当是当所述表面移动通过海水时，以足够的速度经历水解反应从而导致涂层表面抛光作用，即在海水中在0-35℃的温度范围以及反映天然海水的pH和盐度下经历水解。优选的可水解基团包括：基于烷氧基的基团，如α-羟基酯、原酸酯、缩醛、半缩醛、缩酮、氨基甲酸酯和碳酸酯。

[0090] 最优选的可水解基团包括：缩醛、缩酮、半缩酮、或半缩醛。

[0091] 为了避免疑问，在这方面，醚、硫醚、酰胺和胺不被认为是可充分水解的。硅氧烷基团不被认为是可充分水解的。

[0092] 可水解基团需要存在于聚合物的主链中，即不在主聚合物链外的侧链中。可水解基团在主链中重复。虽然在聚合物的侧链中可能存在可水解基团，但可水解基团必须存在

于聚合物的主链中。

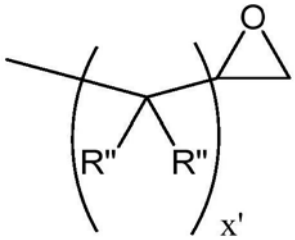
[0093] 为了有效，可水解基团应分散在整个聚合物分子中，而不是例如仅位于分子的末端。本发明的共聚物优选不是其中存在硅氧烷嵌段和另一种材料如聚酯的端嵌段的嵌段共聚物，即结构为AAAABBBBBBAAAA的聚合物。相反，本发明的共聚物具有结构-[ABAB]-，其具有至少两个单体A'的重复单元和至少两个单体B'的重复单元。应该理解，可以有许多重复单元，并且式-[ABAB]-意在包括具有任意数量的AB重复单元的共聚物。我们将在下面定义分子量。

[0094] 单体A'和B'一起反应以形成聚合物重复单元A和B。

[0095] 术语胺醚是指结构亚烷基-NR_{20}-亚烷基，如C_{1-6}亚烷基-NH-C_{1-6}亚烷基。R_{20}可以是C_{1-6}烷基或H。

[0096] 在本发明的任何实施方案中，烷基或亚烷基优选是直链的。

[0097] 术语环氧基优选是指化合物

[0098] 

[0099] x'为1至10，如1至5，特别是2至5，特别是3至5；

[0100] R"可以独立地为C_{1-6}烷基或H；

[0101] n'和m都具有0至500的值，如n'+m加到1-500，更优选10-300，尤其是15-100。

[0102] 在任何实施方案中，下标a、b或a+b的总和优选为1至10。

具体实施方式

[0103] 本发明涉及一种可用于污垢释放涂料组合物或防污涂料组合物的新型粘合剂。污垢释放组合物优选不含防污剂，并且由包含本发明粘合剂的涂料组合物，理想地通过交联该组合物形成。术语防污涂料组合物是指包含本发明的粘合剂和至少一种海洋防污剂的组合物。粘合剂含有可水解基团的事实使粘合剂适用于任何一种涂料。缓慢的水解也允许涂层表面再生。这种再生有效地解决了在污垢释放涂料组合物上形成藻类/粘液的问题。水解反应允许在防污涂料中控制释放防污剂。

[0104] 我们在下面使用术语涂料组合物来指防污或污垢释放涂料组合物。

[0105] 术语粘合剂是本领域的术语。粘合剂是涂料组合物的实际成膜组分。如下面详细讨论的，涂料组合物包含粘合剂以及其他组分。粘合剂赋予粘合性并将涂料组合物的组分粘合在一起。

[0106] 聚硅氧烷组分A'

[0107] 本发明的聚合物粘合剂由多种单体(例如，至少两种单体)构成。存在至少一个聚硅氧烷单元A'(其可以被认为是聚硅氧烷单体)和至少一个其它单体单元(在此称为第二单体)B'，所述单体单元B'与聚硅氧烷单元A'反应以生成在聚合物主链中具有多个可水解键的共聚物。该聚合物属于-ABABA-型，并且不是AAABBBBBBAAA型的嵌段共聚物。可水解键在海水中随时间水解并允许污垢释放涂层的表面再生，并允许存在于本发明的防污组合物中

的杀生物剂的更新和浸出。

[0108] 如下面详细讨论的那样，有许多可引入到聚合物主链中的可水解键，例如缩醛、半缩醛、半缩酮和缩酮。这些可水解键可以在实际的聚合反应期间形成，或者它们可以在聚合之前存在于聚合单元的主链内，并因此在聚合期间成为共聚物主链的一部分。也有可能在共聚过程中形成可水解的基团以及存在于单体主链以及因此聚合物主链内的可水解基团。因此，在一个优选的实施方案中，单体B'在单体主链内含有至少一个可水解基团，在与聚硅氧烷共聚时成为聚合物主链的一部分。

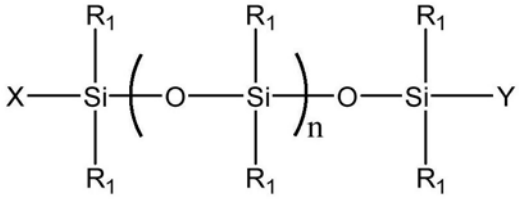
[0109] 因此，在一个实施方案中，这些可水解基团的引入依赖于聚硅氧烷单元A'和第二单体B'之间的反应以产生可水解键。该反应可以根据聚硅氧烷上的端基和第二单体上的端基以多种方式进行。因此偶联两种反应物涉及的化学过程被广泛地定义，但在化学过程上相当简单。例如，技术人员知道开发酯键的许多方式。应该认识到，取决于存在的官能团，聚硅氧烷单元可以充当亲核体或者可以充当亲电体。使用聚硅氧烷单元作为亲核体可能更容易，但是本发明可以容易地适用于在聚硅氧烷单元的末端放置亲电子基团并且允许第二单体攻击聚硅氧烷单元。聚合优选为缩聚或加成聚合，但也可以使用本领域技术人员熟知的其它类型的聚合。

[0110] 在第二个实施方案中，第二单体可以在其主链中含有一个或多个可水解基团，所述主链在与聚硅氧烷共聚时成为聚合物主链的一部分。同样，本发明提供了具有这种可水解基团的聚合物。

[0111] 在第三个实施方案中，第二单体在其主链中可以含有一个或多个可水解基团，所述主链在与聚硅氧烷共聚时成为聚合物主链的一部分，并且在共聚时在A'和B'单体之间形成可水解键。

[0112] 本发明的关键是认识到可以通过将可水解键引入聚硅氧烷聚合物的主链中来制备有价值的海洋粘合剂，并且本领域技术人员知道有许多引入这种基团的方式。

[0113] 为了生成本发明的粘合剂而共聚的聚硅氧烷单元优选具有通式(A')：

[0114] 

(A')

[0115] 其中R_1各自相同或不同并表示未取代或取代的C_{1-20}烷基、C_{2-20}烯基、C_{3-20}环烷基、C_{6-20}芳基、C_{7-20}芳烷基或聚氧化烯链；

[0116] X和Y可以相同或不同并表示H、OH、$-(CR''_2)_{x'}-COR$、$(CR''_2)_{x'}-OH$、$(CR''_2)_{x'}NH_2$、$(CR''_2)_{x'}NR_2$、环氧基、卤化物、$-(CR''_2)_{x'}OCH=CH_2$、$-(CR''_2)_{x'}-C=CH_2$、$-C=CH_2$、或$-(CR''_2)_{x'}-(OR^{11})_a-(OR^{11})_b-OH$；

[0117] x'为1至10，如1至5，特别是2至5，特别是3至5；

[0118] R''可以独立地为C_{1-6}烷基或H；

[0119] R为H、C_{1-20}烷基、C_{2-20}烯基、C_{3-20}环烷基、C_{6-20}芳基、C_{7-20}芳烷基；和

[0120] n为1-500，更优选10-300，特别是15-100。

[0121] 术语芳烷基在本文中用于涵盖苄基类型的连接体(CH_2-Ph)，其中经由烷基部分或

甲苯基类型的基团与Si键合，其中经由芳基与硅键合。

[0122] 如果所有的R_1基团都是相同的，则是优选的。如果R_1是C_{1-20}烷基、C_{2-20}烯基、C_{6-20}芳基、C_{7-20}芳烷基，则是优选的。如果R_1是未取代的，则是优选的。如果R_1是C_{1-6}烷基或C_{7-12}烷基，则是优选的。如果R_1是C_{1-6}烷基，如乙基或特别是甲基，则是优选的。因此特别优选使用PDMS。然而，也有可能至少一个R_1基团是聚氧化烯链。这种链的存在增强了分子的亲水性。合适的聚氧化烯链可以是下式之一：

[0123] $R^{10}-(OR^{11})_a-(OR^{11})_b-OR^{12}$

[0124] 其中R^{10}和R^{11}各自独立地为C_{2-6}亚烷基且R^{12}为H、CH_3CO-、CH_3CH_2CO-、HCO-或C_{1-6}烷基且a＝0-50、b＝0-50且a+b＝1-50。如果R^{12}不是H以避免侧链的任何反应，则是优选的。R^{12}优选为CH_3CO-、CH_3CH_2CO-、HCO-或C_{1-6}烷基，尤其是CH_3CO-或CH_3CH_2CO-，

[0125] 因此，合适的材料包括选自聚氧乙烯、聚氧丙烯和聚(氧乙烯-共-氧丙烯)的那些。优选的聚硅氧烷单体是聚二甲基硅氧烷(PDMS)。应该理解，重复单元-Si-O-Si-不被认为是可水解的。

[0126] 端基X和Y优选相同。如果所有的R基团都是相同的，则是优选的。如果R是C_{1-6}烷基如乙基或甲基，则是优选的。

[0127] 如果X和/或Y是甲醇，即$(CH_2)_{x'}OH$链或$(CH_2)_{x'}COH$，则是优选的。

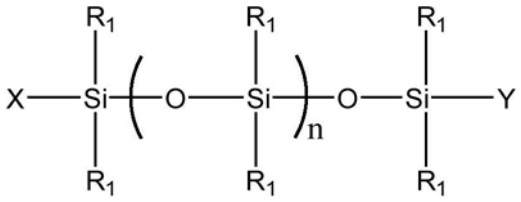
[0128] 下标x'优选为1至10，如2至5或3至5。

[0129] PDMS甲醇的使用是优选的选择。

[0130] 在一个优选的选择中，聚硅氧烷单体A'的数均分子量(Mn)可以是至少700，如至少1200，如至少2000。40,000的上限，如20,000，例如17,000是合适的，如至多15,000。

