



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107936825 A

(43)申请公布日 2018.04.20

(21)申请号 201711259553.9

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2012.06.29

C09D 183/04(2006.01)

(30)优先权数据

C09D 5/16(2006.01)

11172163.5 2011.06.30 EP

C09D 5/14(2006.01)

11172166.8 2011.06.30 EP

C09D 7/61(2018.01)

11172169.2 2011.06.30 EP

C09D 7/63(2018.01)

C09D 7/62(2018.01)

(62)分案原申请数据

C09D 7/65(2018.01)

201280031779.2 2012.06.29

C08G 77/46(2006.01)

(71)申请人 汉伯公司

地址 丹麦林比

(72)发明人 P·C·W·托雷克森 A·勃拉姆

D·M·叶勃拉

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 任宗华

权利要求书2页 说明书35页

(54)发明名称

污垢控制涂料组合物

(57)摘要

本申请涉及污垢控制涂料组合物,它包括聚硅氧烷基粘结剂基体和一种或更多种抗微生物剂,所述粘结剂基体包括亲水低聚物/聚合物部分作为它的一部分,其中亲水低聚物/聚合物部分与一种或更多种抗微生物剂之间的重量比范围为1:0.02-1:20,和其中 $\geq 50\%$ 的粘结剂体系由聚硅氧烷部分为代表。本申请还涉及一种海洋结构体,在其外表面的至少一部分上包含固化的油漆涂层的最外层涂层。此外,本申请涉及用亲水低聚物/聚合物部分改性的一种或更多种聚硅氧烷组分和一种或更多种抗微生物剂的结合物用于改进聚硅氧烷基涂料组合物的防垢性能的用途,其中亲水低聚物/聚合物部分与一种或更多种抗微生物剂之间的重量比范围为1:0.02-1:20。

1.一种固化的油漆涂层,它包括聚硅氧烷基粘结剂基体和一种或更多种抗微生物剂,所述粘结剂基体包括亲水低聚物/聚合物部分作为它的一部分,其中亲水低聚物/聚合物部分与一种或更多种抗微生物剂之间的重量比范围为1:0.02-1:20,和其中大于50wt%的粘结剂基体由聚硅氧烷部分为代表。

2. 权利要求1的油漆涂层,其中亲水的低聚物/聚合物部分选自聚(乙烯吡咯烷酮),聚[N-(2-羟丙基)甲基丙烯酰胺],聚(丙烯酸),聚(甘油),聚HEMA,多糖,聚(乙二醇),聚酮,聚(醛古罗糖醛酸酯),聚乙烯胺,聚己内酯,聚(乙酸乙烯酯),聚氧化烯,例如聚(乙二醇),聚(丙二醇),聚(2-甲基-2-噁唑啉),其中包括前述物质,尤其聚(氧化烯)的共聚物。

3. 权利要求2的油漆涂层, 其中聚(氧化烯)选自聚氧化乙烯, 聚氧化丙烯, 和聚(氧化乙
烯-共-氧化丙烯)。

4. 前述任何一项权利要求的油漆涂层, 其中至少一种抗微生物剂是有机抗微生物剂。

5.前述任何一项权利要求的油漆涂层,其中一种或更多种抗微生物剂占油漆涂层干重的0.1-10%。

6. 前述任何一项权利要求的油漆涂层, 其中亲水低聚物/聚合物部分与一种或更多种抗微生物剂之间的重量比范围为1:0.05-1:5。

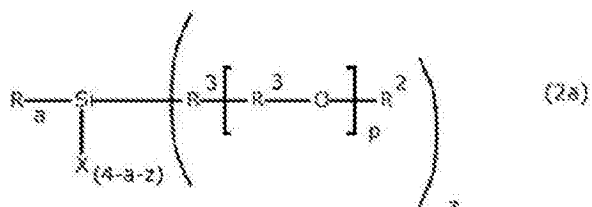
7.一种海洋结构体,在其外表面的至少一部分上包含由前述任一项权利要求所定义的油漆涂层。

