



(12) 发明专利申请

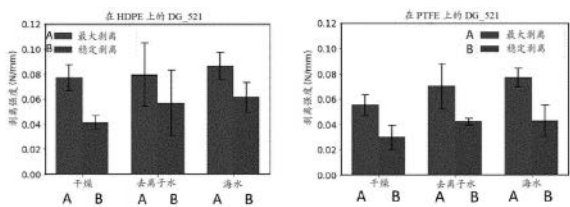
(10) 申请公布号 CN 118475662 A

(43) 申请公布日 2024. 08. 09

(21) 申请号 202280077825.6  
(22) 申请日 2022.11.23  
(30) 优先权数据  
63/283191 2021.11.24 US  
(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2024.05.23  
(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/CA2022/051722 2022.11.23  
(87) PCT国际申请的公布数据  
W02023/092225 EN 2023.06.01  
(71) 申请人 不列颠哥伦比亚大学  
地址 加拿大不列颠哥伦比亚省  
(72) 发明人 D·J·吉尔莫 T·托姆科维奇  
S·G·哈齐基里亚科斯  
L·L·谢弗  
(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001  
专利代理师 初明明 彭昶  
(51) Int.Cl.  
C09J 7/30 (2006.01)  
C08J 7/043 (2006.01)  
C09J 7/24 (2006.01)  
C09J 201/02 (2006.01)  
C09D 5/16 (2006.01)  
权利要求书3页 说明书16页 附图5页

(54) 发明名称  
超疏水涂层、组合物和方法

(57) 摘要  
公开了一种包括与水性环境接触的疏水涂层的复合结构。所述涂层包含第一层和第二层,所述第一层包含厚度为1至500微米的胺官能化聚合物层,所述第二层包含含氟聚合物、聚烯烃或其组合;以及制造和修复所述复合结构的方法。能够作为涂料施加到表面的复合粘合剂。这些超疏水表面可作为海洋工程中的防污表面以及作为静态应用中的密封剂和衬垫用于各种减阻应用。



1. 一种复合结构,其包括基材和设置在所述基材的表面上的涂层,其中所述涂层包含含有胺官能化聚合物的层和含有含氟聚合物、聚(烯烃)或其组合的层,所述胺官能化聚合物具有约 $1\mu\text{m}$ 至约 $500\mu\text{m}$ 的均匀厚度;并且其中疏水涂层与水性环境/介质接触。
2. 如权利要求1所述的复合结构,其中所述涂层是疏水涂层。
3. 如权利要求1或2所述的复合结构,其中包含含氟聚合物、聚(烯烃)的所述层是疏水的。
4. 如权利要求2至3中任一项所述的复合结构,其中将所述疏水涂层浸渍在所述水性环境/介质中。
5. 如权利要求1至4中任一项所述的复合结构,其中将所述复合结构浸没在所述水性环境/介质中。
6. 如权利要求1至5中任一项所述的复合结构,其中所述基材包含第二粘合剂,任选地其中所述第二粘合剂包含聚氨酯涂料。
7. 如权利要求1至6中任一项所述的复合结构,其中所述均匀厚度为至少约 $10\mu\text{m}$ 、至少约 $20\mu\text{m}$ 、至少约 $30\mu\text{m}$ 、至少约 $40\mu\text{m}$ 、至少约 $50\mu\text{m}$ 、至少约 $60\mu\text{m}$ 、至少约 $70\mu\text{m}$ 、至少约 $80\mu\text{m}$ 、至少约 $90\mu\text{m}$ 或至少约 $100\mu\text{m}$ 。
8. 如权利要求1至7中任一项所述的复合结构,其中所述均匀厚度小于约 $500\mu\text{m}$ 、小于约 $450\mu\text{m}$ 、小于约 $400\mu\text{m}$ 、小于约 $350\mu\text{m}$ 、小于约 $300\mu\text{m}$ 或小于约 $250\mu\text{m}$ 。
9. 如权利要求8所述的复合结构,其中所述均匀厚度为至少 $200\mu\text{m}$ 。
10. 如权利要求1至9中任一项所述的复合结构,其中所述均匀厚度为约 $10\mu\text{m}$ 至 $400\mu\text{m}$ 、约 $25\mu\text{m}$ 至约 $300\mu\text{m}$ 、约 $50\mu\text{m}$ 至 $250\mu\text{m}$ 或约 $75\mu\text{m}$ 至 $125\mu\text{m}$ 。
11. 如权利要求1至10中任一项所述的复合结构,其中粘合剂层是膜厚度为 $100\mu\text{m}$ 至 $400\mu\text{m}$ 的膜。
12. 如权利要求11所述的复合结构,其中所述粘合剂层是膜厚度为 $75\mu\text{m}$ 至 $125\mu\text{m}$ 的膜。
13. 如权利要求1至12中任一项所述的复合结构,其中疏水层是膜厚度为 $1\mu\text{m}$ 至 $500\mu\text{m}$ 的膜。
14. 如权利要求13所述的复合结构,其中所述疏水层是膜厚度为 $75\mu\text{m}$ 至 $125\mu\text{m}$ 的膜。
15. 如权利要求1至14中任一项所述的复合结构,其中所述疏水层是膜厚度大于 $400\mu\text{m}$ 的膜。
16. 如权利要求1至15中任一项所述的复合结构,其中所述均匀厚度为 $100\mu\text{m}$ 至 $400\mu\text{m}$ 。
17. 如权利要求16所述的复合结构,其中所述均匀厚度为 $75\mu\text{m}$ 至 $125\mu\text{m}$ 。
18. 如权利要求1至17中任一项所述的复合结构,其中所述均匀厚度为 $1\mu\text{m}$ 至 $500\mu\text{m}$ 。
19. 如权利要求18所述的复合结构,其中所述均匀厚度为 $75\mu\text{m}$ 至 $125\mu\text{m}$ 。
20. 如权利要求1至19中任一项所述的复合结构,其中所述均匀厚度大于 $400\mu\text{m}$ 。
21. 如权利要求1至20中任一项所述的复合结构,其中所述含氟聚合物选自自由以下组成的组:聚四氟乙烯(PTFE)、聚氟乙烯(PVF)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚三氟氯乙烯(PCTFE)、全氟烷氧基聚合物(PFA)、氟化乙烯-丙烯(FEP)和相关的全氟弹性体。
22. 如权利要求21所述的复合结构,其中所述PTFE是多孔的。
23. 如权利要求21所述的复合结构,其中所述PTFE是未烧结的膜。

24. 如权利要求21所述的复合结构,其中所述PTFE是热退火的烧结膜。
25. 如权利要求1至24中任一项所述的复合结构,其中所述聚(烯烃)选自由以下组成的组:聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)、聚丁二烯(PBD)、聚苯乙烯(PS)、聚氯乙烯(PVC)及其组合。
26. 如权利要求1至25中任一项所述的复合结构,其中所述疏水涂层是超疏水的。
27. 如权利要求1至26中任一项所述的复合结构,其中所述基材是离型膜。
28. 如权利要求1至27中任一项所述的复合结构,其中所述基材是小船、轮船、潜水艇或个人船只的船体。
29. 如权利要求1至28中任一项所述的复合结构,其中所述粘合剂层是长度至少为50mm的膜。
30. 如权利要求1至29中任一项所述的复合结构,其中所述疏水层是长度至少为50mm的膜。
31. 如权利要求1至30中任一项所述的复合结构,其中所述粘合剂层具有均质的组成。
32. 如权利要求1至31中任一项所述的复合结构,其中所述疏水层具有均质的组成。
33. 如权利要求1至32中任一项所述的复合结构,其中所述基材是柔性的。
34. 如权利要求1至33中任一项所述的复合结构,其中所述基材是刚性的。
35. 如权利要求1至34中任一项所述的复合结构,其中所述基材是离型膜。
36. 如权利要求35所述的复合结构,其中所述离型膜是聚二甲基硅氧烷(PDMS)、PDMS/硅酮、硅酮、乙烯基粘合剂或其组合。
37. 如权利要求1至36中任一项所述的复合结构,其中所述基材包括第二涂层,任选地其中所述第二涂层包含第二粘合剂、涂料底漆或保护所述船体的涂层。
38. 如权利要求37所述的复合结构,其中所述第二粘合剂选自由以下组成的组:聚氨酯、丙烯酸、氰基丙烯酸酯和环氧树脂。
39. 如权利要求37所述的复合结构,其中保护所述船体的所述涂层是耐刮擦层,或用于耐腐蚀和防污的屏障涂层。
40. 一种制品,其包括如权利要求1至39中任一项所述的复合结构。
41. 如权利要求40所述的制品,其中所述制品与水性环境接触或浸渍在所述水性环境中。
42. 如权利要求41所述的制品,其中所述制品是小船、轮船、潜水艇、个人船只、浮标、船坞或钻机。
43. 一种制造复合结构的方法,其包括:
  - a. 将胺官能化聚合物层施加到含氟聚合物和/或聚(烯烃)以形成涂层;以及
  - b. 将所述涂层施加到基材的表面以形成复合材料。
44. 一种制造复合结构的方法,其包括:
  - a. 将胺官能化聚合物层施加到基材的表面;以及
  - b. 将含氟聚合物或聚(烯烃)施加到所述胺官能化聚合物层。
45. 一种制造复合结构的方法,其包括将胺官能化聚合物和含氟聚合物和/或聚(烯烃)的组合施加到基材的表面。
46. 一种修复复合结构的方法,其包括
  - a. 提供或已经提供如权利要求1至39中任一项所述的复合结构,其中所述复合结构具

有缺陷;以及

b.施加压力以修复所述缺陷。

47.如权利要求43至46中任一项所述的方法,其包括将PTFE作为溶液或作为干喷雾颗粒进行喷涂。

48.一种制造复合结构的方法,其包括:

c.将胺官能化聚合物层施加到基材的表面;以及

d.将涂料涂层施加到所述胺官能化聚合物层。

49.如权利要求48所述的方法,其中所述涂料涂层是防污涂料涂层。

50.如权利要求48或49所述的方法,其中所述涂料涂层包含疏水添加剂。

51.如权利要求48或49所述的方法,其中所述涂料涂层包含PTFE。

52.一种制造复合结构的方法,其包括:

a.将胺官能化聚合物层施加到基材的表面;

b.将胺官能化聚合物层施加到含氟聚合物、聚(烯烃)或其组合,以形成涂层;以及

b.接合所述胺官能化聚合物层以形成复合材料。

53.如权利要求43至46中任一项所述的方法,其中所述方法按照所述步骤叙述的顺序进行。

## 超疏水涂层、组合物和方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2021年11月24日提交的名称为“SUPERHYDROPHOBIC COATINGS, COMPOSITIONS AND METHODS”的美国临时专利申请号63/283,191的优先权和权益,该美国临时专利申请出于所有目的以全文引用的方式并入本文中。

### 技术领域

[0003] 本公开涉及具有固定到(例如粘结到)防水粘合剂的超疏水涂层的多层复合结构、包含所述多层复合结构的制品、制造所述多层复合结构的方法以及使用所述多层复合结构的方法。