[0131] 理论上，可以使用有支链的聚硅氧烷单体，因此其中存在比上式(A')中确定的X和Y更多的端基。使用有支链的结构允许与第二单体产生支化共聚物。然而，据信使用基本上包含两个反应性端基的双官能聚硅氧烷是优选的，因为这样的单体允许产生基本线性的聚合物。本发明的任何聚合物将含有至少两个由聚硅氧烷单元衍生的残基。

[0132] 因此，优选的聚硅氧烷具有式(A")：

[0133] 

(A")

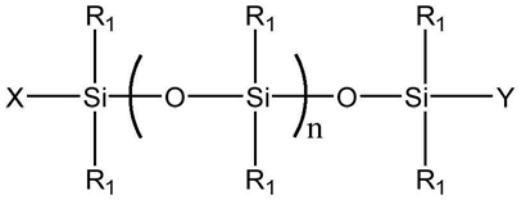
[0134] 其中各R_1是甲基，

[0135] X和Y相同并且表示$(CH_2)_{x'}-OH$、$-(CH_2)_{x'}-COH$、$-(CH_2)_{x'}OCH＝CH_2$、$-(CH_2)_{x'}C＝CH_2$基团或$-C＝CH_2$基团；

[0136] x'为1至10，特别是2至5，如3至5；以及

[0137] n为10-300，特别是15-100。

[0138] 因此更优选的聚硅氧烷具有式(A1)：

[0139] 

(A1)

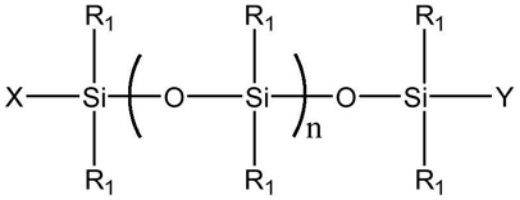
[0140] 其中各R_1是甲基，

[0141] X和Y相同并表示-$(CH_2)_{x'}$-OH或-$(CH_2)_{x'}$COH；

[0142] x'为1到5，特别是2至5，如3至5；以及

[0143] n为10-300，特别是15-100。

[0144] 因此优选的聚硅氧烷具有式(A3)：

[0145] 

(A3)

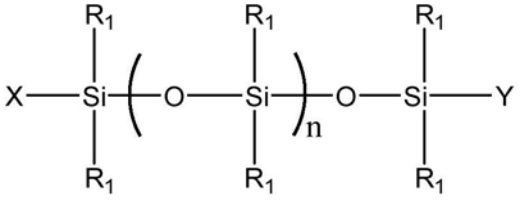
[0146] 其中各R_1是甲基，

[0147] X和Y相同并表示$(CH_2)_{x'}$-OH；

[0148] x'为1至5；

[0149] n为15-300。

[0150] 因此更优选的聚硅氧烷具有式(A2)：

[0151] 

(A2)

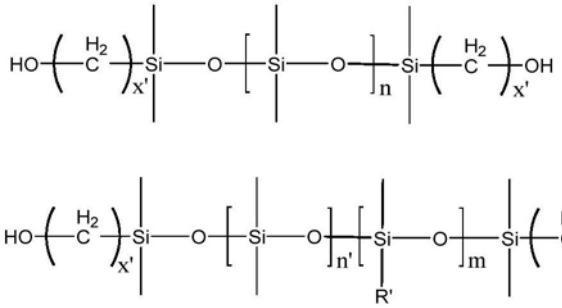
[0152] 其中各R_1是甲基，

[0153] X和Y相同并表示$(CH_2)_{x'}$-OH；

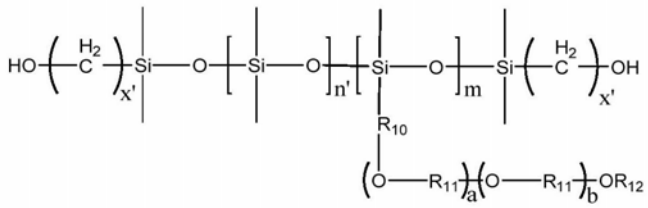
[0154] x'为1到5，特别是2至5，如3至5；以及

[0155] n为10-300，特别是15-100。

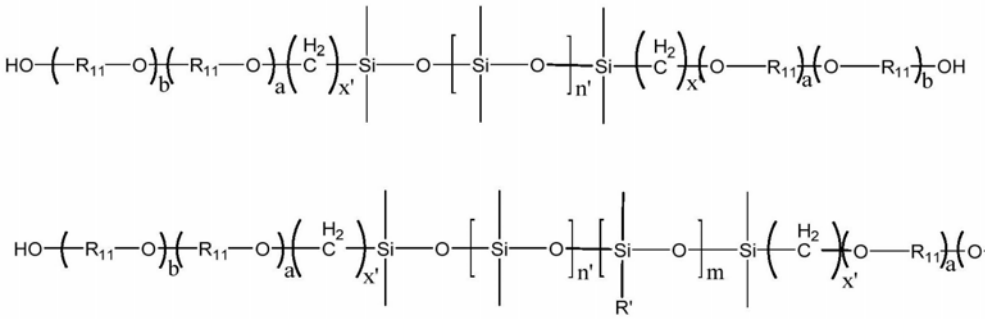
[0156] 可能使用的潜在硅氧烷单元包括：

[0157] 

[0158] R'＝Ph、-CH_2-Ph、-$CH_2(CH_3)$-Ph、C_{1-6}-烷基



[0159]



[0160] 其中变量如本文所定义。第一个选项是最优选的。

[0161] 为了制造本发明的粘合剂，聚硅氧烷与至少一种另外的单体B'反应。这是第二单体。可水解基团通常在聚合反应过程中产生，并且在聚合过程中也可能成为聚合物主链的一部分。可水解基团优选为缩醛基团。

[0162] 如果本发明聚硅氧烷中的聚硅氧烷主链不含式-Si-O-CO-的任何基团，则是优选的。如果本发明聚硅氧烷中的聚硅氧烷主链不含交酯键，即-CO-烷基-O-基团，如-CO-C_{1-3}-烷基-O-，则也是优选的。

[0163] 优选在与聚硅氧烷单元的加成共聚反应中使用多官能第二单体。在这样的聚合反应中，两种"单体"反应以生成具有结构-[ABAB]-的共聚物，其中可水解键存在于每个A和B残基之间。因此，本质上聚硅氧烷单体的端基与第二单体的端基反应以产生既连接两个单元又在海水中水解的官能团，并因此确保本发明的粘合剂是自抛光的。

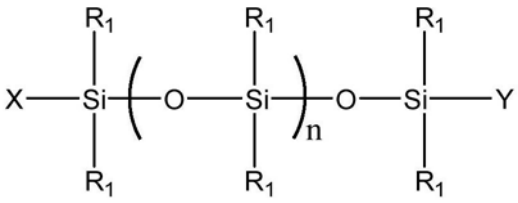
[0164] 因此第二单体优选是二乙烯基化合物，如二乙烯基醚。如果需要，可以使用三官能或四官能的第二单体(等等)来形成有支链的结构。然而，如果第二单体是双官能的并因此产生基本上线性的聚合物，则是优选的。因此，在最优选的实施方案中，聚硅氧烷单元和第二单体都是双官能的，因此仅有两个发生共聚的基团。

[0165] 有可能具有含不同反应性基团的单体。优选的是，当不同的基团存在时，两者都是亲核体，或者两者都是亲电体。这里的化学过程的变化对于本领域技术人员将是显而易见的。

[0166] 在一个实施方案中，第二单体B'本身可以基于聚硅氧烷，所述聚硅氧烷与聚硅氧烷单元A'共聚以形成共聚物，其中聚硅氧烷单元经由可水解基团连接。

[0167] 因此，在一个方面，单体B'为下式

[0168]



(B')

[0169] 其中R_1各自相同或不同并表示未取代或取代的C_{1-20}烷基、C_{2-20}烯基、C_{3-20}环烷基、C_{6-20}芳基、C_{7-20}芳烷基或聚氧化烯链；

[0170] X和Y可以相同或不同并表示H、OH、$(CR''_2)_{x'}COR$、$(CR''_2)_{x'}$-OH、$(CR''_2)_{x'}NH_2$、$(CR''_2)_{x'}NR_2$、环氧基、卤化物、-$(CR''_2)_{x'}OCH=CH_2$、-$(CR''_2)_{x'}$-C=CH_2、-C=CH_2或-$(CR''_2)_{x'}$-$(OR^{11})_a$-$(OR^{11})_b$-OH；

[0171] x'为1至10，如1至5，特别是2至5，特别是3至5；

[0172] R''可以独立地为C_{1-6}烷基或H

[0173] R为H、C_{1-20}烷基、C_{2-20}烯基、C_{6-20}芳基、C_{7-20}芳烷基；

[0174] R^{11}各自独立地为C_{2-6}亚烷基；

[0175] a=0-50，b=0-50且a+b=1-50；以及

[0176] n为1-500，更优选10-300，特别是15-100；

[0177] 条件是选择单体B'中的X和Y基团与单体A中的X和Y基团反应以形成可水解基团，如缩醛基团。

[0178] 当单体B'为聚硅氧烷时，优选的对于单体B'的结构选择与那些对于A'的选择相同。

[0179] 在优选的选择中，单体B'如对A''、A1、A3或A2所定义的，条件是选择单体B'中的X和Y基团与单体A'中的X和Y基团反应以形成可水解基团，如缩醛基团。理想地，一个单体提供有$(CH_2)_{x'}OH$链，且另一个提供有-OCH=CH_2基团。或者，一个单体具有$(CH_2)_{x'}COH$基团且另一个具有$(CH_2)_{x'}OH$。

[0180] 在第二单体不是聚硅氧烷时，第二单体优选具有比聚硅氧烷单元低的分子量，使得按重量计的大部分粘合剂聚合物由聚硅氧烷残基形成。因此，当聚硅氧烷以外的第二单体的数均分子量Mn小于2,000，如小于1,000，尤其小于500，如小于400时，是优选的。