8. 权利要求7的结构体,其中带有该最外面涂层的外表面的至少部分是所述结构体浸在水中的部分。

9. 一种污垢控制涂料组合物, 它包括聚硅氧烷-基粘结剂体系, 所述粘结剂体系包括用亲水的低聚物/聚合物部分改性的一种或更多种聚硅氧烷组分, 和一种或更多种抗微生物剂, 其中亲水低聚物/聚合物部分与一种或更多种抗微生物剂之间的重量比范围为1:0.02-1:20, 和其中大于50wt%的粘结剂体系由聚硅氧烷部分为代表。

10. 一种污垢控制涂料组合物, 它包括聚硅氧烷基粘结剂体系, 所述粘结剂体系包括在一个或两个端部携带 $-\text{Si}(\text{R}^*)_3$ 基的一种或更多种亲水低聚物/聚合物部分, 其中每一 R^* 独立地选自 C_{1-4} 烷基和 C_{1-4} 烷氧基, 且至少一个为 C_{1-4} 烷氧基, 和一种或更多种抗微生物剂, 其中亲水低聚物/聚合物部分和一种或更多种抗微生物剂之间的重量比范围为 $1:0.02-1:20$, 和其中大于 $50\text{wt}\%$ 的粘结剂体系由聚硅氧烷部分为代表。

11. 一种污垢控制涂料组合物, 它包括聚硅氧烷基粘结剂体系, 所述粘结剂体系包括式 (2a) 的交联剂:



其中每一R独立地代表未取代或取代的1-6个碳原子的单价烃基,或者可水解基团;每一X独立地代表可水解基团;每一R²独立地选自-H, C₁₋₄烷基(例如, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -CH(CH₃)₂, -CH₂CH₂CH₂CH₃), 苯基(-C₆H₅), 和C₁₋₄烷基羰基(例如, -C(=O)CH₃, -C(=O)CH₂CH₃和-C(=O)CH₂CH₂CH₃), 尤其-H和甲基;每一R³独立地选自C₂₋₅-亚烷基(例如, -

CH_2CH_2- , $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$, 亚芳基(例如, 1,4-亚苯基)和被芳基取代的 C_{2-5} -亚烷基(例如1-苯基亚乙基), 尤其 C_{2-5} -亚烷基, 例如 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$; p为0-50; a为0-2; z为1-3;

和一种或更多种抗微生物剂, 其中聚(氧化烯)与一种或更多种抗微生物剂之间的重量比范围为1:0.02-1:20, 和其中大于50wt%的粘结剂体系由聚硅氧烷部分为代表。

12. 权利要求9和10任何一项的涂料组合物, 其中亲水低聚物/聚合物部分选自聚(乙烯吡咯烷酮), 聚[N-(2-羟丙基)甲基丙烯酰胺], 聚(丙烯酸), 聚(甘油), 聚HEMA, 多糖, 聚(乙烯醇), 聚酮, 聚(醛古罗糖醛酸酯), 聚乙烯胺, 聚己内酯, 聚(乙酸乙烯酯), 聚氧化烯, 例如聚(乙二醇), 聚(丙二醇), 聚(2-甲基-2-噁唑啉), 其中包括前述物质, 尤其聚(氧化烯)的共聚物。

13. 权利要求11任何一项的涂料组合物, 其中聚(氧化烯)选自聚氧化乙烯, 聚氧化丙烯, 和聚(氧化乙烯-共-氧化丙烯)。

14. 权利要求9-13任何一项的涂料组合物, 其中至少一种抗微生物剂是有机抗微生物剂。

15. 权利要求9-14任何一项的涂料组合物, 其中亲水低聚物/聚合物部分与一种或更多种抗微生物剂之间的重量比范围为1:0.05-1:5。

16. 用亲水低聚物/聚合物部分改性的一种或更多种聚硅氧烷组分和一种或更多种抗微生物剂的结合物用于改进聚硅氧烷基涂料组合物的防垢性能的用途, 其中亲水低聚物/聚合物部分与一种或更多种抗微生物剂之间的重量比范围为1:0.02-1:20。

污垢控制涂料组合物

[0001] 本申请为申请日为2012年6月29日,申请号为201280031779.2,发明名称为“污垢控制涂料组合物”的发明专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及新型污垢控制涂料组合物。

背景技术

[0003] 传统上,有机硅制剂依靠物理的手段,这是弹性模量以及表面张力产生较低生物-粘污的表面的主要因素。常规的聚二甲基硅氧烷(PDMS)涂料表现出难以长时间防止生物-粘污,由此而使流阻降低(drag reduction)的优点减少。