### 背景技术

[0004] 用于粘合剂的常见聚合物基序(motif)是环氧树脂、丙烯酸类聚合物和聚氨酯。与干燥环境相比,这些常规粘合剂在水性环境中的粘结效果和强度明显较低。特别具有挑战性的环境是浸渍在溶液中,特别是那些具有非中性pH或高离子含量的溶液(例如,盐水和具有其他具有高浓度离子的液体)。通常在水性环境中,特别是在盐水中,由于在水和所存在其他离子的情况下表面与粘合剂之间增加的相互作用,粘合剂材料与基材的表面附接或粘结更加复杂。

[0005] 水下粘合剂技术的大多数实例都是基于所谓的贻贝仿生粘合剂开发的。这些通常基于具有邻苯二酚和苯乙烯基序的組合的聚合物。参见例如美国专利号US11,046,873B2。在这些系统中,已经确定,为了在干燥或潮湿环境中实现最佳粘合,需要改变聚合物结构。然而,这些粘合剂的共同特征是它们是固化的且不可逆的。当发生粘结破坏或脱层时,基材不能以与最初结合时相同的粘合强度重新接合。

[0006] 超疏水表面,或具有极低表面自由能的表面代表对于粘合剂来说是极具挑战性的基材,并且通常已知具有较差的机械性能,这限制了它们的广泛应用。参见例如Zhu等人Journal of Materials Chemistry 2011, 21 (39), 15793-15797; Chen等人Advanced Materials Interfaces 2016, 3 (6), 1500718.-2。这些涂层由于它们低的表面自由能,因此易受磨损和其他机械变形的影响,并且也难以粘结到基材。因此,虽然含氟聚合物如PTFE可用于产生具有极端疏水性或超疏水性的高度合意的表面,但由于低的溶解度,它们难以加工成涂层或润滑剂。参见例如Pradhan等人Polymer-Plastics Technology and Materials 2019, 58 (5), 498-518。此外,它们与其他表面的粘合性差,缺乏易于应用的合适粘合剂,以及缺乏对环境安全的合适粘合剂,已经阻碍了PTFE在许多技术上重要的应用中的广泛使用。参见例如Sheng等人Journal of Adhesion 2017, 93 (9), 716-733; Jin等人Macromol. Rapid Commun. 2014, 35 (18), 1551-1570。

[0007] 对能够涂覆表面并提供增强的防污和/或改进的润湿行为的材料存在显著且日益增长的需求。特别是生物污垢和生物膜是影响生态和人类健康、基础设施、碳排放和机器性能的高成本问题。例如,在海洋环境中,薄至50 $\mu$ m的生物膜可能使轮船的阻力增加20%以

上,从而导致严重的经济和环境后果。事实上,由于生物膜导致的燃料消耗增加,美国海军估计产生了7000万吨额外的CO<sub>2</sub>。据估计,海洋工业中的污垢每年可能产生超过64亿美元(US)的成本。

[0008] 因此,需要一种改进的粘合剂,其可与PTFE和其他含氟聚合物一起用于疏水和超疏水涂层中以减少阻力,在海洋工程中用作防污表面,以及在静态应用中用作密封剂和衬垫。还需要将这些类型的涂层粘附到大的和/或不规则的基材的新组合物和方法,并将其用于水性环境中,特别是海洋工程中。本公开解决了这些和其他未满足的需求。

## 发明内容

[0009] 在一个实施方案中,本文阐述了一种复合结构,其包括基材和设置在所述基材的表面上的疏水涂层,其中疏水涂层包含含有胺官能化聚合物的防水粘合剂层和含有含氟聚合物和/或聚(烯烃)的疏水层,所述胺官能化聚合物具有约1 $\mu$ m至约500 $\mu$ m的均匀厚度;优选地其中疏水涂层与水性环境/介质接触。

[0010] 在另一个实施方案中,本文阐述了一种复合结构,其包括基材和设置在所述基材的表面上的涂层,其中涂层包括含有胺官能化聚合物的层和含有含氟聚合物和/或聚(烯烃)的层,所述胺官能化聚合物具有约1 $\mu$ m至约500 $\mu$ m的均匀厚度;优选地其中疏水涂层与水性环境/介质接触。在一些实施方案中,具有均匀厚度的胺官能化聚合物是防水粘合剂。在一些实施方案中,胺官能化聚合物具有大于80 $\mu$ m的均匀厚度。在一些实施方案中,胺官能化聚合物具有至少80 $\mu$ m的均匀厚度。在一些实施方案中,胺官能化聚合物具有80 $\mu$ m至150 $\mu$ m的均匀厚度。在一些实施方案中,胺官能化聚合物具有至少150 $\mu$ m的均匀厚度。在一些实施方案中,胺官能化聚合物具有小于500 $\mu$ m的均匀厚度。在一些实施方案中,胺官能化聚合物具有小于400 $\mu$ m的均匀厚度。在一些实施方案中,胺官能化聚合物具有小于300 $\mu$ m的均匀厚度。在一些实施方案中,胺官能化聚合物具有小于200 $\mu$ m的均匀厚度。在一些实施方案中,涂层是疏水涂层。在一些实施方案中,包含含氟聚合物、聚(烯烃)的层是疏水的。

[0011] 在第三实施方案中,本文阐述了一种用于制造复合结构的方法,其包括:将胺官能化聚合物层施加到含氟聚合物和/或聚(烯烃)以形成涂层;以及将涂层施加到基材的表面以形成复合材料。在某些实施方案中,该方法包括将胺官能化聚合物层施加到含氟聚合物以形成涂层。在某些其他实施方案中,该方法包括将胺官能化聚合物层施加到聚(烯烃)以形成涂层。在这些实施方案中的一些实施方案中,聚(烯烃)选自由高密度聚乙烯(HDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)和聚丙烯(PP)组成的组。在一些实例中,聚(烯烃)是HDPE。在一些其他实例中,聚(烯烃)是LDPE。在一些实例中,聚(烯烃)是PP。

[0012] 在第四实施方案中,本文阐述了一种用于制造复合结构的方法,其包括:将胺官能化聚合物层施加到基材的表面;以及将含氟聚合物或聚(烯烃)施加到胺官能化聚合物层。在某些实施方案中,该方法包括将含氟聚合物施加到胺官能化聚合物层。在某些其他实施方案中,该方法包括将聚(烯烃)施加到胺官能化聚合物层。

[0013] 在第五实施方案中,本文阐述了一种用于制造复合结构的方法,其包括:将胺官能化聚合物层施加到基材的表面;以及将聚氨酯或环氧树脂基涂料施加到胺官能化聚合物层。在某些实施方案中,涂料可以包含增加疏水性的添加剂。在这些实施方案中的一些实施方案中,添加剂包括含氟聚合物添加剂。在一些实例中,含氟聚合物是PTFE颗粒。在这些实

例中的一些实例中,含氟聚合物是具有粒度P的PTFE颗粒,其中: $0.001\text{mm} \leq P \leq 0.1\text{mm}$ 。在这些实例中的一些实例中,含氟聚合物是粒度大于0.001mm的PTFE颗粒。在这些实例中的一些实例中,含氟聚合物是粒度大于0.1mm的PTFE颗粒。在这些实例中的一些实例中,含氟聚合物是粒度小于1mm的PTFE颗粒。

[0014] 在第六实施方案中,本文阐述了一种用于制造复合结构的方法,其包括:将胺官能化聚合物层施加到基材的表面;以及将含氟聚合物基气溶胶喷雾施加到胺官能化聚合物层。

[0015] 在第七实施方案中,本文阐述了一种用于修复复合结构的方法,其包括提供或已经提供本文公开的复合结构,其中该复合结构具有缺陷;以及施加压力以修复缺陷。

[0016] 在第八实施方案中,本文阐述了一种制造复合结构的方法,其包括:a.将胺官能化聚合物层施加到基材的表面;b.将胺官能化聚合物层施加到含氟聚合物和/或聚(烯烃)以形成涂层;以及b.接合胺官能化聚合物层以形成复合材料。

## 附图说明

[0017] 图1是剥离强度随外部条件变化的图。

[0018] 图2是搭接剪切强度随外部条件变化的图。

[0019] 图3是剥离强度随外部条件变化的图。

[0020] 图4是剥离强度随外部条件变化的图。

[0021] 图5是搭接剪切强度随外部条件变化的图。

[0022] 图6是剥离强度随外部条件变化的图。

[0023] 图7(a)是涂覆有胺官能化聚合物的钢板的图片。

[0024] 图7(b)是相继涂覆有胺官能化聚合物和防污涂料的钢板的图片。

[0025] 图7(c)是相继涂覆有胺官能化聚合物和聚氨酯涂料的钢板的图片。

[0026] 图8在左侧示出了喷涂在铝(Al)片上的胺官能化聚合物,且在右侧示出了喷涂在胺官能化聚合物涂层上作为面漆的DuPont特氟隆气溶胶。

## 具体实施方式

[0027] 本文提供了具有疏水涂层并且在一些实施方案中具有超疏水涂层的复合结构、包括此类复合结构的制品,以及制备和使用此类组合物的方法。在一些实施方案中,复合结构包括基材和设置在基材的表面上的涂层。在一些实例中,涂层是亲水的。在其他实例中,涂层是疏水的。在一些实施方案中,涂层包括含有胺官能化聚合物的粘合剂层和含有含氟聚合物或聚(烯烃)的疏水层。在一些实施方案中,基材可以是涂底漆的或未涂底漆的,并且可以是大的、不规则的和/或不平坦的。在其他实施方案中,基材可以是未改性的或用另一涂层预处理的。在其他实施方案中,基材可以是未改性的或用另一涂层预处理的,并且可以是大的、不规则的和/或不平坦的。在一些实施方案中,基材通过物理方法进行预处理。在一些实施方案中,物理方法包括但不限于喷砂(sand blasting/grit blasting)或砂磨(sand polishing/grit polished)。疏水涂层以及由此延伸的本文所述的复合结构和/或制品,表现出抗润湿、防污和自修复特性,并且可用于各种应用,包括但不限于减阻、作为海洋工程中的防污表面,以及作为静态应用中的密封剂和衬垫。疏水涂层以及由此延伸的本文所述

的复合结构和/或制品可用于防止水和冰润湿或粘附到材料的表面,并减少或防止腐蚀以及海洋生物污损。

[0028] 如本文所用,术语“疏水的”意指并包括水滴与其在空气中的接触角为至少 $90^{\circ}$ 的任何材料或表面,该接触角由ASTM D7334-08中所述的接触角测量仪测量。此外,如本文所用,术语“超疏水的”意指并包括水滴与其在空气中的接触角为至少 $150^{\circ}$ 的任何材料或表面,该接触角由ASTM D7334-08中所述的接触角测量仪测量。因此,“超疏水”材料也将被认为是“疏水的”;然而,在某些实施方案中,“疏水”材料可能不一定是“超疏水的”。在各种实施方案中,本发明的疏水涂层在空气中的接触角可为至少 $90^{\circ}$ 或约 $90^{\circ}$ 、至少 $100^{\circ}$ 或约 $100^{\circ}$ 、至少 $110^{\circ}$ 或约 $110^{\circ}$ 、或至少 $120^{\circ}$ 或约 $120^{\circ}$ 、至少 $130^{\circ}$ 或约 $130^{\circ}$ 、至少 $140^{\circ}$ 或约 $140^{\circ}$ 、至少 $150^{\circ}$ 或约 $150^{\circ}$ 、至少 $160^{\circ}$ 或约 $160^{\circ}$ 、或至少 $170^{\circ}$ 或约 $170^{\circ}$ 。在各种实施方案中,本发明的疏水涂层在空气中的接触角可为 $120^{\circ}$ 。在各种实施方案中,本发明的疏水涂层在空气中的接触角可为 $110-130^{\circ}$ 。