[0181] 在其它实施方案中，尤其是在第二单体包含聚硅氧烷时，聚硅氧烷单体B'的数均分子量(Mn)可以为至少700，如至少1,200，如至少2,000。40,000的上限，如20,000，例如17,000是合适的，如至多15,000。

[0182] 第二单体可具有通式(B')

[0183] W-Q-Z (B')

[0184] 其中W和Z相同或不同，并且是可以与聚硅氧烷单体上的端基X和Y反应的官能团，以形成可水解基团如缩醛基团；

[0185] 且Q是具有至多20个碳原子的脂族、环烷基、环烯基、聚氧化烯、胺醚或芳基。术语芳族基团是指含有芳族环的基团。它也可能含有其他组分，如烷基链。

[0186] W和Z优选为OH、COH、CO-C_{1-6}烷基、卤化物、-OCH=CH_2、$(CH_2)_{x'}OCH=CH_2$或$(CH_2)_{x'}C=CH_2$，或-C=CH_2。

[0187] W-Q-Z分子的Mw优选小于2,000，如小于1,000，尤其小于500，如小于300。

[0188] Q优选为C_{3-10}亚烷基或聚氧化烯。

[0189] 如果Q是聚氧化烯，它可以具有以下结构

[0190] -R^{10}-$(OR^{11})_a$-$(OR^{11})_b$-

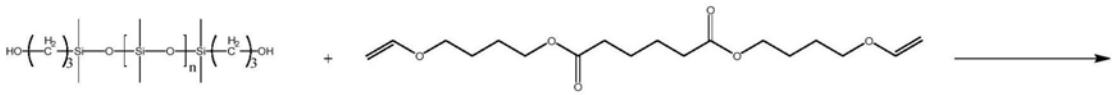
[0191] 其中R^{10}和R^{11}各自独立地为C_{2-6}亚烷基并且a=0-50、b=0-50且a+b=1-50。

[0192] 连接W和Z基团的基团可以在分子内包含另外的可水解键，例如酯键。这些酯键在与单体A'反应后将成为聚合物主链的一部分。连接体可以在其主链内提供额外的可水解基团以调节聚合物的水解性。该可水解基团可以设计成不同于由聚硅氧烷单元和第二单体反

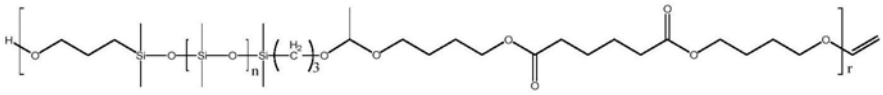
应形成的可水解基团。

[0193] 例如，如果单体B'由以下酯乙烯基醚化合物表示，则可以将酯和缩醛键都引入粘合剂主链中以调节粘合剂的水解性：

[0194] 聚(缩醛-和聚(酯-硅氧烷)共聚物的组合



[0195]



[0196] r表示重复单元。r的值是聚合物的Mn的函数。

[0197] 方案1

[0198] 这提供了水解的双重模式以调节抛光效率。

[0199] 因此，合适的单体B'可以包含通过包含一个或多个酯官能团和至多20个碳原子的连接基团连接的如上文定义的基团W和Z。

[0200] 因此，单体B'可以为以下基团

[0201] W-Q_w-Z B3

[0202] 其中W和Z各自独立地为OH、COH、CO-C_{1-6}烷基、卤化物、-OCH＝CH_2、$(CH_2)_{x'}$OCH＝CH_2或$(CH_2)_{x'}$C＝CH_2或-C＝CH_2；

[0203] x'为1至10，如1至5，特别是2至5，特别是3至5；

[0204] 且Q_w是被一个或多个酯基-O-CO或CO-O-间隔的C1-20-亚烷基、C2-20-烯基、C6-20芳基或C7-20芳基烷基。酯基不与W或Z基团相邻。理想地，亚烷基连接体将W和Z基团中的任何酯基分开。

[0205] 更优选单体B'可以是

[0206] W-Q_w-Z B4

[0207] 其中W和Z各自独立地为OH、-COH、-OCH＝CH_2或-C＝CH_2；

[0208] 且Qw是被一个或多个酯基-O-CO或CO-O-间隔的C1-6-亚烷基或C7-20芳烷基。酯基团不与W或Z基团相邻。理想地，亚烷基连接体将W和Z基团中的任何酯基分开

[0209] 更优选单体B'可以是

[0210] W-Q_w-Z B5

[0211] 其中W和Z是-OCH＝CH_2；

[0212] 且Q_w是C1-10-亚烷基或聚氧化烯

[0213] $-R^{10}-(OR^{11})_a-$

[0214] 其中R^{10}和R^{11}各自独立地为C_2-亚烷基并且a＝1-10。

[0215] 例如，连接体可以包括二亚乙基乙烯基醚对苯二甲酸酯、二亚乙基乙烯基醚邻苯二甲酸酯、二亚乙基乙烯基醚间苯二甲酸酯、二丙烯基乙烯基醚邻苯二甲酸酯、二丙烯基乙烯基醚对苯二甲酸酯、二丙烯基乙烯基醚间苯二甲酸酯、二亚乙基乙烯基醚马来酸酯、二亚乙基乙烯基醚富马酸酯和二亚乙基乙烯基醚衣康酸酯、双[4-(乙烯氧基)丁基]1,6-己二基双氨基甲酸酯、双[4-(乙烯氧基)丁基]间苯二甲酸酯、双[4-(乙烯氧基)丁基]琥珀酸酯、双[4-(乙烯氧基)丁基]对苯二甲酸酯、双[4-(乙烯氧基甲基)环己基甲基]戊二酸酯。

[0216] 在另一个实施方案中，单体B'本身是缩醛。例如，下式的化合物

[0217] $R_{15}O-CH(R_{16})-O-CH(R_{16})-OR_{15}$

[0218] 其中R_{15}为H或C_{1-6}烷基且R_{16}为H、C_{1-6}烷基或两个R_{16}基团一起形成4-8元的环。R_{15}优选为甲基。缩醛可以通过二烷氧基四氢呋喃或二烷氧基五氢吡喃如二甲氧基四氢呋喃生成。

[0219] 在一个实施例中，Q是线性的。

[0220] 选择W和Z基团以产生键，优选是与聚硅氧烷的X和Y原子产生的可水解连接体。在一些实施例中，W和Z代表乙烯基醚，该乙烯基醚与甲醇反应以形成缩醛。因此，正如有机化学家将容易理解的那样，W和Z基团的定义与聚硅氧烷中的X和Y基团的性质相关。

[0221] 因此，W和Z可以选自OH、COH、$(CH_2)x'-OH$、Hal、环氧基、$-O-CH=CH_2$或$(CH_2)x'-C=CH_2$基团。x'如上所定义，即x'为1至10。

[0222] 如上所述，可水解键的一个选择是缩醛键：例如，$O-CR^e_2-O-$，其中R^e相同或不同，选自C1-6烷基或H，尤其是H或甲基，或者$O-CR^e_2-O-CR^f_2-O-$，其中R^e和R^f相同或不同，选自C1-6烷基或H，特别是H或甲基，或者在第二个选择中，一个R^e和一个R^f一起形成环。这样的键可以以各种方式构建。一种方法涉及醛和醇的缩合。优选的方法涉及甲醇和乙烯基醚的烯反应。因此，在一个实施方案中，W和Z表示$CH_2=CH-O-$且X和Y表示$-(CH_2)_{x'}OH$(反之亦然)。因此在一个实施方案中，W和Z表示-COH，X和Y表示$-(CH_2)_{x'}OH$(反之亦然)。

[0223] 示例性的，可以形成缩醛连接体的烯基醚单体B'的非限制性实例是：乙二醇二乙烯基醚、三乙二醇二乙烯基醚、1,2-丙二醇二乙烯基醚、1,3-丙二醇二乙烯基醚、1,3-丁二醇二乙烯基醚、1,4-丁二醇二乙烯基醚、四亚甲基二醇二乙烯基醚、新戊二醇二乙烯基醚、三羟甲基丙烷三乙烯基醚、三羟甲基乙烷三乙烯基醚、己二醇二乙烯基醚、1,4-环己二醇二乙烯基醚、1,4-二乙烯氧基甲基环己烷、四甘醇二乙烯基醚、季戊四醇二乙烯基醚、季戊四醇三乙烯基醚、季戊四醇四乙烯基醚、山梨糖醇四乙烯基醚、山梨醇五乙烯基醚、乙二醇二亚乙基乙烯基醚、三乙二醇二亚乙基乙烯基醚、乙二醇二丙烯基乙烯基醚、三乙二醇二亚乙基乙烯基醚、三羟甲基丙烷三乙烯基乙烯基醚、三羟甲基丙烷二亚乙基乙烯基醚、季戊四醇二亚乙基乙烯基醚、季戊四醇三乙烯基乙烯基醚、季戊四醇四乙烯基乙烯基醚、己二酸二乙烯基酯、1,4-环己烷二甲醇二乙烯基醚、二乙烯氧基1,4-环己烷二甲醇和不同Mn的PEG-二乙烯基醚。

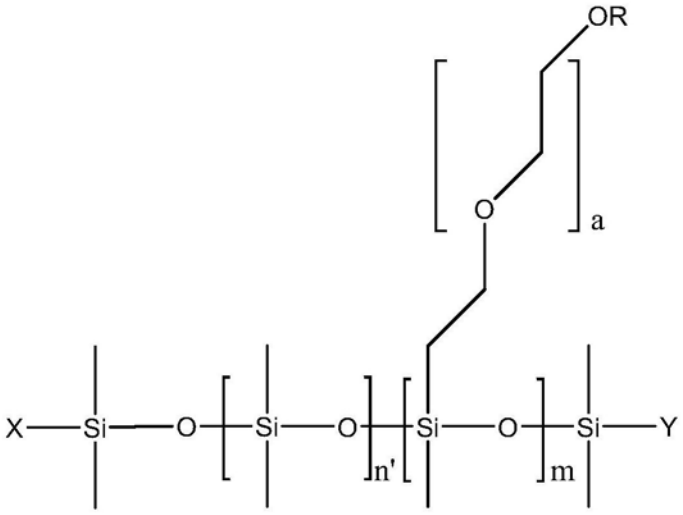
[0224] 在优选的实施方案中，Q包括聚醚。因此可能的是，Q连接体包括$(-O-CH_2CH_2)-$重复单元，如三(乙二醇)二乙烯基醚(tri(ethylene glycol)divinylether)中的重复单元。