[0004] 因此,需要兼有常规的聚硅氧烷基脱除粘污的涂料组合物的优点与抗微生物剂基防垢涂料组合物的优点的粘污控制聚硅氧烷基涂料组合物。

[0005] WO 2007/053163公开了防垢材料,其可以包括许多合适的共聚物(例如嵌段共聚物、接枝共聚物等)中的一种或多种,该涂料提供抗微生物和/或脱除污垢的特征。该共聚物可以包括具有一种或多种聚合物接枝于其上的聚硅氧烷主链。这种接枝聚合物可以携带抗微生物基团。

[0006] WO 2008/132195公开了防垢涂料组合物,其包含可固化聚合物(例如含有机基硅氧烷的聚合物)以及有机基硅氧烷聚合物。

[0007] WO 2008/132196公开了物理地(physically)延迟海洋污垢的方法,该方法包括在基材上形成涂料组合物,所述涂料组合物包括可固化的聚有机基硅氧烷、聚氧化烯嵌段共聚物、有机基硅交联剂和/或催化剂。该聚氧化烯通过加成反应(乙烯基/氢化物)与该有机硅粘结剂起反应以形成聚氧化烯以及聚硅氧烷嵌段共聚物。随后该共聚物可以用乙烯基三甲氧基硅烷封端以形成可湿固化的粘结剂。

[0008] US 2004/006190公开一种室温可固化的有机基聚硅氧烷组合物,其包括(A)末端用羟基,可水解基团,或者这两种基团封闭的有机基聚硅氧烷,以及(B)含可水解基团的有机基硅化合物,其部分水解-缩合产物,或者这两者的混合物,以及(C)具有至少一个氧化烯基经由例如C-C-Si键合连接至硅原子上的聚硅氧烷。

[0009] WO 2002/088043公开了用含硅的层涂布含硅基材的方法,其中在第一步骤中施加包含抗微生物剂的层。

[0010] US 2002/0197490A1公开可固化的防垢聚硅氧烷基组合物,其包含可能与亲水性二氧化硅相结合的疏水性二氧化硅。在一些实施方案中,该组合物进一步包含硅油,例如包含聚乙二醇或者聚丙二醇部分的油。进一步地设想可以使用防垢剂,尤其铜以及无机铜化合物。

[0011] EP 2103 655 A1公开了可固化的防垢聚硅氧烷基组合物,其包含可反应固化的有机硅橡胶以及特别设计的有机基聚硅氧烷混合物。在一些实施方案中,该组合物进一步包含硅油,例如聚醚-改性硅油。进一步设想可以使用防垢剂,尤其铜以及无机铜化合物。

[0012] US 6,313,193 B1 i.a.公开了组合物,其包含硅烷醇-封端的聚二甲基硅氧烷,二甲基乙氧基封端的聚二甲基硅氧烷,聚二乙氧基硅氧烷,以及苯扎氯铵。该聚二乙氧基硅氧烷与该聚二甲基硅氧烷反应以致该聚二乙氧基硅氧烷成为粘结剂网络的整体部分。

[0013] JP 2006 052283 A公开了涂料组合物,其包含具有聚氧化烯侧链的聚醚-改性硅油,基于聚硅氧烷大分子聚合物的丙烯酸型粘结剂体系以及防垢剂。

[0014] JP 2006 299132 A公开了防垢涂料组合物,它基于包含聚硅氧烷侧链的乙烯基共聚物粘结剂体系,且用某些反应性硅烷改性,和进一步包含例如,聚(氧化烯)改性聚硅氧烷。该组合物也可包括防垢剂。

[0015] JP 05-263022公开了典型地基于酸酐乙烯基粘合剂的可水解的涂料组合物以供防止水生生物的附着。

[0016] EP 1 261 318 A1公开了用胺化合物稳定的含三苯基硼化合物的防垢涂料组合物。该组合物包括用氧化烯基改性的非反应性聚硅氧烷(油)。

[0017] US 2009/0018276 A1公开了具有抗微生物剂部分共价键合到粘结剂基体上的聚硅氧烷基涂料组合物。

[0018] 有机硅基污垢脱除涂料显示优于常规防垢涂料之处在于表现出显著降低的流阻阻力,从而减少海洋船舶的燃料消耗。当该有机硅涂层上没有包括粘质污垢在内的海洋污垢时该差异尤其明显。许多常规的有机硅涂层现在为止仅能短期维持无粘污物表面。