[0029] 如本文所用,“基材”是指柔性基材;刚性基材;以及由以下材料制成的基材或包含以下材料、由以下材料组成或基本上由以下材料组成的基材:聚(四氟)乙烯 (PTFE)、聚烯烃、金属(例如钢)、金属复合材料、碳纤维、可剥离膜、木材、玻璃纤维、复合材料、玻璃、橡胶、陶瓷、粘合剂膜、涂料、船体、潜水艇、离岸浮动结构、捕鱼/水产养殖设备、捕鱼/水产养殖装置、管道/管线、钻机、浮动浮标、储存容器、与水性环境接触的任何表面、空气/制冷系统和管道、水坝、桥梁和其他民用建筑。

[0030] 用于提供疏水涂层的合适的含氟聚合物包括例如聚四氟乙烯 (PTFE)、聚氟乙烯 (PVF)、聚偏二氟乙烯 (PVDF)、聚三氟氯乙烯 (PCTFE)、全氟烷氧基聚合物 (PFA)、氟化乙烯-丙烯 (FEP)、乙烯四氟乙烯 (ETFE) 和相关的全氟弹性体。在实施方案中,PTFE可以是多孔的、未烧结的膜或热退火的烧结膜。用于本发明的合适的聚(烯烃)包括聚丙烯 (PP)、聚乙烯 (PE)、聚丁二烯 (PBD)、聚苯乙烯 (PS)、聚氯乙烯 (PVC) 及其组合。在实施方案中,疏水涂层可以包含含氟聚合物和聚烯烃的组合。例如参见 (ACS Appl.Mater.Interfaces 2016,DOI: 10.1021/acsami.5b12165)。在一些实例中,PTFE是PTFE的衍生物。在某些实例中,含氟聚合物是PTFE。在某些其他实例中,含氟聚合物是PVF。在某些实例中,含氟聚合物是PVDF。在某些其他实例中,含氟聚合物是PCTFE。在某些实例中,含氟聚合物是PFA。在某些其他实例中,含氟聚合物是FEP。在某些实例中,含氟聚合物是ETFE。在某些其他实例中,含氟聚合物是PVF。多孔的、未烧结的和/或热退火的PTFE可以商购获得。例如,材料可购自Saint Gobain (<https://www.plastics.saint-gobain.com/>)。参见部件编号#128060WHT-FW和#SF00000540000C。

[0031] 在一些其他实施方案中,施加到粘合剂层(例如胺官能化聚合物层)的疏水/超疏水涂层是涂料或类似类型的涂层。在这些实施方案中的一些实施方案中,疏水/超疏水涂层是涂料,而不仅仅是含氟聚合物或聚烯烃膜。

[0032] 在一些实施方案中,本文阐述的是多层复合材料。在这些实施方案的一些实施方案中,多层复合材料的一层是包含钢的层。在这些实施方案中的一些实施方案中,下一相邻层是胺官能化聚合物。在这些实施方案中的一些实施方案中,与胺官能化聚合物相邻的是第三层,即涂料涂层。

[0033] 在一些实施方案中,本文阐述的是多层复合材料。在这些实施方案的一些实施方

案中,多层复合材料的一层是包含钢的层。在这些实施方案中的一些实施方案中,下一相邻层是胺官能化聚合物。在这些实施方案中的一些实施方案中,与胺官能化聚合物相邻的是第三层,即喷涂层。

[0034] 在一些实施方案中,本文阐述的是多层复合材料。在这些实施方案的一些实施方案中,多层复合材料的一层是包含钢的层。在这些实施方案中的一些实施方案中,下一相邻层是胺官能化聚合物。在这些实施方案中的一些实施方案中,与胺官能化聚合物相邻的是第三层,该第三层是由特氟隆气溶胶制成的层。

[0035] 在一些实施方案中,本文阐述的是多层复合材料。在这些实施方案的一些实施方案中,多层复合材料的一层是包含钢的层。在这些实施方案中的一些实施方案中,下一相邻层是胺官能化聚合物。在这些实施方案中的一些实施方案中,与胺官能化聚合物相邻的是第三层,该第三层是由PTFE(特氟隆)制成的层。

[0036] 在包括任何前述实施方案的一些实施方案中,PTFE作为添加剂包含在涂料涂层中。参见例如<https://www.international-marine.com/product/intersleek-1100sr>的涂料,其出于所有目的以全文引入的方式并入本文中。

[0037] 基材可以由本领域已知的任何材料形成,诸如塑料、玻璃、熔融石英、玻璃纤维、陶瓷、金属、木材、织物、碳纤维、织物和纺织品等。合适的基材的实例包括聚合物基材,诸如聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚碳酸酯(PC)、聚脲(PU)或其组合;玻璃基材;或金属基材,诸如钢(例如含0.15%至0.23%碳的低碳钢)或铝合金;或其组合。基材还可以包括混凝土。基材可以是被构造成有利于形成适用于特定应用的涂层的任何构造。在示例性实施方案中,基材可以是可剥离膜。在某些实施方案中,基材是钢。在某些其他实施方案中,基材是聚乙烯。在某些实施方案中,基材是混凝土。

[0038] 在某些实施方案中,疏水涂层(以及由此延伸的本文所述的复合结构和制品)表现出疏水和疏油特性。在某些实施方案中,疏水涂层(以及由此延伸的本文所述的复合结构和制品)表现出疏油特性。在某些实施方案中,疏水涂层(以及由此延伸的本文所述的复合结构和制品)表现出疏水特性。表面张力低于水(72mN/m)但高于油(20-30mN/m)的涂层可以吸引油(亲油)但排斥水,而表面张力较低(约20mN/m或更低)的涂层将排斥油(疏油)和水,并且可用于诸如在医疗和运输应用中的防污。因此,这些制品可以表现出各种期望的性能,例如自清洁、防污、抗污染和防结冰特性。在一些实施方案中,涂层可以赋予制品抗微生物性,赋予制品(例如,金属表面或包括木质或陶瓷表面的其他表面)防潮性,赋予制品(例如,表面、过滤器、膜或致动器)防污性。在包括任何前述实施方案的一些实施方案中,涂层可以赋予减少的摩擦和阻力。在包括任何前述实施方案的一些实施方案中,涂层可以提供密封(例如,密封阀)。在包括任何前述实施方案的一些实施方案中,制品可以是水陆两用船或个人船只(例如轮船、小船、潜水艇或水上摩托)或其他漂浮和/或潜水装置(例如浮标、船坞或钻机)、可植入装置(例如生物芯片、生物传感器或其他医疗装置)、电气装置(刚性和可拉伸的印刷电路板、电信设备等)、管道、建筑材料、服装或纺织品。

[0039] 在包括任何前述实施方案的一些实施方案中,氨基官能化聚合物在本文中可用作超疏水表面和另一表面之间的粘合剂层。

[0040] 在包括任何前述实施方案的一些实施方案中,氨基官能化聚合物在本文中可用于给另一基材的表面涂底漆,使得可将第三层施加到涂底漆的表面。

[0041] 在包括任何前述实施方案的一些实施方案中,氨基官能化聚合物在本文中可用于促进两个基材的粘附,其中一个基材是超疏水表面。在包括任何前述实施方案的一些实施方案中,这种粘附发生在水下。

[0042] 在包括任何前述实施方案的一些实施方案中,包括氨基官能化聚合物和超疏水表面的多层结构在本文中可以是自修复的。在包括任何前述实施方案的一些实施方案中,包括氨基官能化聚合物和超疏水表面的多层结构在本文中可以作为填隙材料。在包括任何前述实施方案的一些实施方案中,如果包括氨基官能化聚合物和超疏水表面的多层结构被损坏,则可以通过在多层结构上进行按压来修复多层结构。在一些实施方案中,使用人手施加的压力来完成按压。

[0043] 在包括任何前述实施方案的一些实施方案中,均匀厚度小于约500 $\mu\text{m}$ 、小于约450 $\mu\text{m}$ 、小于约400 $\mu\text{m}$ 、小于约350 $\mu\text{m}$ 、小于约300 $\mu\text{m}$ 或小于约250 $\mu\text{m}$ 。

[0044] 在包括任何前述实施方案的一些实施方案中,均匀厚度为至少200 $\mu\text{m}$ 。

[0045] 在包括任何前述实施方案的一些实施方案中,均匀厚度为约10 $\mu\text{m}$ 至400 $\mu\text{m}$ 、约25 $\mu\text{m}$ 至约300 $\mu\text{m}$ 、约50 $\mu\text{m}$ 至250 $\mu\text{m}$ 或约75 $\mu\text{m}$ 至125 $\mu\text{m}$ 。

[0046] 在包括任何前述实施方案的一些实施方案中,粘合剂层是膜厚度为100 $\mu\text{m}$ 至400 $\mu\text{m}$ 的膜。

[0047] 在包括任何前述实施方案的一些实施方案中,粘合剂层是膜厚度为75 $\mu\text{m}$ 至125 $\mu\text{m}$ 的膜。

[0048] 在包括任何前述实施方案的一些实施方案中,疏水层是膜厚度为1 $\mu\text{m}$ 至500 $\mu\text{m}$ 的膜。

[0049] 在包括任何前述实施方案的一些实施方案中,疏水层是膜厚度为75 $\mu\text{m}$ 至125 $\mu\text{m}$ 的膜。

[0050] 在包括任何前述实施方案的一些实施方案中,疏水层是膜厚度大于400 $\mu\text{m}$ 的膜。

[0051] 在包括任何前述实施方案的一些实施方案中,均匀厚度为100 $\mu\text{m}$ 至400 $\mu\text{m}$ 。

[0052] 在包括任何前述实施方案的一些实施方案中,均匀厚度为75 $\mu\text{m}$ 至125 $\mu\text{m}$ 。

[0053] 在包括任何前述实施方案的一些实施方案中,均匀厚度为1 $\mu\text{m}$ 至500 $\mu\text{m}$ 。

[0054] 在包括任何前述实施方案的一些实施方案中,均匀厚度为75 $\mu\text{m}$ 至125 $\mu\text{m}$ 。

[0055] 在包括任何前述实施方案的一些实施方案中,均匀厚度大于400 $\mu\text{m}$ 。

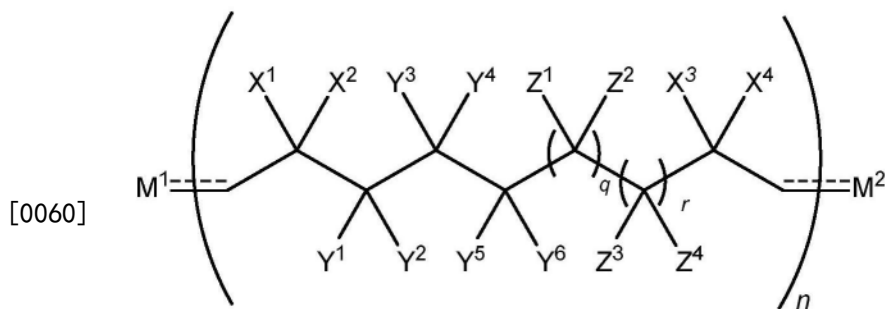
[0056] 用于本公开的合适的胺官能化聚合物包括在共同未决的国际专利申请号PCT/CA2018/050619、PCT/CA2019/050704和PCT/CA2018/050046中公开的那些,这些国际专利申请的公开内容以引用方式明确并入本文。