[0225] 如果硅氧烷提供环氧基端基，那么第二单体可以是二醇。任何HO-Q-OH二醇都可以使用，其中Q如上所定义，如具有至多10个碳原子的亚烷基链。多于一种的第二单体用于制备本发明的粘合剂在本发明的范围内。然而理想的是，只使用一种第二单体。

[0226] 如果第二单体与聚硅氧烷大致以化学计量的摩尔比与聚硅氧烷混合或者与可能略微过量的聚硅氧烷混合，则是优选的。

[0227] 第二单体也可以是碳酸酯，如二烯丙基碳酸酯、焦碳酸二烯丙基酯或二烯丙基焦碳酸酯。

[0228] 如前所述，使用聚亚烷基二醇侧链是可能的，例如使用以下聚硅氧烷单元：

[0229] 

[0230] 其中m和n'、R、X和Y如上所定义。

[0231] 引入聚醚

[0232] 在一个优选的实施方案中，第二单体被设计成使得其将聚醚基团引入分子的主链中，例如，PEG或PPG基团。引入的聚(氧化烯)如PEG、PPG可以具有Mw:50-5000，如50-2000，更优选小于1000。优选具有1-100个，更优选1-50个，特别是2-30个重复单元的PEG。

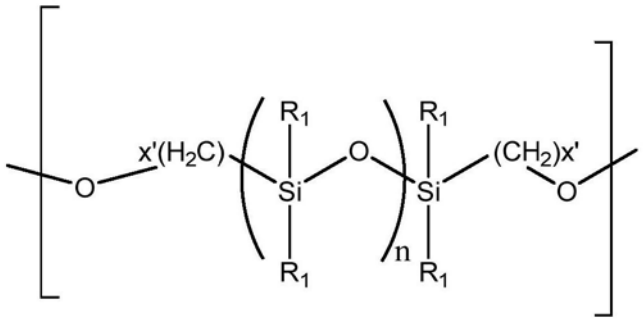
[0233] 聚醚的存在将有助于调节使用粘合剂形成的聚合物膜的吸水性，并且可以增加PEG的水凝胶样性质，使得对蛋白质吸附具有惰性。

[0234] 因此，在一个优选的选择中，单体B'包含乙二醇或丙二醇重复单元。

[0235] 上面的解释允许本领域技术人员设计满足权利要求中的功能定义的要求的各种粘合剂。

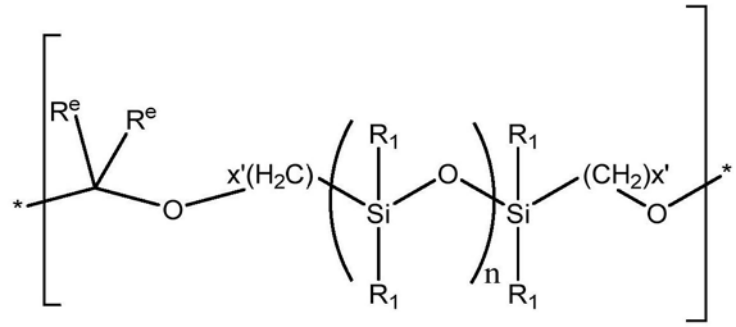
[0236] 粘合剂

[0237] 可以理解的是，设计通式以涵盖所有可能的选择是困难的。在优选的实施方案中，用于本发明的粘合剂包含下式(C)的主链

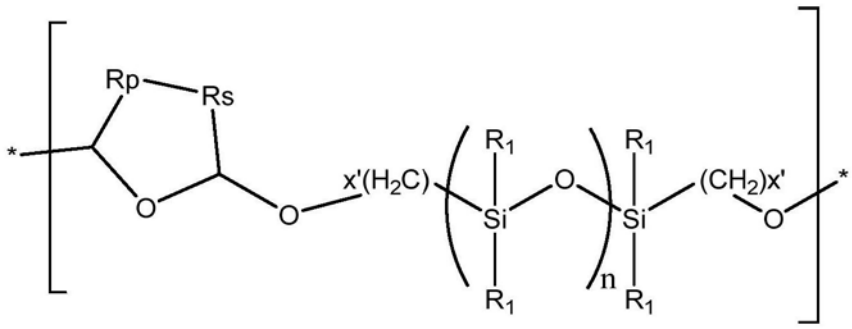
[0238] 

[0239] 其中变量如上文所定义。

[0240] 优选的粘合剂可以具有包含多个下列单元的主链



[0241] 或



[0242] 其中变量如上文所定义；

[0243] Rp和Rs代表成5元碳环或6元碳环的多个原子。

[0244] n为1-500，更优选10-300，特别是15-100。

[0245] 本发明的粘合剂优选具有2,000至100,000，如5,000至80,000，特别是10,000至50,000的数均分子量Mn。

[0246] 本发明的粘合剂具有非常低的玻璃化转变温度，如0℃或更低，优选-50℃或更低，特别是-100℃或更低。

[0247] 封端

[0248] 所述聚合物可以具有由F和G表示的端基。基团F和G如上面关于X和Y(或W和Z)所定义，或者基团F和G可以通过共聚物的后聚合封端或末端改性产生。封端/末端改性，我们是指在共聚过程中自然形成的端基的后聚合官能化，例如，以含有可固化端基或可与交联剂反应的端基。通过R_1侧基的官能化也可以促进交联。

[0249] F和G可以相同或不同，通常相同，因为在聚合中使用的一种单体稍微过量。优选地，F和G是烷氧基、羟基或可水解基团，如烷氧基硅烷或其他官能团，如胺或环氧基。

[0250] 理想的基团F和G是交联基团，即它们可以在加入或不加入交联剂的情况下固化。我们将在下面详细讨论封端聚合物的选择。

[0251] 还可以理解的是，粘合剂可以涉及不同的聚硅氧烷单体和第二和第三单体。因此形成三元共聚物等的可能性在本发明的范围内。

[0252] 共聚物粘合剂可通过在聚合之前混合所有起始材料或通过在反应过程中定量加入一种单体来获得。应该理解的是，技术人员将知道如何根据所使用的单体进行聚合。形成的粘合剂通常是所用单元的交替ABABAB聚合物，因为单元A和B只能彼此反应而不能自己反应。如果任一类型的单元中有一种以上，则模式可以改变，但是应该理解，聚硅氧烷单元不应该与其自身聚合，并且第二单体不应该与其本身聚合。需要第二单体的存在引起聚合。该

聚合物优选不是嵌段共聚物。如果存在两种第二单体B和C，则模式是AXAXAX，其中X从B或C中随机选择。存在的B和C的量将取决于聚合的化学计量。

[0253] 虽然通常使用0℃至250℃(例如40℃至220℃)的温度，但是聚合条件可以广泛改变。在所讨论的聚合是缩聚的情况下，形成缩合物(通常为水或醇)。随着聚合的继续，优选通过蒸馏除去。这可以在减压下实现。聚合反应优选在惰性气氛(例如氮气)中进行。在所讨论的聚合是加成聚合的情况下，由于控制放热反应，所以优选进料一种单体。

[0254] 本发明的粘合剂具有至少5,000g/mol，优选至少10,000g/mol，更优选至少15,000g/mol，尤其大于20,000g/mol的数均分子量(Mn)。在一个特别优选的实施方案中，超过10,000g/mol的值是优选的。数均分子量优选高达100,000g/mol，如高达80,000g/mol。

[0255] 然而，这里有一个折衷，因为增加Mn太多会增加粘度并意味着需要更多的溶剂以确保涂料组合物可以被应用。更多的溶剂增加了不希望的挥发性有机物含量。当然，可以理解粘合剂整体可以由具有不同Mn和/或不同水解性质/速率(即不同的水解基团和(水解基团的含量))的两种或更多种粘合剂的混合物制成。通过改变粘合剂组分的性质，我们可以改变水解的速度。

[0256] 如果粘合剂形成至少30wt％，例如，至少40wt％，如至少50wt％的涂料组合物，则是优选的。粘合剂可以形成至多70wt％或更少，如60％或更少的涂料组合物。

[0257] 交联剂和固化剂

[0258] 在本发明的一些实施方案中，优选交联所使用的粘合剂聚合物。由于用于形成粘合剂聚合物的基团的性质，本发明的粘合剂聚合物可具有可固化端基。这样的基团包括硅烷醇、甲醇、氢化物、烯基、乙烯基醚、烯丙基醚、烷氧基硅烷和烷氧基。或者，聚合物的端基可以被反应性基团封端以允许交联反应发生。

[0259] 本发明的粘合剂可以在不存在或存在固化剂的情况下交联。

[0260] 本领域众所周知的固化剂的实例包括：例如，单体异氰酸酯、聚合的异氰酸酯和异氰酸酯预聚物。由于毒性较低，多异氰酸酯优于单体异氰酸酯。多异氰酸酯可以例如基于二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)和异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)化学。这些例如由Bayer Material Science以商品名Desmodur和由Vencorex以Tolonate提供。多异氰酸酯的实例为Bayer Material Science提供的DesmodurN3400、Desmodur N3300、Desmodur N3600、Desmodur N75、Desmodur XP2580、DesmodurZ4470、Desmodur XP2565和Desmodur VL。

[0261] 多异氰酸酯可以用不同的NCO-官能度制造。NCO-官能度是每个多异氰酸酯分子或异氰酸酯预聚物分子的NCO-基团的量。可以使用具有不同NCO-官能度的多异氰酸酯固化剂。