[0019] 一些含抗微生物剂的防垢涂料在例如静态条件下显示比有机硅基污垢脱除涂料更高的耐海洋粘污性。然而这样的涂层的表面特征导致即使当该表面无污垢时,其流阻阻力也比有机硅涂层有所增大。

[0020] 本发明基本原理仍是通过将来自防垢涂料的抗微生物组分与有机硅基污垢脱除涂料相结合来延长有机硅基涂层无粘污物周期。与常规的有机硅基污垢脱除涂层相比较,本发明提供会保持更长时间无污垢的具有低流阻阻力的涂层。

发明内容

[0021] 考虑到以上所述需求,本发明人现在已经开发出用于制备新的粘污控制涂层(即固化油漆涂层)的油漆组合物,其包含(i)具有亲水低聚物/聚合物部分作为其一部分的聚硅氧烷-基粘结剂基体,和(ii)一种或更多种抗微生物剂,所述基体促进并控制抗微生物剂的浸出。按照这一方式,有机硅污垢脱除的优点与常规防垢涂层的优点结合,从而实现具有使用相对小量抗微生物剂的无污垢的低摩擦表面。

[0022] 发明人实现了利用具有亲水低聚物/聚合物部分,尤其聚(氧化烯)部分作为其一部分的聚硅氧烷-基粘结剂体系(进一步参见下面),使得可获得用于水以及抗微生物剂迁移穿过固化的聚硅氧烷基体膜的介质成为可能。尤其通过亲水低聚物/聚合物部分的用量和亲水性,可控制抗微生物剂的浸出速率。

[0023] 因此,在第一方面中,本发明涉及固化的油漆涂层,它包括聚硅氧烷基粘结剂基体和一种或更多种抗微生物剂,所述粘结剂基体包括亲水低聚物/聚合物部分作为它的一部分,其中亲水低聚物/聚合物部分和一种或更多种抗微生物剂之间的重量比范围为1:0.02-1:20,和其中大于50wt%的粘结剂基体由聚硅氧烷部分代表。

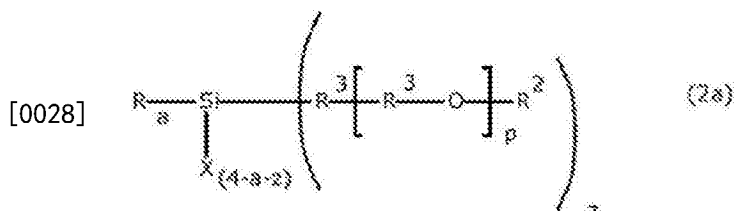
[0024] 本发明第二方面涉及海洋结构体,其包含在其至少一部分外表面上的本文定义的

油漆涂层。

[0025] 在第三方面中,本发明涉及污垢控制涂料组合物,它包括聚硅氧烷基粘结剂体系,所述粘结剂体系包括一种或更多种用亲水低聚物/聚合物部分改性的聚硅氧烷组分和一种或更多种抗微生物剂,其中亲水低聚物/聚合物部分和一种或更多种抗微生物剂之间的重量比范围为1:0.02-1:20,和其中大于50wt%的粘结剂体系由聚硅氧烷部分为代表。

[0026] 在第四方面中,本发明涉及污垢控制涂料组合物,它包括聚硅氧烷基粘结剂体系,所述粘结剂体系包括在一个或两个端部携带-Si(R*)₃基的一个或更多个亲水低聚物/聚合物部分,其中每一R*独立地选自C₁₋₄烷基和C₁₋₄烷氧基,或者R*是另一可缩合固化的端基,且至少一个为C₁₋₄烷氧基,或者至少一个是另一可缩合固化的端基,和一种或更多种抗微生物剂,其中亲水低聚物/聚合物部分和一种或更多种抗微生物剂之间的重量比范围为1:0.02-1:20,和其中大于50wt%的粘结剂体系由聚硅氧烷部分为代表。

[0027] 本发明的第五方面涉及污垢控制涂料组合物,它包括聚硅氧烷基粘结剂体系,所述粘结剂体系包括式(2a)的交联剂:



[0029] 其中每一R独立地代表未取代或取代的1-6个碳原子的单价烃基,或者可水解基团;每一X独立地代表可水解基团;每一R²独立地选自-H, C₁₋₄烷基(例如, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -CH(CH₃)₂, -CH₂CH₂CH₂CH₃), 苯基(-C₆H₅), 和C₁₋₄烷基羰基(例如, -C(=O)CH₃, -C(=O)CH₂CH₃和-C(=O)CH₂CH₂CH₃), 尤其-H和甲基;每一R³独立地选自C₂₋₅-亚烷基(例如, -CH₂CH₂-, -CH₂CH(CH₃)-, -CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH(CH₂CH₃)-, 亚芳基(例如, 1,4-亚苯基)和被芳基取代的C₂₋₅-亚烷基(例如1-苯基亚乙基), 尤其C₂₋₅-亚烷基, 例如-CH₂CH₂-和-CH₂CH(CH₃)-; p为0-50; a为0-2; z为1-3;

[0030] 和一种或更多种抗微生物剂,其中聚(氧化烯)与一种或更多种抗微生物剂之间的重量比范围为1:0.02-1:20,和其中大于50wt%的粘结剂体系由聚硅氧烷部分为代表。

[0031] 本发明的第六方面涉及用亲水低聚物/聚合物部分改性的一种或更多种聚硅氧烷组分和一种或更多种抗微生物剂的结合物用于改进聚硅氧烷基涂料组合物的防垢性能的用途,其中亲水低聚物/聚合物部分和一种或更多种抗微生物剂之间的重量比范围为1:0.02-1:20。

具体实施方式

[0032] 固化的油漆涂层

[0033] 如上所述,本发明提供固化的油漆涂层,它包括聚硅氧烷基粘结剂基体和一种或更多种抗微生物剂,所述粘结剂基体包括亲水低聚物/聚合物部分作为它的一部分,其中亲水低聚物/聚合物部分和一种或更多种抗微生物剂之间的重量比范围为1:0.02-1:20,例如1:0.05-1:10,和其中大于50wt%的粘结剂体系由聚硅氧烷部分为代表。

[0034] 该油漆涂层优选在含两层或更多层油漆涂层的涂料体系(例如,除了面漆层以外,

至少底漆涂层和衔接层)中用作面漆层。

[0035] 在没有束缚于任何特定理论的情况下,认为聚硅氧烷基粘结剂基体通过低聚物/聚合物部分赋予亲水性的功能将促进在与海水接触的表面处抗微生物剂的输送和可接近性。潜在地,在涂层-水的相间处形成的水合层也辅助保留抗微生物剂在表面处,从而允许涂层在延长的暴露时间间隔下发挥其污垢阻碍活性。

[0036] 应当理解,亲水的低聚物/聚合物部分形成聚硅氧烷基粘结剂基体的一部分,即该部分共价引入到粘结剂基体内。还应当理解,所形成的共价键优选是不可水解的。

[0037] 聚硅氧烷基粘结剂基体典型地占固化的油漆涂层的至少40%干重,例如40-98%干重,或45-95%干重,或50-95%干重,尤其50-90%干重,或55-90%干重,或60-90%干重,或60-80%干重。

[0038] 术语“聚硅氧烷基粘结剂基体”拟指粘结剂基体主要由聚硅氧烷部分组成,即大于50wt%,优选大于60wt%,例如大于70wt%的粘结剂基体由聚硅氧烷部分为代表。优选地,聚硅氧烷部分占粘结剂基体(即,粘结剂组分和任何交联剂)的50-99.99wt%,例如50-99.9wt%,尤其60-99.5wt%,或50-99wt%,或60-98wt%,或70-97wt%,或甚至70-99wt%,或80-98wt%,或90-97wt%。粘结剂基体的其余部分优选由亲水低聚物/聚合物部分和任何(非-聚硅氧烷-类)交联剂制成。据说亲水低聚物/聚合物部分优选构成粘结剂基体的1-30wt%,例如2-20wt%,例如1-10wt%。