[0057] 用于本公开的合适的胺官能化聚合物包括美国专利申请公布号US20210214542A1中公开的那些胺官能化聚合物,该美国专利申请公布的公开内容以引用方式明确并入本文。

[0058] 用于本公开的合适的胺官能化聚合物包括但不限于在以下文献中公开的那些胺官能化聚合物:(a) Gilmour, D. J.; Tomkovic, T.; Kuanr, N.; Perry, M. R.; Gildenast, H.; Hatzikiriakos, S. G.; Schafer, L. L., Catalytic Amine Functionalization and Polymerization of Cyclic Alkenes Creates Adhesive and Self-Healing Materials. ACS Applied Polymer Materials 2021, 3, 2330-2335; (b) Kuanr, N.; Gilmour,

D.J.;Gildenast,H.;Perry,M.R.;Schafer,L.L.,Amine-Containing Monomers for Ring-Opening Metathesis Polymerization:Understanding Chelate Effects in Aryl-and Alkylamine-Functionalized Polyolefins.Macromolecules 2022;(c)Yavitt,B.M.;Tomkovic,T.;Gilmour,D.J.;Zhang,Z.;Kuanr,N.;van Ruymbeke,E.;Schafer,L.L.;和Hatzikiriakos,S.G.,Rheology and self-healing of amine functionalized polyolefins.Journal of Rheology,2022,66,1125-1137,其中每篇文献的公开内容以引用方式明确并入本文。

[0059] 简言之,在实施方案中,主题胺官能化聚合物可以包含式2的胺官能化化合物、由其组成或基本上由其组成:



(式 2);

[0061] 其中(---)表示任意的双键;

[0062] 其中M¹和M²独立地为-OH、取代或未取代的C<sub>1-15</sub>烷基、取代或未取代的芳环、取代或未取代的杂环或适用于开环易位聚合的官能端基;

[0063] 其中每个X¹、X²、X³和X⁴独立地为H或CH<sub>3</sub>;

[0064] 其中每个Y¹、Y²、Y³、Y⁴、Y⁵、Y⁶、Z¹、Z²、Z³和Z⁴独立地为H、取代或未取代的直链或环状烷基或烯基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂环、胺相容的保护基团、-C(=O)R'或-C(OR')R''并且其中Y¹、Y²、Y³、Y⁴、Y⁵、Y⁶、Z¹、Z²、Z³和Z⁴中的至少一个为-CR¹R²-NR³R⁴;

[0065] 其中R'、R''、R¹、R²、R³和R⁴中的每一个独立地为H、取代或未取代的直链或环状烷基或烯基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂环或胺相容的保护基团;

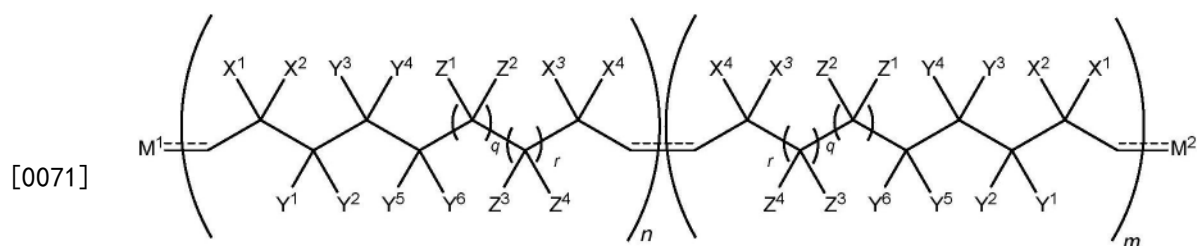
[0066] 其中r=0或1并且q=0或1,其中r+q=0、1或2;并且

[0067] 其中n是大于1且小于10,000,000,000的自然数。

[0068] 本公开的方面涉及嵌段共聚物,其包含:如上所述的胺官能化化合物;以及通过自由基或阴离子聚合形成的聚合物,其中胺官能化化合物的官能端基M¹和M²用作起始点。

[0069] 所制备的嵌段共聚物包含:如上所述的胺官能化化合物;以及至少一种附加聚合物。

[0070] 在实施方案中,主题胺官能化聚合物可以包含式3的胺官能化化合物、由其组成或基本上由其组成:



(式 3)

[0072] 其中(---)表示任选的双键；

[0073] 其中 $M^1$ 和 $M^2$ 独立地为-OH、取代或未取代的 $C_{1-15}$ 烷基、取代或未取代的芳环、取代或未取代的杂环或适用于开环易位聚合的官能端基；

[0074] 其中每个 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 和 $X^4$ 独立地为H或 $CH_3$ ；

[0075] 其中每个 $Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $Y^3$ 、 $Y^4$ 、 $Y^5$ 、 $Y^6$ 、 $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $Z^3$ 和 $Z^4$ 独立地为H、取代或未取代的直链或环状烷基或烯基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂环、胺相容的保护基团、 $-C(=O)R'$ 或 $-C(OR')R''$ 并且其中 $Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $Y^3$ 、 $Y^4$ 、 $Y^5$ 、 $Y^6$ 、 $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $Z^3$ 和 $Z^4$ 中的至少一个为 $-CR^1R^2-NR^3R^4$ ；

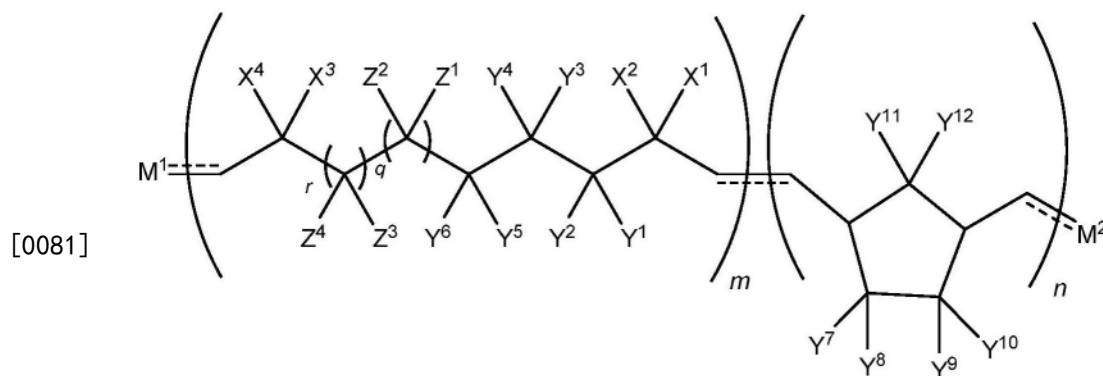
[0076] 其中 $R'$ 、 $R''$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 和 $R^4$ 中的每一个独立地为H、取代或未取代的直链或环状烷基或烯基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂环或胺相容的保护基团；

[0077] 其中 $r=0$ 或 $1$ 并且 $q=0$ 或 $1$ ，其中 $r+q=0$ 、 $1$ 或 $2$ ；

[0078] 其中 $n$ 和 $m$ 是自然数；并且

[0079] 其中单体以头对头的方式连接。

[0080] 在实施方案中，主题胺官能化聚合物可以包含式X的胺官能化化合物、由其组成或基本上由其组成：



(式 X)

[0082] 其中(---)表示任选的双键；

[0083] 其中 $M^1$ 和 $M^2$ 独立地为-OH、取代或未取代的 $C_{1-15}$ 烷基、取代或未取代的芳环、取代或未取代的杂环或适用于开环易位聚合的官能端基；

[0084] 其中每个 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 和 $X^4$ 独立地为H或 $CH_3$ ；

[0085] 其中每个 $Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $Y^3$ 、 $Y^4$ 、 $Y^5$ 、 $Y^6$ 、 $Y^7$ 、 $Y^8$ 、 $Y^9$ 、 $Y^{10}$ 、 $Y^{11}$ 、 $Y^{12}$ 、 $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $Z^3$ 和 $Z^4$ 独立地为H、取代或未取代的直链或环状烷基或烯基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂环、胺相容的保护基团、 $-C(=O)R'$ 或 $-C(OR')R''$ 并且其中 $Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $Y^3$ 、 $Y^4$ 、 $Y^5$ 、 $Y^6$ 、 $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $Z^3$ 和 $Z^4$ 中的至少一个为-

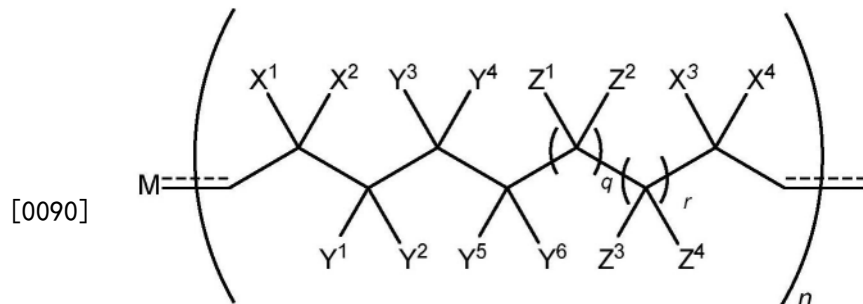
$\text{CR}^1\text{R}^2-\text{NR}^3\text{R}^4$ ;

[0086] 其中 $\text{R}'$ 、 $\text{R}''$ 、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 和 $\text{R}^4$ 中的每一个独立地为H、取代或未取代的直链或环状烷基或烯基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂环或胺相容的保护基团;

[0087] 其中 $r=0$ 或 $1$ 并且 $q=0$ 或 $1$ ,其中 $r+q=0$ 、 $1$ 或 $2$ ;

[0088] 其中 $n$ 和 $m$ 是自然数;

[0089] 在实施方案中,主题胺官能化聚合物可以包含式6的胺官能化化合物、由其组成或基本上由其组成:



(式 6)

[0091] 其中(---)表示任意的双键;

[0092] 其中每个 $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$ 、 $\text{X}^3$ 和 $\text{X}^4$ 独立地为H或 $\text{CH}_3$ ;