[0262] 相对于羟基的量，固化剂优选以0.8-1.5当量NCO基团的量存在，优选0.9-1.4当量，更优选0.95-1.3当量，甚至更优选1-1.2当量。

[0263] 粘合剂端基的官能度将取决于起始单体。端基可以容易地更改成适合于广泛固化反应的其它官能团。其它可固化端基的实例包括环氧基团。

[0264] (甲基)丙烯酸酯基等烯键式不饱和基团可以通过例如使粘合剂中的羟基与烯键式不饱和羧酸(如丙烯酸或甲基丙烯酸)反应而引入。

[0265] 因此，如果粘合剂内部含有可固化端基或被改性以含有可固化端基，则是优选的。

已经被改性以含有可固化端基的化合物可以被具体地称为端基改性粘合剂(或封端的改性粘合剂)。

[0266] 另一种端基改性剂是包含烷氧基硅烷(如单烷氧基硅烷、二烷氧基硅烷或三烷氧基硅烷)的改性剂。目前的商业污垢释放涂料通常通过涉及硅烷-(甲)乙氧基化合物的水解的缩合固化机理来固化。与例如基于异氰酸酯的交联相比,这具有优势,因为它使引入的极性实体的量最小化(这可能导致与污垢物种的极性相互作用增加)。为了易化本发明粘合剂的类似缩合固化机理,可以进行末端官能团的封端反应。

[0267] 例如,可以使用烷氧基硅烷如3-异氰酸酯基丙烯基三甲氧基硅烷(3-isocyanatopropenyltrimethoxysilane)来改变末端羟基。

[0268] 因此在另一个实施方案中,粘合剂用包含-SiR”$_d$(OR')$_{3-d}$基团的化合物封端,其中d=0-2,R”和R'独立地选自C_{1-6}烷基。实例是三甲氧基甲硅烷基、三乙氧基甲硅烷基、甲基二乙氧基甲硅烷基、甲基二甲氧基甲硅烷基、二甲基甲氧基甲硅烷基和二甲基乙氧基甲硅烷基。该化合物作为整体包含该甲硅烷氧基和另外的官能团,所述另外的官能团能够与形成的共聚物粘合剂上的端基反应。理想的封端单元是具有至多400的Mw的低Mw化合物。

[0269] 所用化合物的实例包括3-异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷、3-异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、(3-缩水甘油氧基丙基)三甲氧基硅烷((3-glycidoxypropyl)trimethoxysilane)、3-氯丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷和乙烯基三甲氧基硅烷。在湿气存在下,存在于粘合剂末端的甲硅烷氧基端基将开始交联。在一些情况下,端基可以是单(甲)乙氧基硅烷,在这种情况下,可以使用单独的交联剂来固化涂料(例如烷氧基硅烷如甲基三甲氧基硅烷或其缩合产物(例如WACKER®TES 40WN))。

[0270] 交联剂优选构成涂料组合物干重的0-10%并且是,例如,由以下所示通式(2)表示的有机硅化合物,其部分水解缩合产物或两者的混合物:

[0271] R_d-Si-X_{4-d} (2)

[0272] 其中每个R独立地表示具有1至6个碳原子的未取代或取代的单价烃基,每个X独立地表示可水解基团,并且d表示0至2的整数,如0至1。

[0273] 粘合剂聚合物和固化剂的混合可以在将涂层应用到物体上之前不久进行,例如涂布前一小时或更少,或者粘合剂可以以可固化形式提供,但保持干燥以防止过早固化。在一些实施方案中,将固化剂/封端剂分开供应到涂料组合物的其余部分,以在涂层已经应用到物体上之前防止固化。如果末端是单(甲)乙氧基硅烷,(甲)乙氧基硅烷交联剂,例如TES40WN可以与粘合剂组合使用。因此,本发明的涂料组合物可以作为多包装(优选双包装)制剂供应。

[0274] 因此,从另一方面看,本发明提供了一种试剂盒,其包含(I)本文所述的粘合剂聚合物和(II)固化剂或封端剂。最好提供关于在应前不久混合组分的说明。一个或其他组分也可以配备有催化剂以促进交联过程。

[0275] 涂料组合物

[0276] 本发明的涂料组合物含有粘合剂或粘合剂的混合物。该组合物还可以包含污垢释放组合物的其他常规组分。

[0277] 基于聚硅氧烷的粘合剂通常占涂料组合物干重的20-90%,干重的至少40%,特别

是干重的50-90％。

[0278] 本发明的粘合剂在海水中会降解。应该理解，粘合剂经历的降解反应是在聚合物主链中发生的水解反应，即可水解的键存在于聚合物主链中。

[0279] 除粘合剂之外，本发明的涂料组合物还可以包含其他组分，如添加剂油、催化剂、杀生物剂、酶和共粘合剂。其他常规组分包括溶剂、添加剂、颜料和填料。

[0280] 添加剂油

[0281] 涂料组合物可能含有众所周知的亲水改性添加剂油例如如WO2011/076856中所述。该组合物可以进一步包括亲水改性聚硅氧烷油，即不与聚硅氧烷基粘合剂基体形成共价键的组分。亲水改性的聚硅氧烷油由于同一分子中包含亲水性和亲油性基团而被广泛用作表面活性剂和乳化剂。与上面讨论的聚硅氧烷组分相反，选择亲水改性聚硅氧烷油使得它们不含可与粘合剂(或粘合剂组分)或交联剂(如果存在)反应的基团，因此亲水改性的聚硅氧烷油旨在是非反应性的，特别是对于粘合剂组分。特别地，亲水改性聚硅氧烷油不含任何硅反应性基团如Si-OH基团，可水解基团如Si-OR(如烷氧基、肟、乙酰氧基等)，从而避免与聚硅氧烷基粘合剂体系的组分反应。

[0282] 非反应性亲水改性的聚硅氧烷油通常通过加入非极性和/或能够成氢键的非离子低聚或聚合基团来改性，增强它们与极性溶剂，特别是与水的相互作用，或与其他极性低聚或聚合基团的相互作用。这些基团的实例包括酰胺(例如聚(乙烯吡咯烷酮)，聚[N-(2-羟丙基)甲基丙烯酰胺])，聚(N,N-二甲基丙烯酰胺)，酸(例如聚(丙烯酸))，醇(例如聚(丙三醇)、聚HEMA、多聚糖、聚(乙烯醇))，酮(聚酮)，醛(例如聚(古洛糖醛)(poly(aldehyde guluronate))，胺(例如聚乙烯胺)，酯(例如聚己内酯，聚(乙酸乙烯酯))，醚(例如聚氧化烯如聚乙二醇、聚丙二醇)，酰亚胺(例如聚(2-甲基-2-恶唑啉))等，包括前述的共聚物。

[0283] 优选通过用聚氧化烯基团改性获得亲水性。在一个优选的实施方案中，亲水改性的聚硅氧烷油(如果存在的话)具有100-100,000g/mol范围内的数均分子量(Mn)，例如250-75,000g/mol，特别是在500-50,000g/mol的范围内。

[0284] 一种或多种亲水改性聚硅氧烷油以干重计0.01-30％(例如0.05-10％)的量包含在涂料组合物中。在某些实施方案中，所述一种或多种亲水改性的聚硅氧烷油构成涂料组合物的0.05-7％干重，例如0.1-5％干重，特别是0.5-3％干重。

[0285] 在WO2008132196中描述了其它感兴趣的添加剂油。合适的非反应性流体是硅油，如WO 2008/132195中公开的甲苯基硅油、聚二甲基硅氧烷、羧基官能的有机硅氧烷;石油、聚烯烃油、聚芳族油、含氟树脂如聚四氟乙烯或流体氟化的含烷基或烷氧基的聚合物或羊毛脂和羊毛脂衍生物以及PCT申请号PCT/EP2012/065920公开的其它甾醇和/或甾醇衍生物或其组合。优选的非反应性流体是甲苯基硅油。另外感兴趣的是WO2014131695中描述的氟化两亲聚合物/低聚物。基于涂料组合物的固体含量，未反应流体的比例优选为5-25wt％，更优选5-10wt％。

[0286] 杀生物剂/防污剂

[0287] 在一个实施方案中，杀生物剂可以用于本发明的粘合剂中。合适的杀生物剂是众所周知的并且可以在WO2013/000479中找到。

[0288] 在本上下文中，术语“杀生物剂”旨在表示用以通过化学或生物手段破坏、阻止、使其无害、防止其作用或对任何有害有机体起控制作用的活性物质。杀生物剂的说明性实例

是选自金属二硫代氨基甲酸盐(metallodithiocarbamates)如双(二甲基二硫代氨基甲酸)锌(bis(dimethyldithiocarbamato)zinc)、亚乙基双(二硫代氨基甲酸)锌(ethylene-bis(dithiocarbamato)zinc)、亚乙基双(二硫代氨基甲酸)锰(ethylene-bis(dithiocarbamato)manganese)和它们之间的络合物;双(1-羟基-2(1H)-吡啶-硫代硫酸-O,S)-铜(bis(l-hydroxy-2(lH)-pyridine-thionato-O,S)-copper);丙烯酸铜;双(1-羟基-2(1H)-吡啶硫代硫酸-O,S)-锌(bis(l-hydroxy-2(lH)-pyridinethionato-O,S)-zinc);苯基(双吡啶基)-二氯化铋;金属杀生物剂如氧化铜(I)、氧化亚铜、金属铜、铜金属合金如铜-镍合金;金属盐如硫氰酸亚铜、碱式碳酸铜、氢氧化铜、偏硼酸钡和硫化铜;杂环氮化合物如3a,4,7,7a-四氢-2-((三氯甲基)-硫基)-1H-异吲哚-1,3(2H)-二酮、吡啶-三苯基硼烷、1-(2,4,6-三氯苯基)-1H-吡咯-2,5-二酮、2,3,5,6-四氯-4-(甲基磺酰基)-吡啶、2-甲硫基-4-叔丁基氨基-6-环丙基胺-s-三嗪和喹啉衍生物;杂环硫化合物如2-(4-噻唑基)苯并咪唑、4,5-二氯-2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮、4,5-二氯-2-辛基-3(2H)-异噻唑啉(Sea-Nine<®>-211N)、1,2-苯并异噻唑啉-3-酮和2-(氰硫基甲基硫代)-苯并噻唑;尿素衍生物如N-(1,3-双(羟甲基)-2,5-二氧代-4-咪唑烷基)-N,N'-双(羟甲基)脲和N-(3,4-二氯苯基)-N,N-二甲基脲、N,N-二甲基氯苯基脲;羧酸、磺酸和次磺酸的酰胺或酰亚胺;如2,4,6-三氯苯基马来酰亚胺、1,1-二氯-N-((二甲基氨基)磺酰基)-1-氟-N-(4-甲苯基)-甲烷亚磺酰胺、2,2-二溴-3-氰乙酰胺(dibromo-3-nitrilo-propionamide)、N-(氟二氯甲硫基)-邻苯二甲酰亚胺、N,N-二甲基-N'-苯基-N'-(氟二氯甲硫基)-磺酰胺和N-羟甲基甲酰胺;羧酸的盐或酯,如2-((3-碘-2-丙炔基)氧基)-乙醇苯基氨基甲酸酯和N,N-二癸基-N-甲基-聚(氧乙基)丙酸铵;胺,如脱氢松香基胺(dehydroabiethyl-amines)和椰油二甲基胺;取代甲烷,如双(2-羟基乙氧基)甲烷、5,5'-二氯-2,2'-二羟基二苯基甲烷和亚甲基二硫氰酸酯;取代的苯,如2,4,5,6-四氯-1,3-苯二甲腈、1,1-二氯-N-((二甲基-氨基)-磺酰基)-1-氟-N-苯基甲烷亚磺酰胺和1-((二碘甲基)磺酰基)-4-甲基-苯;四烷基卤化鏻如三正丁基十四烷基氯化鏻;胍衍生物,如正十二烷基胍盐酸盐;二硫化物,如双-(二甲基硫代氨基甲酰基)-二硫化物、二硫化四甲基秋兰姆(tetramethylthiuram disulfide);苯基辣椒素(phenylcapsaicin);