[0039] 当然应当理解,包括在聚硅氧烷基粘结剂基体内的亲水低聚物/聚合物部分是非-硅来源的。

[0040] 当针对给定的起始材料(或加合物),分别计算聚硅氧烷部分和亲水低聚物/聚合物部分的含量时,典型地相当简单在这两种之间区分。然而,为了消除关于在这两种之间任何关联的疑问,应当理解亲水的低聚物/聚合物部分包括所有原子,但不包括,与亲水低聚物/聚合物部分相邻的硅原子。作为一个实例,在[聚硅氧烷-O]-Si(Me)₂-CH₂CH₂CH₂-[亲水低聚物]-CH₂CH₂CH₂-Si(Me)₂-[O-聚硅氧烷]类型的结构中,[聚硅氧烷-O]-Si(Me)₂部分作为聚硅氧烷部分,而CH₂CH₂CH₂-[亲水低聚物]-CH₂CH₂CH₂部分作为亲水低聚物部分。

[0041] 合适的亲水低聚物/聚合物部分是选自下述的那些: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),聚(丙烯酸),聚(甘油),聚HEMA,多糖,聚(乙烯醇),聚酮,聚(醛古罗糖醛酸酯),聚乙烯胺,聚己内酯,聚(乙酸乙烯酯),聚氧化烯,例如聚(乙二醇),聚(丙二醇),聚(2-甲基-2-噁唑啉)等,其中包括前述的共聚物。优选通过用聚氧化烯部分,例如聚(乙二醇)改性,获得亲水性。

[0042] 典型地通过连接基,进行以上提及的亲水低聚物/聚合物引入到聚硅氧烷聚合物主链内。连接基要理解为是两种相互反应的官能团的反应产物;其中一个官能团在聚硅氧烷主链上和一个在亲水低聚物/聚合物上。例如,胺连接基是例如,但不仅仅是缩水甘油基醚与伯或仲胺反应的结果。亲水低聚物/聚合物和聚硅氧烷主链之间的有用的连接基的实例是:胺基,醚基,酰胺基,1,2,3-三唑,C-C键,C-C双键,C-C三键,Si-C键,C-S键,S-S键,氨基甲酸酯基,脲基。最优选的连接基是Si-C键,它通过铂催化的氢化硅烷化反应制备,其中在聚硅氧烷主链上的官能团是氢化物和亲水低聚物/聚合物上的官能团是烯丙基。

[0043] 在一些实施方案中,优选亲水低聚物/聚合物部分对粘结剂基体提供永久的亲水贡献。因此,在这些实施方案中,亲水低聚物/聚合物部分优选不具有在海水中可水解的任

何键。因此,优选地,亲水低聚物/聚合物部分不包括酯键或酸酐键。

[0044] 在其他实施方案中,还优选亲水低聚物/聚合物部分提供粘结剂基体永久的亲水贡献。但在这些实施方案中,在亲水低聚物/聚合物部分和有机硅之间的连接不具有在海水中可水解的任何键。因此,优选地,亲水低聚物/聚合物部分没有通过可水解键,例如酯键或酸酐键连接到聚硅氧烷上。然而,亲水部分本身可包括可水解键,例如醋酸酯封端的聚(氧化烯)。

[0045] 在本发明的上下文中,低聚物/聚合物部分要理解为包括至少3个重复单元,例如至少5个重复单元的那些。典型地,改性所使用的低聚物/聚合物部分包括3-1,000个重复单元,例如3-200,或5-150,或5-100,或10-80,或5-20个重复单元。

[0046] 在一些优选的实施方案中,亲水低聚物/聚合物部分(即,引入到粘结剂基体内的低聚或聚合基团)的数均分子量(M_n)范围为100-50,000g/mol,例如范围为100-30,000g/mol,尤其范围为150-20,000g/mol,或范围为200-10,000g/mol。

[0047] 在本说明书连同权利要求书中,术语“亲水低聚物/聚合物部分”,“亲水聚合物部分”和类似术语拟指该低聚或聚合的部分本身(即,当以离散的分子形式表示时)在软化水中于25℃下具有的溶解度为至少1% (w/w)。

[0048] 聚硅氧烷基粘结剂体系

[0049] 典型地由固化时将形成交联的聚硅氧烷基粘结剂基体的粘结剂体系制备本发明的固化油漆涂层,所述粘结剂基体在固化的油漆涂层内引入了抗微生物剂以及其他成分,例如添加剂,颜料,填料等。