[0093] 其中每个 $\text{Y}^1$ 、 $\text{Y}^2$ 、 $\text{Y}^3$ 、 $\text{Y}^4$ 、 $\text{Y}^5$ 、 $\text{Y}^6$ 、 $\text{Z}^1$ 、 $\text{Z}^2$ 、 $\text{Z}^3$ 和 $\text{Z}^4$ 独立地为H、取代或未取代的直链或环状烷基或烯基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂环、胺相容的保护基团、 $-\text{C}(=\text{O})\text{R}'$ 或 $-\text{C}(\text{OR}')\text{R}''$ 并且其中 $\text{Y}^1$ 、 $\text{Y}^2$ 、 $\text{Y}^3$ 、 $\text{Y}^4$ 、 $\text{Y}^5$ 、 $\text{Y}^6$ 、 $\text{Z}^1$ 、 $\text{Z}^2$ 、 $\text{Z}^3$ 和 $\text{Z}^4$ 中的至少一个为 $-\text{CR}^1\text{R}^2-\text{NR}^3\text{R}^4$ ;

[0094] 其中 $\text{R}'$ 、 $\text{R}''$ 、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 和 $\text{R}^4$ 中的每一个独立地为H、取代或未取代的直链或环状烷基或烯基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂环或胺相容的保护基团;并且

[0095] 其中 $r=0$ 或 $1$ 并且 $q=0$ 或 $1$ ,其中 $r+q=0$ 、 $1$ 或 $2$ 。

[0096] 本公开的方面涉及包含如上所述的聚合物和聚合物刷(bristles/brushes)的刷形共聚物,其中 $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$ 、 $\text{X}^3$ 、 $\text{X}^4$ 、 $\text{Y}^1$ 、 $\text{Y}^2$ 、 $\text{Y}^3$ 、 $\text{Y}^4$ 、 $\text{Y}^5$ 、 $\text{Y}^6$ 、 $\text{Z}^1$ 、 $\text{Z}^2$ 、 $\text{Z}^3$ 、 $\text{Z}^4$ 、 $\text{R}'$ 、 $\text{R}''$ 、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 和 $\text{R}^4$ 中的至少一个用作聚合物刷的后续合成的起始点。

[0097] 在包括任何前述实施方案的某些实施方案中,式2的化合物包含 $\text{Y}^3$ 或 $\text{Y}^4$ 作为 $-\text{CR}^1\text{R}^2-\text{NR}^3\text{R}^4$ ;其中 $\text{R}^3$ 或 $\text{R}^4$ 各自独立地为取代或未取代的芳基。在一些实施方案中, $q$ 或 $r$ 是 $0$ 。在一些实施方案中, $q$ 是 $0$ 并且 $r$ 是 $1$ 。在一些其他实施方案中, $q$ 是 $1$ 并且 $r$ 是 $0$ 。

[0098] 在包括任何前述实施方案的某些实施方案中,式6的化合物包含 $\text{Y}^3$ 或 $\text{Y}^4$ 作为 $-\text{CR}^1\text{R}^2-\text{NR}^3\text{R}^4$ ;其中 $\text{R}^3$ 或 $\text{R}^4$ 各自独立地为取代或未取代的芳基。在一些实施方案中, $q$ 或 $r$ 是 $0$ 。在一些实施方案中, $q$ 是 $0$ 并且 $r$ 是 $1$ 。在一些其他实施方案中, $q$ 是 $1$ 并且 $r$ 是 $0$ 。

[0099] 在包括任何前述实施方案的某些实施方案中,式2的化合物包含 $\text{Y}^3$ 或 $\text{Y}^4$ 作为 $-\text{CR}^1\text{R}^2-\text{NR}^3\text{R}^4$ ;其中 $\text{R}^3$ 或 $\text{R}^4$ 各自独立地为取代或未取代的苯基。在一些实施方案中, $q$ 或 $r$ 是 $0$ 。在一些实施方案中, $q$ 是 $0$ 并且 $r$ 是 $1$ 。在一些其他实施方案中, $q$ 是 $1$ 并且 $r$ 是 $0$ 。

[0100] 在包括任何前述实施方案的某些实施方案中,式6的化合物包含 $\text{Y}^3$ 或 $\text{Y}^4$ 作为 $-\text{CR}^1\text{R}^2-\text{NR}^3\text{R}^4$ ;其中 $\text{R}^3$ 或 $\text{R}^4$ 各自独立地为取代或未取代的苄基。在一些实施方案中, $q$ 或 $r$ 是 $0$ 。在一些实施方案中, $q$ 是 $0$ 并且 $r$ 是 $1$ 。在一些其他实施方案中, $q$ 是 $1$ 并且 $r$ 是 $0$ 。

[0101] 在包括任何前述实施方案的某些实施方案中,式2的化合物包含 $Y^3$ 或 $Y^4$ 作为 $-CR^1R^2-NR^3R^4$ ;其中 $R^3$ 或 $R^4$ 为苯基。在一些实施方案中,q或r是0。在一些实施方案中,q是0并且r是1。在一些其他实施方案中,q是1并且r是0。

[0102] 在包括任何前述实施方案的某些实施方案中,式6的化合物包含 $Y^3$ 或 $Y^4$ 作为 $-CR^1R^2-NR^3R^4$ ;其中 $R^3$ 或 $R^4$ 是苄基。在一些实施方案中,q或r是0。在一些实施方案中,q是0并且r是1。在一些其他实施方案中,q是1并且r是0。

[0103] 在包括任何前述实施方案的某些实施方案中,式2的化合物包含 $Y^3$ 或 $Y^4$ 作为 $-CR^1R^2-NR^3R^4$ ;其中 $R^3$ 和 $R^4$ 都是苯基。在一些实施方案中,q或r是0。在一些实施方案中,q是0并且r是1。在一些其他实施方案中,q是1并且r是0。

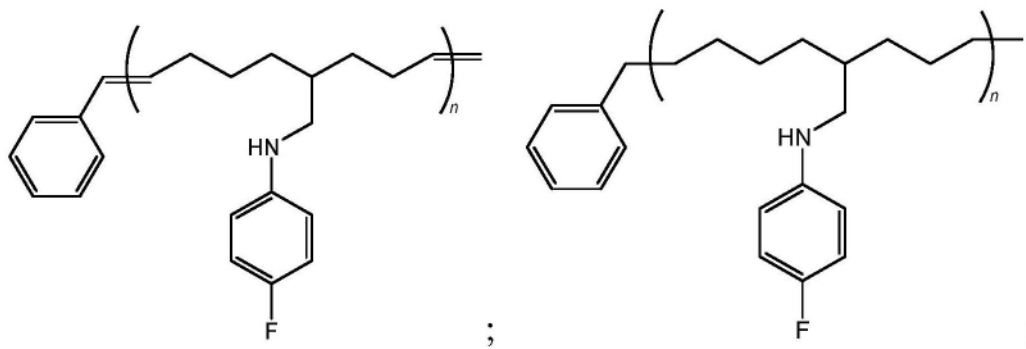
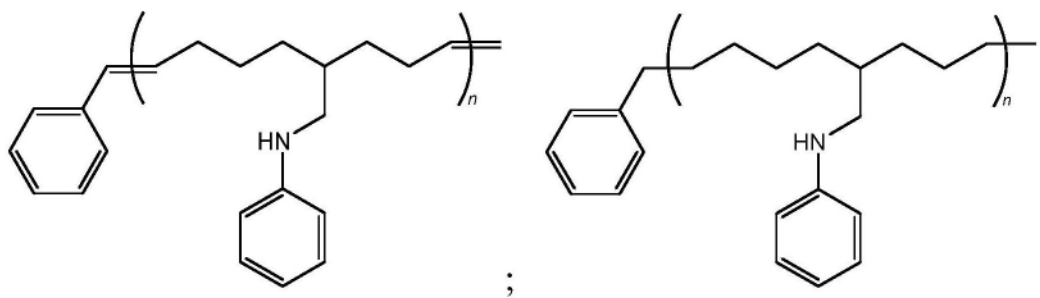
[0104] 在包括任何前述实施方案的某些实施方案中,式6的化合物包含 $Y^3$ 或 $Y^4$ 作为 $-CR^1R^2-NR^3R^4$ ;其中 $R^3$ 和 $R^4$ 都是苄基。在一些实施方案中,q或r是0。在一些实施方案中,q是0并且r是1。在一些其他实施方案中,q是1并且r是0。

[0105] 在一些实施方案中, $Y^3$ 或 $Y^4$ 是 $CH_2-NH-Ph$ 。在本文中,Ph是苯基。在一些其他实施方案中,q是1并且r是0。

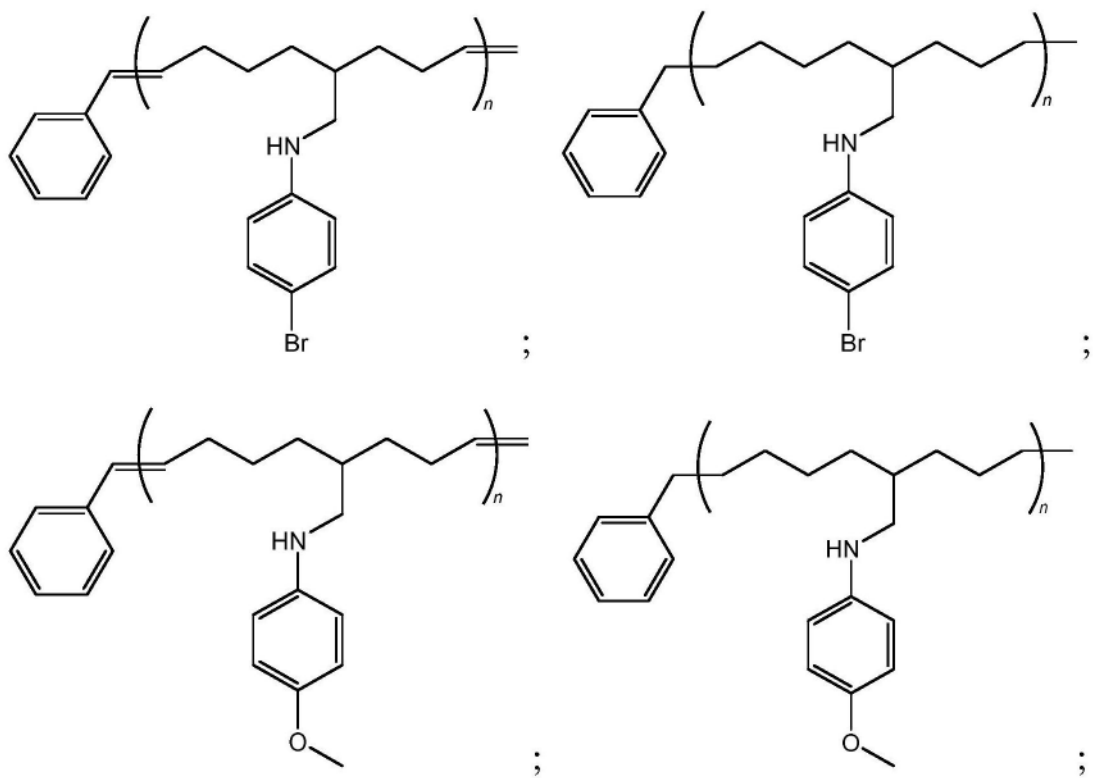
[0106] 在一些实施方案中, $Y^3$ 或 $Y^4$ 是 $CH_2-NH-Ph-F$ 。在本文中,Ph是苯基。在一些其他实施方案中,q是1并且r是0。