[0289] 含咪唑的化合物,如美托咪啶;2-(对氯苯基)-3-氰基-4-溴-5-三氟甲基吡咯及其混合物。目前,优选杀生物剂不含锡。

[0290] 目前优选的杀生物剂是选自2,4,5,6-四氯间苯二甲腈(百菌清)、硫氰酸铜(硫氰酸亚铜)、N-二氯氟甲硫基-N',N'-二甲基-N-苯基磺酰胺(抑菌灵)、3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲(敌草隆)、N2-叔丁基-N4-环丙基-6-甲硫基-1,3,5-三嗪-2,4-二胺(Cybutryne)、4-溴-2-(4-氯苯基)-5-(三氟甲基)-1H-吡咯-3-腈、(2-(对氯苯基)-3-氰基-4-溴-5-三氟甲基吡咯;Tralopyril)、N2-叔丁基-N4-环丙基-6-甲硫基-1,3,5-三嗪-2,4-二胺(Cybutryne)、(RS)-4-[1-(2,3-二甲苯基)乙基]-3H-咪唑(美托咪啶)、4,5-二氯-2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮(DCOIT,Sea-Nine®211N)、二氯-N-((二甲基氨基)磺酰基)氟-N-(对甲苯基)甲亚磺酰胺(对甲抑菌灵)、2-(硫氰酸基甲硫基)-1,3-苯并噻唑((2-苯并噻唑基硫代)甲基硫氰酸酯;TCMTB)、三苯基硼烷吡啶(TPBP);双(1-羟基-2(1H)-吡啶硫代硫酸-O,S)-(T-4)锌(吡啶硫酮锌;吡硫酮锌)、双(1-羟基-2(1H)-吡啶硫代硫酸-O,S)-T-4)铜(吡啶硫酮铜;吡硫酮铜;Copper Omadine)、亚乙基-1,2-双-二硫代氨基甲酸锌(亚乙基-N-N'-

二硫代氨基甲酸锌;Zineb)、氧化铜(i)、金属铜、3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲(敌草隆)和二碘代甲基-对甲苯基砜;Amical 48,苯基辣椒素(phenylcapsaicin)。优选至少一种选自以上清单的杀生物剂。

[0291] 在一个特别优选的实施方案中,杀生物剂优选选自对软性污垢,如粘液和藻类有效的杀生物剂。这样的杀生物剂的实例是N2-叔丁基-N4-环丙基-6-甲硫基-1,3,5-三嗪-2,4-二胺(Cybutryne)、4,5-二氯-2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮(DCOIT,Sea-Nine®211N)、双(1-羟基-2(1H)-吡啶硫代硫酸-O,S)-(T-4)锌(吡啶硫酮锌(zinc pyridinethione);吡硫酮锌)、双(1-羟基-2(1H)-吡啶硫代硫酸-O,S)-T-4)铜(吡啶硫酮铜(copper pyridinethione);吡硫酮铜)和亚乙基-1,2-双-二硫代氨基甲酸锌(亚乙基-N-N'-二硫代氨基甲酸锌;Zineb)、氧化铜(I)、金属铜、硫氰酸铜(磺基氰酸亚铜)、双(1-羟基-2(1H)-吡啶硫代硫酸-O,S)-T-4)铜(吡啶硫酮铜;吡硫酮铜;Copper Omadine)。

[0292] 在另一个特别优选的实施方案中,杀生物剂是有机杀生物剂,如吡硫酮络合物(pyrithione complex),如吡硫酮锌,或如吡硫酮铜。有机杀生物剂是全部或部分是有机来源的。任选地,海洋防污剂可以被封装或吸附在惰性载体上或粘结到其它材料以控制释放。

[0293] 本发明防污组合物中的有机杀生物剂的总量可以为0.1wt%至40wt%,如0.1wt%至20wt%,如0.5wt%至10wt%(涂料组合物的干重),例如1-8wt%。在本发明的防污组合物中,无机杀生物剂如氧化亚铜、氧化铜(I)、金属铜等的总量可以在干重的0.5-80%范围内,如1-70%。可以理解的是,该组分的量将根据最终用途和所使用的海洋防污剂而变化。

[0294] 催化剂

[0295] 为了有助于固化过程,本发明的涂料组合物可以含有催化剂。WO2014/131695给出了可能的催化剂的广泛列表。可以使用的催化剂的实例包括过渡金属化合物,金属盐和各种金属如锡、铁、铅、钡、钴、锌、锑、镉、锰、铬、镍、铝、镓、锗和锆的有机金属络合物。盐优选为长链羧酸盐和/或有机金属盐的螯合物。适合的催化剂的实例包括例如,二月桂酸二丁基锡、二辛酸二丁基锡、二乙酸二丁基锡、2-乙基己酸二丁基锡、二新癸酸二丁基锡、二甲氧基二丁基锡、二苯甲酸二丁基锡、乙酰丙酮酸二丁基锡(dibutyltin acetoacetonate)、乙酰丙酮二丁基锡(dibutyltin acetylacetonate)、烷基乙酰丙酮酸二丁基锡(dibutyltin alkylacetoacetonate)、二月桂酸二辛基锡、二辛酸二辛基锡、二乙酸二辛基锡、2-乙基己酸二辛基锡、二新癸酸二辛基锡、二甲氧基二辛基锡、二苯甲酸二辛基锡、乙酰丙酮酸二辛基锡(dibutyltin acetoacetonate)、乙酰丙酮二辛基锡(dibutyltin acetylacetonate)、烷基乙酰丙酮酸二辛基锡(dibutyltin alkylacetoacetonate)、二丁酸二甲基锡、双新癸酸二甲基锡(dimethyltin bisneodecanoate)、二新癸酸二甲基锡(dimethyltin dineodecanoate)、环烷酸锡、丁酸锡、油酸锡、辛酸锡(tin caprylate)、辛酸锡(tin octanoate)、硬脂酸锡、辛酸锡(tin octoate)、硬脂酸铁、2-乙基己酸铁、辛酸铅、2-乙基辛酸铅、2-乙基己酸钴、环烷酸钴、2-乙基己酸锰、2-乙基己酸锌、环烷酸锌、硬脂酸锌、金属三氟甲磺酸盐、酒石酸三乙基锡、辛酸亚锡、三辛二酸甲氧羰基苯基锡(carbomethoxyphenyl tin trisuberate)、三蜡酸异丁基锡(isobutyl tin triceroate)。

[0296] 合适的催化剂的其它实例包括有机铋化合物,如2-乙基己酸铋、辛酸铋和新癸酸铋。合适的催化剂的其它例子包括有机钛、有机锆和有机铪化合物以及钛酸酯和锆酸酯,如环烷酸钛、环烷酸锆、钛酸四丁酯、钛酸四(2-乙基己基)酯、钛酸三乙醇胺、钛酸四(异丙烯

氧基)酯、四丁酸钛、钛酸四正丙酯、钛酸四异丙酯、锆酸四丁酯(tetrabutyl zirconate)、锆酸四(2-乙基己基)酯、锆酸三乙醇胺、锆酸四(异丙烯氧基)酯、四丁酸锆、锆酸四正丙酯、锆酸四异丙酯和螯合钛酸酯如二异丙基双(乙酰丙酮基)钛酸酯、二异丙基双(乙基乙酰丙酮基)钛酸酯和二(乙基乙酰乙酸)二异丙氧基钛等。

[0297] 优选地,基于涂料组合物的总重量,催化剂的存在量为0.01-5wt%,特别是0.05-4wt%。

[0298] 溶剂、颜料、填料和添加剂

[0299] 涂料可能含有溶剂。合适的溶剂包括脂族、脂环族和芳族烃、醇、酮、酯和上述物质的混合物。合适的溶剂的实例是石油溶剂、环己烷、甲苯、二甲苯和石脑油溶剂,酯如乙酸甲氧基丙酯、乙酸正丁酯和乙酸2-乙氧基乙酯;八甲基三硅氧烷以其混合物。如果有的话,溶剂通常占涂料组合物总重量的5wt%至50wt%。固体含量可根据ASTM方法D2697确定。

[0300] 本发明的涂料组合物也可包含颜料。颜料的实例包括黑色氧化铁、红色氧化铁、黄色氧化铁、二氧化钛、氧化锌、炭黑、石墨、红色钼酸盐、黄色钼酸盐、硫化锌、氧化锑、钠铝磺基硅酸盐(sodium aluminium sulfo silicate)、喹吖酮、酞菁蓝、酞菁绿、阴丹酮蓝、氧化钴铝、咔唑二恶嗪、氧化铬、异二氢吲哚橙、双乙酰乙酸乙内酰脲、苯并咪唑酮、喹萘隆黄、异吲哚啉黄、四氯异吲哚啉酮和喹酞酮黄,金属薄片材料(例如铝薄片)或其它所谓的阻隔颜料或防腐颜料如锌粉或锌合金或其它所谓的润滑剂颜料如石墨、二硫化钼、二硫化钨或氮化硼。优选的颜料是黑色氧化铁、红色氧化铁、黄色氧化铁、铝硫硅酸钠和二氧化钛。