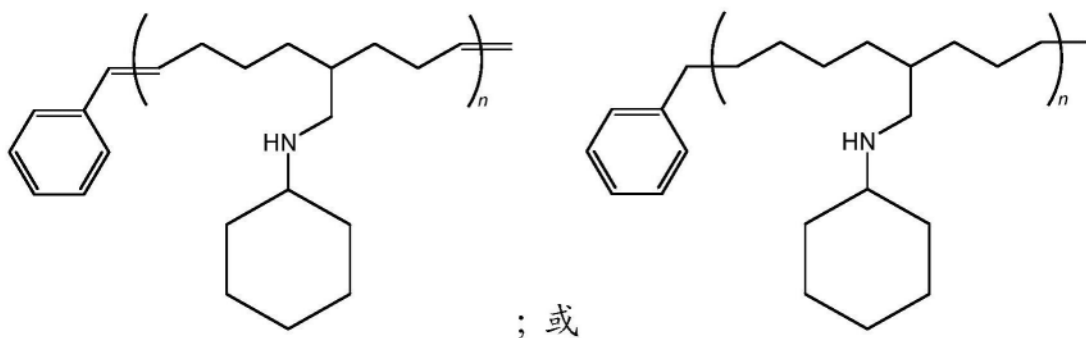
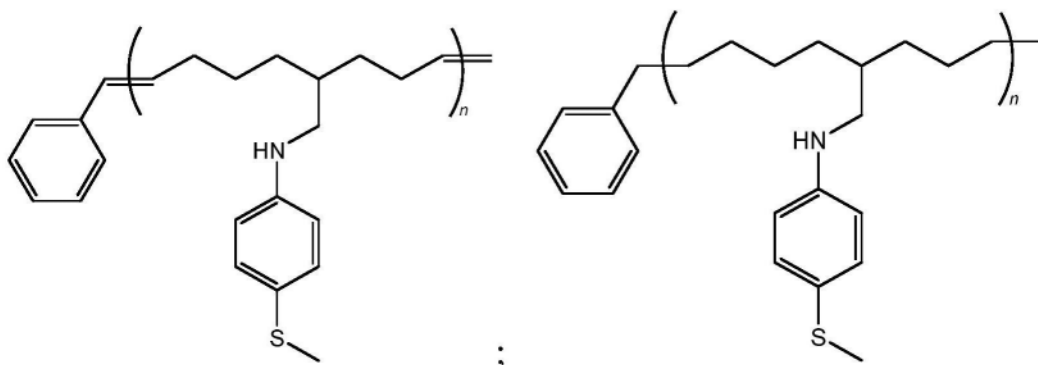
[0107] 在一些实施方案中, $Y^3$ 或 $Y^4$ 是 $CH_2-NH-Ph-OH_3$ 。在本文中,Ph是苯基。在一些其他实施方案中,q是1并且r是0。

[0108] 本公开的方面涉及胺官能化的聚亚烷基或聚链烷,其中聚亚烷基或聚链烷是或包括:



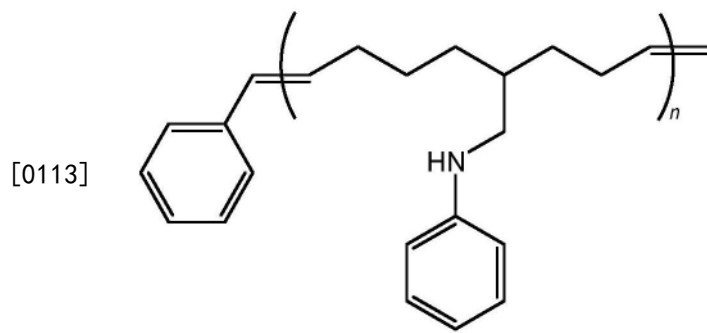
[0109]



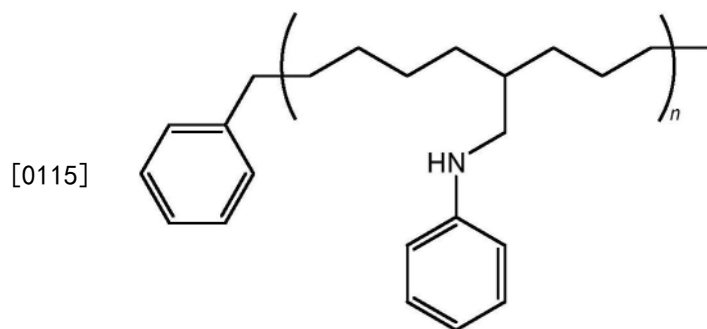


[0111] 其中n是大于1且小于500,000的自然数。在一些实施方案中,n小于100,000。

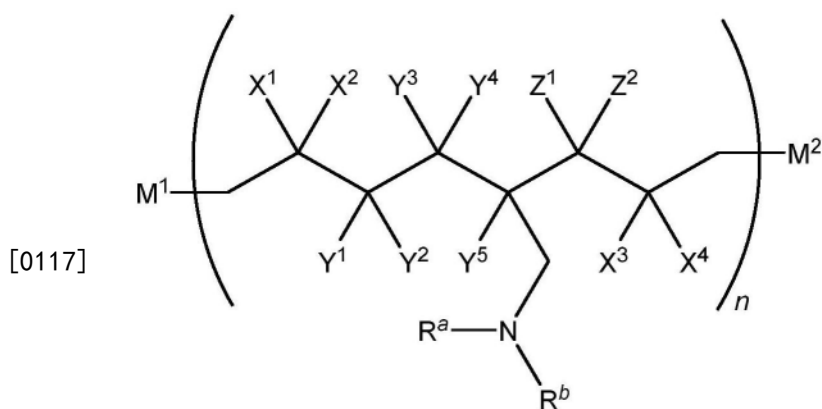
[0112] 在一些实施方案中,胺官能化的聚亚烷基或聚链烷是或包括:



[0114] 在一些实施方案中,胺官能化的聚亚烷基或聚链烷是或包括:



[0116] 本公开的方面涉及包含式5的不同胺官能化单体单元的混合物的共聚物:



(式 5);

[0118] 其中 $M^1$ 和 $M^2$ 各自选自-OH、取代或未取代的 $C_{1-15}$ 烷基、取代或未取代的芳环、取代或未取代的杂环或适用于开环易位聚合的官能端基;

[0119] 其中 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 和 $X^4$ 中的每一个独立地为H或 $CH_3$ ;

[0120] 其中 $Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $Y^3$ 、 $Y^4$ 、 $Y^5$ 、 $Z^1$ 和 $Z^2$ 中的每一个独立地为H、取代或未取代的直链或环状烷基或烯基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂环、胺相容的保护基团、-C(=O) $R'$ 或-C(OR') $R''$ ;

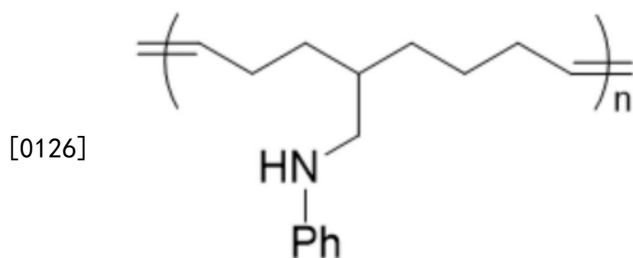
[0121] 其中 $R'$ 、 $R''$ 、 $R^a$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 和 $R^4$ 中的每一个独立地为H、取代或未取代的直链或环状烷基或烯基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂环或胺相容的保护基团;或者

[0122] 其中 $R'$ 或 $R''$ 是- $CR^1R^2$ - $NR^3R^4$ ,

[0123] 其中 $r=0$ 或 $1$ 并且 $q=0$ 或 $1$ ,其中 $r+q=0,1$ 或 $2$ ;并且

[0124] 其中 $n$ 是大于 $1$ 的自然数。在一些实施方案中, $n$ 小于 $100,000$ 。

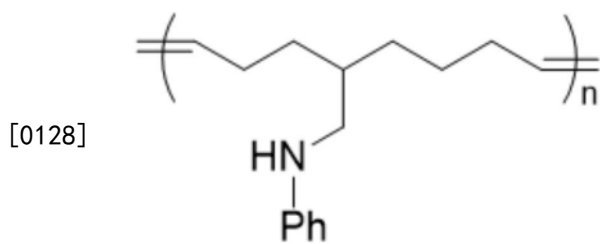
[0125] 在实施方案中,主题胺官能化聚合物可以包含以下的胺官能化化合物、由其组成或基本上由其组成:



其中下标 $n$ 是大于 $1$ 且小于 $100,000,000$ ,

000的整数。在一些实施方案中, $n$ 小于 $100,000$ 。

[0127] 在实施方案中,主题胺官能化聚合物可以包含胺官能化化合物、由其组成或基本上由其组成,该胺官能化化合物包括作为聚合物一部分的以下结构:



其中下标 $n$ 是大于 $1$ 且小于 $100,000,000,000$

的整数。在一些实施方案中,  $n$  小于 100,000。

[0129] F. 实施例

[0130] 聚合物合成

[0131] 根据公布的方法制备聚(氨基-环辛烯)(Gilmour, D. J. 等人, ACS Applied Polymer Materials 2021, 3(5), 2330-2335.)。简而言之, 聚(氨基-环辛烯)是通过胺官能化的环辛烯单体的开环易位聚合 (ROMP) 来制备的, 所述胺官能化的环辛烯单体又是通过环辛二烯与仲甲胺(例如 N-甲基苯胺)的氢氨基烷基化来制备的。根据公布的方案分离并纯化聚合物。通过将材料溶解在合适的载体溶剂(例如二氯甲烷)中来制备用于喷涂应用的聚合物溶液。

[0132] 聚合物表征

[0133] 通过聚合物的常规化学表征技术对聚合物进行分析, 包括 NMR 光谱法、IR 光谱法、凝胶渗透色谱法 (GPC)、差示扫描量热法 (DSC) 和热重分析 (TGA) 等。使用在 300 或 400 MHz 下操作的 Bruker Avance 仪器收集  $^1\text{H}$  NMR 光谱。在配备有 ATR 附件的 Perkin Elmer FTIR 上在室温下记录 IR 光谱, 用于对油和聚合物材料进行直接测量。使用三重检测凝胶渗透色谱法 (GPC) 获得聚合物  $M_n$ 、 $M_w$  和分散度 ( $\mathbf{D}$ )。使用配备有 Viscotek TGuard 保护柱 (CLM3008) 以及填充有在室温下调节的多孔聚(苯乙烯-共聚-二乙烯基苯)颗粒的 Viscotek T3000 (CLM3003) 和 T6000 (CLM3006) GPC 柱的 Malvern OMNISEC GPC 仪器, 在 HPLC 级 THF 中以 1.0 mL/min 的流速进行所有的 GPC 表征。该仪器配备有三重检测以获得来自差示粘度计、差示折光率以及直角和低角光散射检测器的信号响应。在 Netzsch DSC 214 Polyma 差示扫描量热仪上测量样品的热特性。Netzsch TG 209F1 **Libra**® 热重分析仪用于热重实验。