[0301] 基于涂料组合物的总重量,颜料的比例可以为0-25wt%,优选0-15wt%。

[0302] 本发明的涂料组合物还可以包含填料。可用于根据本发明的涂料组合物的填料的实例是氧化锌、硫酸钡、硫酸钙、碳酸钙、二氧化硅或硅酸盐(如滑石、长石和瓷土)(包括热解二氧化硅、膨润土和其它粘土)和固体硅树脂(其通常是缩合的支化聚硅氧烷)。一些填料如煅制氧化硅可能对涂料组合物具有触变作用。基于涂料组合物的总重量,填料的比例可以为0-25wt%,优选0-10wt%,更优选0-5wt%。

[0303] 根据本发明的涂料组合物任选地包含一种或多种选自其它表面活性剂、润湿剂、增稠剂、抗沉降剂和染料的组分。

[0304] 可以使用额外的粘合剂来调节涂膜的自抛光性能和机械性能。除了本发明的粘合剂之外,可以在根据本发明的涂料组合物中使用的粘合剂的例子包括其它聚硅氧烷。

[0305] 涂料组合物的应用

[0306] 本发明的涂料组合物可以应用于易受污染的任何物体表面的全部或部分。该表面可以永久地或间歇地在水下(例如通过潮汐运动,不同的货物装载或膨胀)。物体表面通常是船只的船体或固定的海洋物体的表面,如石油平台或浮标。涂料组合物的应用可以通过任何方便的方法来完成,例如,通过涂漆(例如用刷子或辊子)或将涂料喷涂到物体上。通常,表面将需要与海水分离以允许涂覆。涂层的应用可以按照本领域常规已知的方式实现。

[0307] 涂料组合物可以通过常规技术如刷涂,辊涂或喷涂(无空气和空气辅助)应用。为了实现对基材的适当粘合,优选将涂料组合物应用到涂底漆的基材上。底漆可以是任何适于PDMS涂料的常规底漆/密封剂涂料体系。也有可能将根据本发明的涂料组合物应用在含有老化的防污涂层或污垢释放层的基材上。在将根据本发明的涂料组合物应用于这样的老化层之前,通过高压水洗来清洁该旧层以去除任何污垢。在WO 99/33927中公开的底漆可以

用作老化涂层和根据本发明的涂料组合物之间的粘结涂层。任选地，底漆可以包含粘合促进剂，如WO2010/018164中所公开的。

[0308] 任选地，底漆可以包含杀生物剂。涂层已经固化后，可以立即浸渍，并且提供即时防污或污垢释放的保护。如上所述，根据本发明的涂料组合物具有非常好的防污和防垢释放性能。这使得这些涂料组合物非常适合用作海上应用的防污或污垢释放涂料。该涂料可用于动态和静态结构，如船体、浮标、钻井平台、干船坞设备、石油和/或天然气生产平台、浮油和天然气处理、储存和卸载船、水产养殖设备、结网和笼子，能源发电设备，如海上风力发电机组、潮汐能和波浪能发电装置，发电厂和发电站的冷却水入口以及浸入水中的管道和用于储存和运输水的储罐、管道和导管。可以将涂层应用在用于这些结构的任何基材上，如金属、混凝土、木材、塑料或纤维增强塑料。

[0309] 现在将参考以下非限制性实施例来限定本发明。

[0310] 聚合物溶液的固体含量的确定

[0311] 根据ISO 3251:2008确定聚合物溶液中的固体含量。将0.6g×0.1g的试样取出并在150℃的通风烘箱中干燥30分钟。残余物质的重量被认为是非挥发性物质(NVM)。非挥发性物质含量以重量百分比表示。给出的值是三个平行的平均值。

[0312] 聚合物摩尔质量分布的确定

[0313] 通过凝胶渗透色谱(GPC)测量来表征聚合物。使用Polymer Laboratories PL-GPC 50仪器，其具有来自Polymer Laboratories的串联的两个PLgel5μmMixed-D柱(300×7.5mm)，使用四氢呋喃作为洗脱剂，在环境温度和1毫升/分钟的恒定流量下并用折射率(RI)检测器确定分子量分布(MWD)。色谱柱使用来自Polymer Laboratories的聚苯乙烯标准品Easivials PS-M进行校准。数据使用Polymer Labs的Cirrus软件处理。

[0314] 通过溶解相当于5mg干燥聚合物在5mL四氢呋喃中的量的聚合物溶液来制备样品。取样进行GPC测量之前，样品在室温下保持最少4小时。

[0315] 记录了重均分子量(Mw)、数均分子量(Mn)和分散度(D_M)(等于Mw/Mn)。

[0316] 吸水率和膜损失

[0317] 通过重量法确定吸水率。使用具有300μm间隙尺寸的薄膜涂布器将涂层应用到预先称重和编号的玻璃板上。将膜在环境条件下干燥至少1天，在50℃干燥过夜，然后在干燥器中真空干燥24小时。干燥后，将涂覆的玻璃板称重并放入装有人造海水的容器中。通过将NaCl溶解在去离子水(33.3g/L)中，并且如果需要，使用2M HCl(aq)或NaOH(aq)溶液将pH调节至8.1-8.4来制备人造海水。

[0318] 在读数时，板和涂层表面用压缩空气快速干燥。称量板，然后在50℃下干燥2天，然后在真空下的干燥器中放置24小时，然后再称重。干燥前后的重量差相对于曝露后的涂膜的干重表示为吸水率(百分比)。读数时干膜重的差异相对于曝露之前初始干膜重被表示为以百分比计的膜损失。结果呈现为三个平行值的平均值。

[0319] 海水中涂膜的抛光速率的测定

[0320] 通过测量涂膜的膜厚随时间的减少来确定抛光速率。为了这个测试，使用了PVC盘。使用对于涂料组合物合适的底漆/粘结层预涂覆PVC盘。使用薄膜涂布器将涂料组合物作为径向条施涂在圆盘上。通过激光表面轮廓仪测量干涂膜的厚度。将PVC盘安装在轴上，并在海水流过的容器中旋转。使用经过滤并调温至25℃±2℃的天然海水。定期取出PVC盘

以测量膜厚度。在测量膜厚度之前，冲洗盘并在室温下干燥过夜。

[0321] 化学品

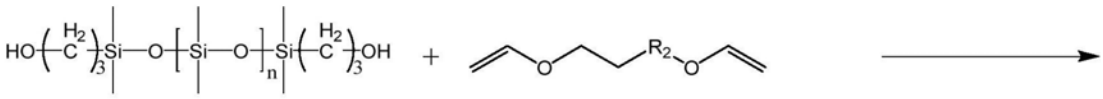
[0322] α，ω-甲醇硅氧烷，例如Tegomer H-Si 2115(n＝10)或Tegomer H-Si 2315(n＝30)，赢创(Evonik)。

[0323] 三(乙二醇)二乙烯基醚(CAS:765-12-8)，1,4-丁二醇二乙烯基醚(CAS:3891-33-6)，二甲氧基四氢呋喃(CAS:696-59-3)，例如西格玛-奥德里奇(Sigma-Aldrich)

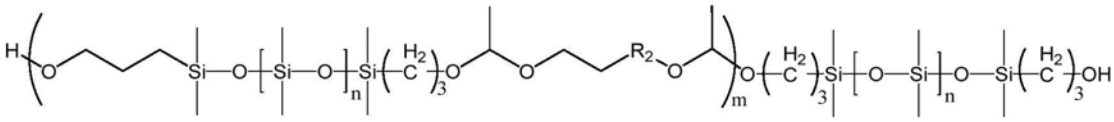
[0324] 3-异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷(3-isocyanatpropyl trimethoxysilane)，例如瓦克(Wacker)

[0325] 二月桂酸二丁基锡，例如西格玛-奥德里奇(Sigma-Aldrich)。

[0326] 实施例1-2:通过甲醇封端的聚二甲基硅氧烷和二乙烯基醚单体的加成聚合的缩醛-硅氧烷粘合剂



[0327]



$R_2=(-C_2H_4-)$ 或 $(-OC_2H_4-)_2$

[0328] 表1

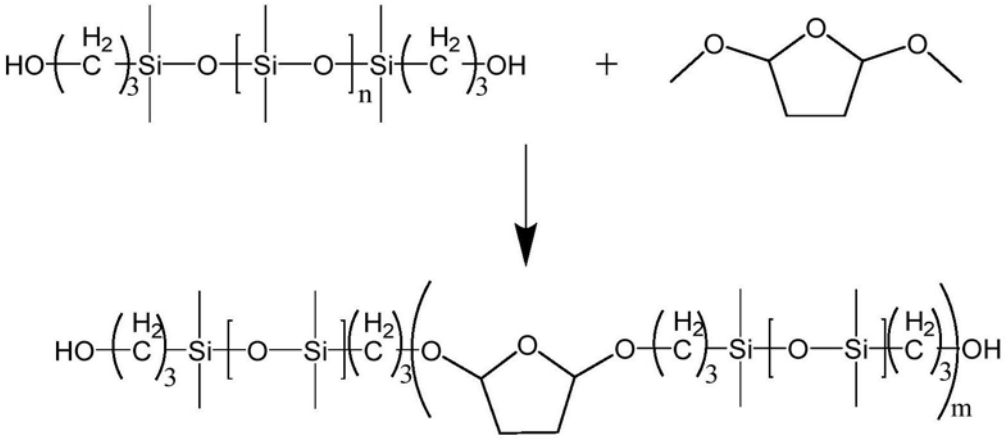
[0329]

	实施例1	实施例2
PDMS甲醇封端的[g](n＝50)	100	100
三(乙二醇)二乙烯基醚[g]	5.4	
1,4-丁二醇二乙烯基醚[g]		3.8
对甲苯磺酸酐[mg]	4.4	4.4
二甲苯[g]	45.2	44.5
三乙胺[mg]	2.7	2.7
反应时间,[min]	40	40
固体含量(w/w)[%]	67	68
Mn(GPC),[g/mol]	46100	46500
Mw(GPC),[g/mol]	110200	89400