[0134] 粘附特性

[0135] 使用配备有张力夹具的动态机械分析仪 (DMA, RSA G2 TA Instruments) 进行剥离强度测量来对粘附性进行定量。通过喷涂将聚合物溶液施加在两个基材之间, 并且干燥后, 用手以最小压力使两个 PTFE 片接触。根据 DMA 仪器规格制备试样, 宽 6 mm 且长 17 mm。使用长度为 20 mm 的未经处理的拉片将未粘结的剥离臂夹到张力夹具上。在室温下以轴向模式施加 10 mm/min 的恒定剥离速率。测试重复十次。

[0136] 制备用于湿测试的样品并用 HDPE (BCT-195357 Exxon) 和 PTFE (08277-155 mil Skived Cole Parmer) 进行测试。将聚合物的样品溶解在二氯甲烷中, 得到约 7.5 重量 % (m/v) 的溶液。在制备粘附的样品后, 立即将其在给定溶液(蒸馏水、海水、8M HCl、8M NaOH)中浸渍 21 天。储存后, 使用配备有浸渍池的 DMA 分析样品的粘附特性。

[0137] 实施例 1

[0138] 配方: 优化的喷涂应用工艺, 其中调整溶液粘度和浓度来获得不同厚度的胶膜。已经确定了获得均匀的(即平坦)膜的最佳溶液粘度和浓度。已经确定了达到最大粘附强度的膜厚度的阈值。

[0139] 厚度可以通过沉积的材料量来控制。

[0140] 将粘合剂施加到水下基材的能力。可以使用注射器或其他输送方法将聚合物溶液输送到水下的基材, 随后在涂覆时可以粘附到第二基材。样品也可以在干燥条件下制备, 然后浸渍在溶液中。

[0141] 值得注意的是, 如本文首次证明的, 主题粘合剂可以可逆地应用和/或重复使用。

当粘附的物体被分离时,它们可以重新组合以“自我修复”或再生这些物体最初粘结时的原始粘附强度。这一特性是通过聚合物的粘附和自我修复特性的结合来实现的。

[0142] 与干燥条件相比,使用聚合物粘合剂粘附的HDPE样品在去离子水或海水中储存时的T剥离力没有差异。在PTFE的样品上,用于干燥和去离子浸没的T剥离力在实验误差范围内大致相等;然而,在海水中储存导致T剥离力适度增加。在搭接剪切构造中,在HDPE上没有观察到显著差异,而在PTFE中,在浸渍在去离子水或海水中的样品中观察到搭接剪切强度的适度增加。不受理论的约束,在海水中可能存在离子,诸如盐、金属等,并且无机颗粒可能通过离子螯合介导的交联导致聚合物的内聚强度提高。由于观察到粘结破坏模式是内聚性的,而不是粘合剂破坏,这表明聚合物和基材界面处的粘结强度大于材料的拉伸强度。由于在浸渍下的样品中观察到内聚破坏模式,这表明表面离子的存在不会导致表面附接的减少。参见图1和图2。

[0143] 实施例2

[0144] 传统粘合剂的高度挑战性环境是高度酸性或碱性环境。制备HDPE和PTFE的样品,并在浸渍在高酸性或高碱性溶液中后进行测试,并与干燥环境对照进行比较。对于PTFE和HDPE,在碱性条件下储存后观察到T剥离力和搭接剪切粘附力适度增加。在酸性溶液中,浸渍后观察到T剥离力和搭接剪切力显著增加。不受理论的束缚,聚合物粘合剂的胺基可能能够促进溶液中与水合氢离子的离子相互作用,从而导致内聚强度增加。参见图3和图4。

[0145] 还将聚合物粘合剂施加到未经处理的原始钢试样,并在剪切搭接构造中进行测试。在海水中储存导致搭接剪切强度显著增加。钢在海水中的腐蚀发生得很快;据推测,由于金属离子螯合,从钢腐蚀中释放的铁离子导致剥离强度明显提高。这表明在腐蚀性环境的存在下可以获得改善的粘附性。参见图5。

[0146] 还与市售胶(LePage Plastic Bonder)在浸渍条件下的性能进行了比较。从视觉上看,样品似乎变质了,并且与本发明不同的是,样品在剥离后不能重新接合。参见图6。

[0147] 实施例3

[0148] 该实施例是使用多层胺官能化聚合物和市售涂料涂层的方法。

[0149] 多层胺官能化聚合物-市售涂料涂层是通过首先使用喷涂工艺经由聚合物在二氯甲烷中的溶解溶液(浓度=75mg/ml)将胺官能化聚合物施加在尺寸为8" x 24"的P110钢板上获得的。喷涂后,将胺官能化聚合物涂层在室温下干燥至少24h,然后施用市售涂料。胺官能化聚合物涂层的厚度为约0.1mm。已经展示了两种市售涂料系统: AkzoNobel Interlux® Bottomkote® XXX防污漆和Epifanes聚氨酯双组分游艇涂料。按照产品的应用规范,使用漆刷将市售涂料涂覆到胺官能化聚合物涂覆的钢板上。涂料后,在浸渍之前,将涂覆板在室温下干燥至少48小时。

[0150] 结果在图7(a)、图7(b)和图7(c)中示出。

[0151] 胺官能化聚合物底涂层-DuPont特氟隆喷涂面漆: 首先将胺官能化聚合物(0.1mm厚)喷涂到6" x 6"的平铝板上。将涂层在室温下干燥24小时后,在胺官能化聚合物涂层上喷涂含有特氟隆含氟聚合物气溶胶的DuPont非粘性干膜润滑剂。用特氟隆喷雾覆盖整个胺官能化聚合物涂层,并使其干燥24小时。

[0152] 结果在图8中示出。

[0153] 上述实施方案和实例仅仅是说明性的而非限制性的。本领域技术人员将认识到或

能够仅使用常规实验来确定特定化合物、材料和程序的许多等同物。所有这些等同物都被认为在所附权利要求的范围内并被所附权利要求所涵盖。此外,尽管仅仅具体地描述了本文公开的一些代表性材料和方法步骤,但所述材料和方法步骤的其它组合也均意欲落在所附权利要求的范围内,即使没有具体地叙述也是如此。因此,可在本文中清楚地提及步骤、要素、组分或成分的组合;然而,对于包括步骤、要素、组分和成分的其它组合,即使没有清楚地述及也是如此。

[0154] 本文所用的术语“包括”及其变形与术语“包含”及其变形同义地使用并且是开放的非限制性术语。尽管本文使用术语“包含/包括(comprising)”和“包括/包含(including)”来描述各种实施方案,但可使用术语“基本上由……组成”和“由……组成”来代替“包含/包括”和“包括/包含”,以提供更加具体的实施方案,并且也进行了公开。除非上下文另有明确指示,否则如本公开中和所附权利要求中所使用的单数形式“一个(a/an)”、“所述”包括复数个指代物。