[0330] 聚合过程:将甲醇封端的PDMS(n＝50)和有机二乙烯基醚单体(三(乙二醇)二乙烯基醚或1,4-丁二醇二乙烯基醚)溶于二甲苯中并在N_2(g)气氛下加热至60℃。加入催化量的来自5％(w/w)原液的对甲苯磺酸酐，并升温至80℃。使反应进行40分钟，然后通过加入中和量的三甲胺终止反应，并使反应混合物冷却至室温。起始的甲醇封端的PDMS(n＝50)的GPC分析显示Mn为3620g/mol，Mw为6020g/mol。实施例1-2获得的显著更高的分子量(GPC:Mn/Mw，表1)表明聚合对于两种粘合剂都是成功的。

[0331] 实施例3-5:通过甲醇封端的聚二甲基硅氧烷和2,5-二甲氧基四氢呋喃单体的酯

交换聚合的甲醇-硅氧烷粘合剂

[0332] 

[0333] 表2

[0334]

	实施例3	实施例4	实施例5
PDMS甲醇封端的(g)n＝10	50.11		
PDMS甲醇封端的(g)n＝30		50.12	
PDMS甲醇封端的(g)n＝50			50.51
摩尔比PDMS:呋喃	1:1	1:1	1:1
2,5二甲氧基四氢呋喃(g)	7.886	3.121	1.772
对甲苯磺酸(g)	0.018	0.019	0.017
总聚合时间	7小时15分钟	6小时	2小时30分钟
真空时间	2小时30分钟	3小时10分钟	1小时30分钟
GPC分析:			
Mn(PDMS甲醇),[g/mol]	870	2300	3620
Mw(PDMS甲醇),[g/mol]	1180	3330	6020
Mn(产品),[g/mol]	3600	8400	9000
Mw(产品),[g/mol]	7100	16600	19500

[0335] 聚合过程:在搅拌下,将甲醇封端的PDMS和2,5二甲氧基四氢呋喃与催化剂(对甲苯磺酸)一起装入三颈烧瓶中。将反应混合物缓慢加热至100℃。缓慢的氮气汽提促进了甲醇的沸腾。施加10毫巴的真空以完成反应。实施例3-5粘合剂被收集并通过GPC分析。与起始的甲醇封端的PDMS单体(表2)相比,分子量的显著增加证实聚合对所有三种粘合剂都是成功的。

[0336] 实施例6:人造海水中的吸水率和膜损失

[0337] 使用基于异氰酸酯的交联剂,3-异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷,和二月桂酸二丁基锡催化剂在二甲苯中固化来自实施例1-5的聚(缩醛-硅氧烷)粘合剂的透明涂膜。使用具有0.1%(w/w)催化剂和30%(w/w)二甲苯,1:1.5(OH:NCO)的末端羟基(粘合剂)与异氰酸酯(交联剂)的比形成涂膜。使用具有300μm间隙的薄膜涂膜器将薄膜涂覆在玻璃测试面板上。研究30天内人造海水中的吸水率和膜损失。通过用乙基硅酸酯交联剂3%(w/w)(TES 40WN,Wacker),使用30%(w/w)二甲苯中的1%(w/w)二月桂酸二丁基锡催化剂固化硅烷醇封端的PDMS 66%(w/w)(DMS-S33,Gelest)制备非抛光参照物(“PDMS参照物”)。选择非抛光PDMS参

照物是因为其与经典商业污垢释放涂料中使用的粘合剂体系类似。

[0338] 表3

[0339]

膜粘合剂	30 天后的吸水率 [% (w/w)]	30 天后的膜损失 [% (w/w)]
PDMS 参照物	0.5 ± 0.2	0.7 ± 0.3
实施例 1	2.3 ± 0.3	4.2 ± 0.4
实施例 2	0.5 ± 0.1	1.6 ± 0.2
实施例 3	0.8 ± 0.1	1.9 ± 0.2
实施例 4	1.2 ± 0.3	2.9 ± 0.4
实施例 5	1.0 ± 0.2	2.1 ± 0.1

[0340] 结果表明，与非抛光的PDMS参照物相比，本发明的所有涂层(实施例1-5)在30天后具有更高的膜损失。值得注意的是，在粘合剂主链中包含亲水性PEG单元的实施例2具有最高的吸水率和膜损失。

[0341] 实施例7：涂料组合物

[0342] 通过混合表4中所示的组分来制备四种不同的涂料组合物。第一组合物“FRC参照物”表示典型的污垢释放涂料组合物。涂料1-2是类似的组合物，其中硅烷醇封端的聚二甲基硅氧烷粘合剂(非水解)已被实施例1-2的聚(缩醛-硅氧烷)取代。涂料3对应于添加了吡硫酮铜杀生物剂的涂料2的变体。

[0343] 表4

[0344]

	FRC 参照物	涂料 1	涂料 2	涂料 3
部分(i)	[g]	[g]	[g]	[g]
聚二甲基硅氧烷,硅烷醇封端的(1)	55.2			
实施例 1,聚(缩醛-硅氧烷)		58.2		
实施例 2,聚(缩醛-硅氧烷)			58.2	55.3
吡硫酮铜				3.9
疏水性二氧化硅(2)	0.8	1.0	1.0	1.0
拜耳乐红(Bayferrox Red)130M	3.0	3.2	3.2	3.0
甲苯基聚硅氧烷油	8.0	8.0	8.0	7.6
醚改性的聚硅氧烷油	3.5	3.5	3.5	3.3
二甲苯	19.5	16.1	16.1	15.9
总的部分(i)	90.0	90.0	90.0	90.0
部分(ii)				
硅酸乙酯(3)	3.8			
3-异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷		0.8	0.8	0.7
二月桂酸二丁基锡	0.2	0.2	0.2	0.2
二甲苯	2.1	5.1	5.1	5.2
2,4-乙酰基丙酮	3.9	3.9	3.9	3.9
总的部分(ii)	10.0	10.0	10.0	10.0
总的部分(i)和(ii)	100.0	100.0	100.0	100.0

[0345] (1)DMS-S33(Gelest)

[0346] (2)Aerosil R972(Evonik)™

[0347] (3) Wacker®TES 40WN

[0348] 实施例8:抛光

[0349] 将表4中的前三种涂料组合物(FRC参照物,涂料1-2)以径向条纹使用300μm间隙的涂膜器涂覆在PVC盘上。在特定的条件下,使用无气喷涂,已将PVC圆盘预涂上一层佐敦防护通用ES底漆(Jotun Safeguard Universal ES primer)和一层佐敦SeaLion连接层。在测试开始之前,使测试条在环境条件下固化至少24小时。在表5中给出了三种组合物的抛光。每个读数代表三条平行条纹的平均值。

[0350] 表5

[0351]

自浸渍后第几周	0	4	8	16	24
	抛光(μm)				
FRC 参照物	0	5.5 ± 0.3	6.8 ± 0.5	7.1 ± 1.1	7.3 ± 0.2
涂料 1	0	5.3 ± 0.4	10.2 ± 1.4	19.0 ± 0.3	35.7 ± 0.3
涂料 2	0	5.9 ± 0.6	7.2 ± 0.4	13.0 ± 0.5	24.5 ± 0.5

[0352] 结果表明,本发明的涂层1-2经历随时间的连续的表面抛光和膜厚度减小。FRC参照物有一个很小的初始膜厚度损失之后,它稳定,没有任何连续抛光的迹象。值得注意的

是,在主链中包含PEG的涂料1以比没有PEG的涂料2更高的速率进行抛光。

[0353] 实施例9:防污测试

[0354] 实施例7的涂料组合物(涂料1-3和FRC参照物)使用具有300μm间隙的涂膜器涂覆在PVC海洋测试板上。在特定的条件下,使用无气喷涂,已将板预涂上一层佐敦防护通用ES底漆(Jotun Safeguard Universal ES primer)和一层佐敦SeaLion连接层。仅用'ES底漆涂覆的板用作阴性对照。

[0355] 防污测试(1)

[0356] 测试地点:挪威,桑讷菲尤尔(Sandefjord)

[0357] 尺寸为20×40厘米的板用于筏上的静态测试,筏被连接在框架上,并垂直悬挂在水面以下0.5-1.5米处。根据四种生态衍生的污垢类别评估污垢覆盖度:粘液(微污垢)、杂草、软体动物和硬体动物。十八个星期后,通过目视检查分析板的污垢覆盖度和涂层完整性。结果显示在下表中

[0358]

桑讷菲尤尔 18周	粘液污垢(%)	杂草污垢(%)	软体动物污垢(%)	硬体动物污垢(%)	总污垢(%)	涂层完整性
FRC参照物	40	0	10	0	50	良好
涂料1	10	0	0	0	10	良好
涂料2	15	0	5	0	20	良好
涂料3	5	0	0	0	5	良好
底漆	60	0	25	10	95	良好

[0359] 该表显示,在静态浸渍18周之后,本发明的涂料(涂料1-3)显示比FRC参照物更好的抗污染性。结果表明,在主链中含有PEG的缩醛-硅氧烷涂料和包含杀生物剂的涂料(分别为涂料1和3)显示出特别优异的抗污染性。

[0360] 防污测试(2)

[0361] 测试地点:佛罗里达州,Batelle(美国)

[0362] 将尺寸为7.5×17cm的板用于动态转子测试,方法是将涂覆的板连接到完全浸没并以7节(3.6m/s)的速率通过水旋转的旋转鼓上。根据四种生态衍生的污垢类别评估污垢覆盖度:粘液(微生物污垢)、杂草、软体动物和硬体动物。在13周后通过目视检查分析板的结垢覆盖度和涂层完整性。结果显示在下表中;

[0363]

Batelle 13周	粘液污垢(%)	杂草污垢(%)	软体动物污垢(%)	硬体动物污垢(%)	总污垢(%)	涂层完整性
FRC参照物	60	20	0	0	80	良好
涂料2	10	20	0	0	30	良好
涂料3	5	5	0	0	10	良好
底漆	0	100	0	0	0	良好

[0364] 该表显示,在动态测试13周后,本发明的涂料(涂料2-3)显示比FRC参照物更好的抗污染性。结果表明含有杀生物剂的缩醛-硅氧烷涂料(涂料3)具有特别优异的抗污染性。