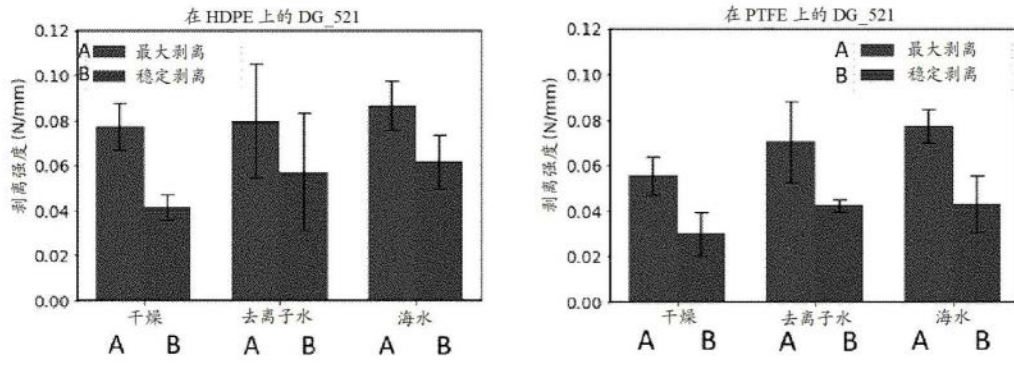


图1

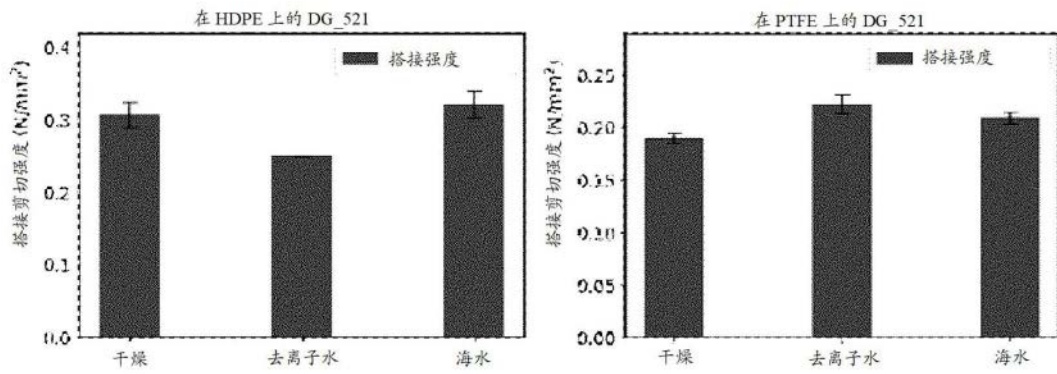


图2

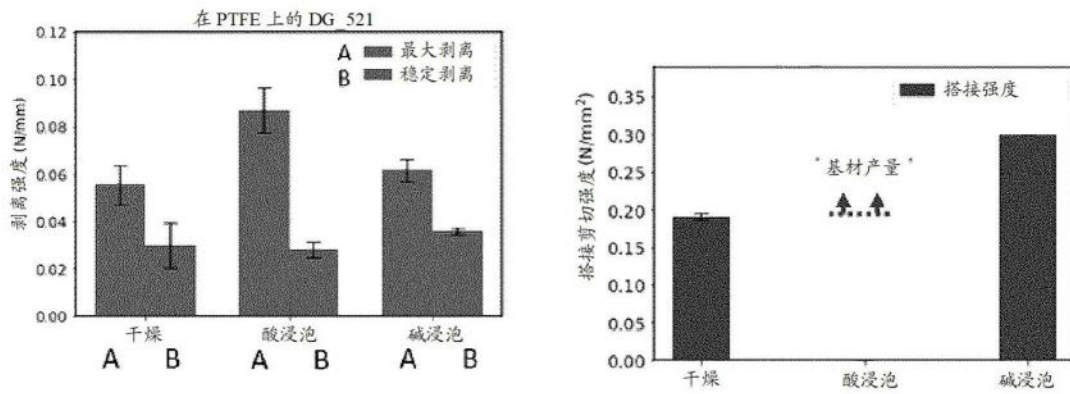


图3

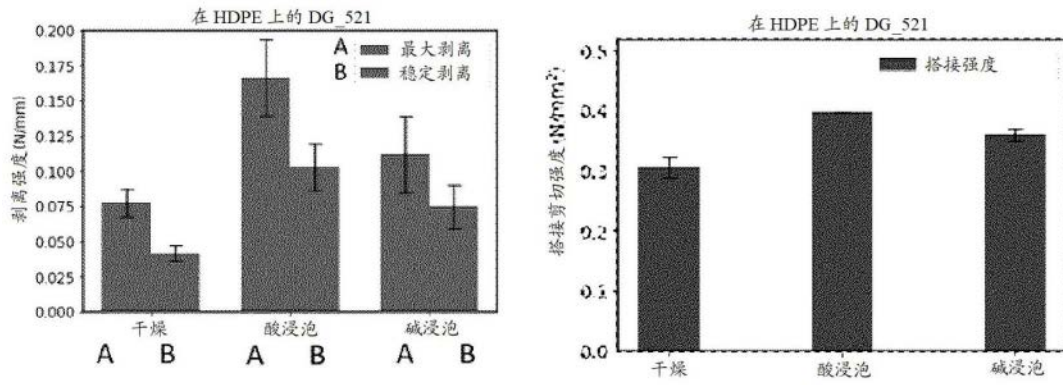


图4

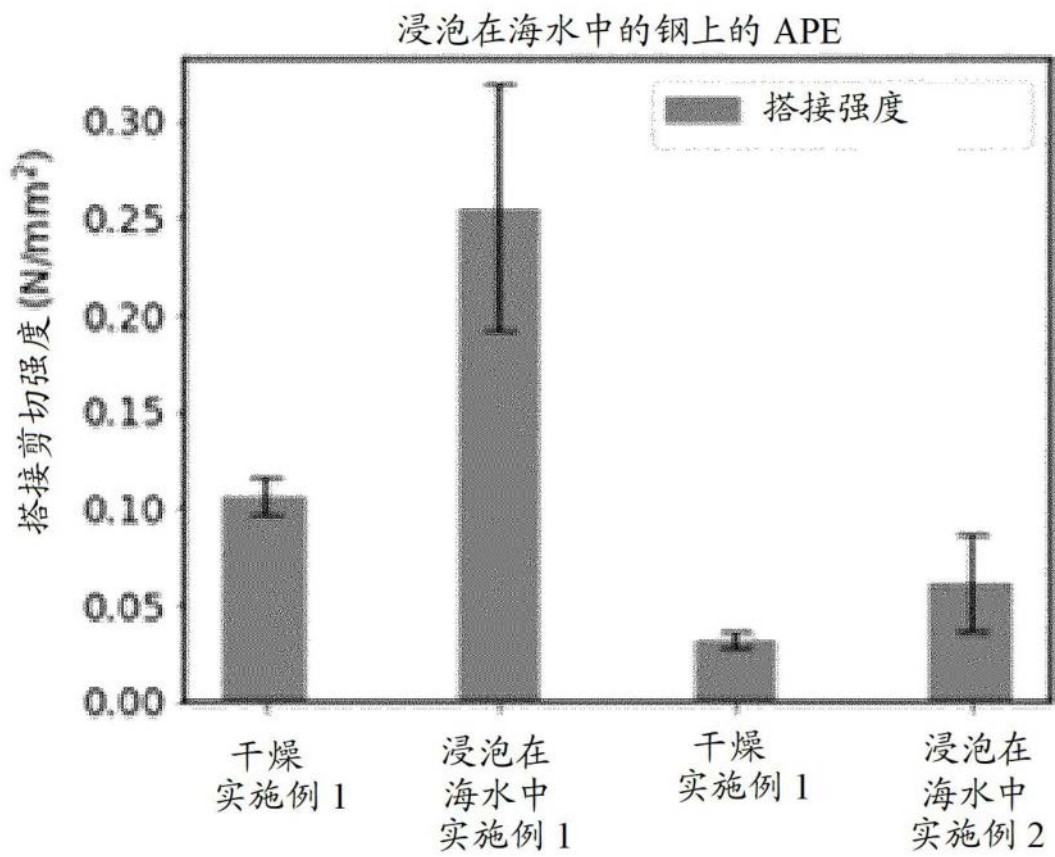


图5

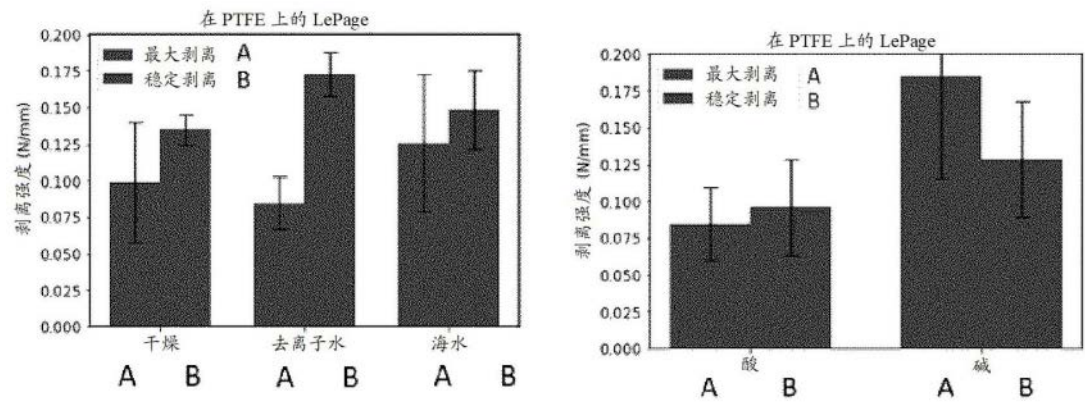


图6

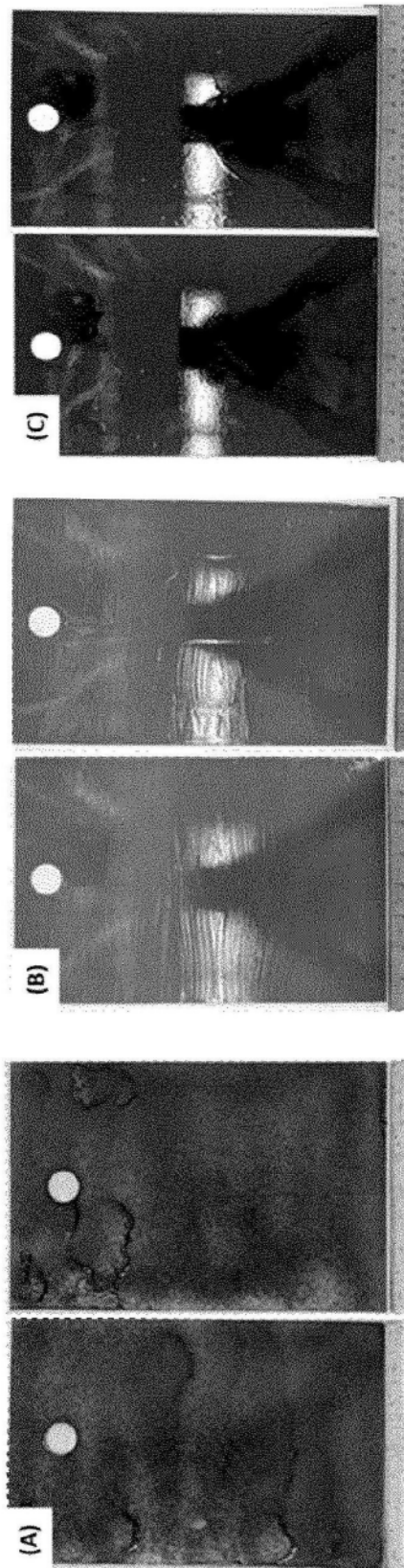


图7

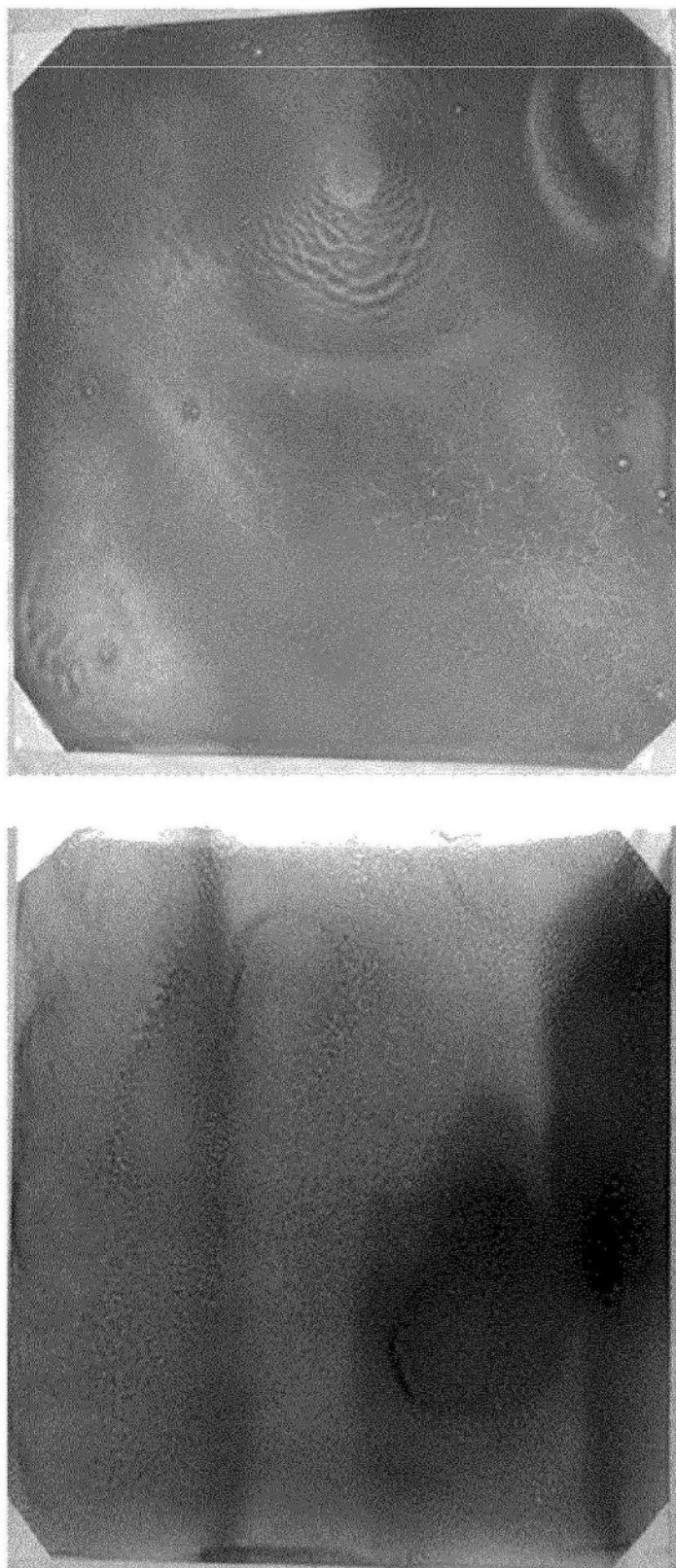


图8