[0050] 因此,应当理解,由反应性聚硅氧烷基粘结剂组分,例如官能有机基硅氧烷,交联剂,硅酸酯(例如硅酸乙酯)和类似物制造聚硅氧烷基粘结剂基体。因此,认为这些组分之间的反应将导致典型地三维共价互连网络形式的粘结剂基体。

[0051] 可按照各种方式,例如通过缩合反应,或者通过使用它们的反应性基团,例如胺/环氧基,甲醇/异氰酸酯等,形成硅氧烷键,从而形成,例如聚合/交联固化的油漆涂层。优选缩合反应。

[0052] 聚硅氧烷基粘结剂是具有端基和/或侧基官能度的官能有机基聚硅氧烷。优选端基官能度。该官能度可以是或者可水解基团,例如烷氧基,酮肟基或该官能度可以是硅烷醇基。优选每一分子最小两个反应性基团。若该分子含有仅仅两个反应性基团,例如硅烷醇基,则可需要使用额外的反应物,交联剂,以获得所需的交联密度。交联剂可以是例如烷氧基硅烷,例如甲基三甲氧基硅烷,但可获得宽泛范围的有用的硅烷,正如以下进一步描述的。硅烷可原样使用或者作为它的水解-缩合产物形式使用。尽管缩合固化优选得多,但有机基聚硅氧烷的官能度不限于缩合固化。若期望如此,则可使用其他类型的固化,例如或者单独的胺/环氧或者与缩合反应相结合。在这些情况下,有机基聚硅氧烷可具有环氧基或胺的端基和可水解的侧基,例如具有烷氧基官能度的可水解侧基。

[0053] 以上讨论的聚硅氧烷基粘结剂体系的特征在于在其内包括用亲水低聚物/聚合物部分改性的一个或更多个聚硅氧烷组分作为粘结剂基体的一部分。因此,这些聚硅氧烷组分当与其他聚硅氧烷组分和交联剂反应时,将提供粘结剂体系亲水性能。或者替代地,也可使用用反应性硅烷官能化的亲水低聚物/聚合物部分(所述反应性硅烷使得它们能与聚硅氧烷粘结剂或者亲水低聚物/聚合物部分反应并形成非可水解键)。

[0054] 聚硅氧烷组分必须包括硅-反应性基团,例如Si-OH基,可水解基团,例如Si-OR(例如,烷氧基,肟,乙酰氧基等)基等,以便促进与聚硅氧烷基粘结剂体系中的其他成分反应。

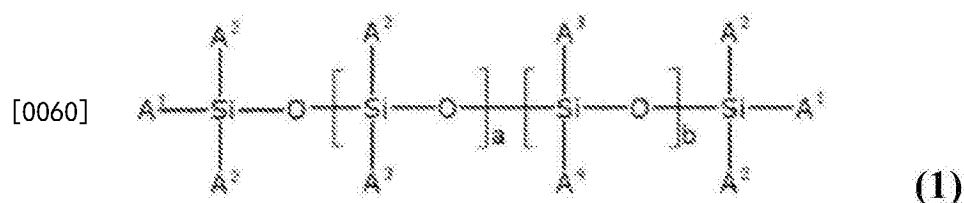
[0055] 在上述中的一个目前优选的实施方案中,亲水低聚物/聚合物部分是聚(氧化烯)部分。

[0056] 在一些实施方案中,含聚硅氧烷基粘结剂体系的污垢控制涂料组合物可以是可反应固化的组合物或者可缩合固化的组合物,这对于本领域的技术人员来说是显然的。其实例是基于硅烷醇-反应性聚二有机基硅氧烷和具有可水解基团的硅烷的双组份缩合固化组合物,或者基于具有烷氧基或其他可水解反应性的聚二有机基硅氧烷的单组份可缩合固化的组合物。另一实例是基于环氧官能的聚硅氧烷粘结剂和胺官能的聚硅氧烷固化剂的可反应固化的组合物。可反应固化的组合物和可缩合固化的组合物的结合物是可能的,若该粘结剂或固化剂(或二者)包括可缩合固化的基团,例如烷氧基的话。

[0057] 在一个实施方案中,粘结剂相包括(i)粘结剂和(ii)交联剂,其中粘结剂(i)应当包括可水解基团或其他反应性基团,以便参与形成基体。

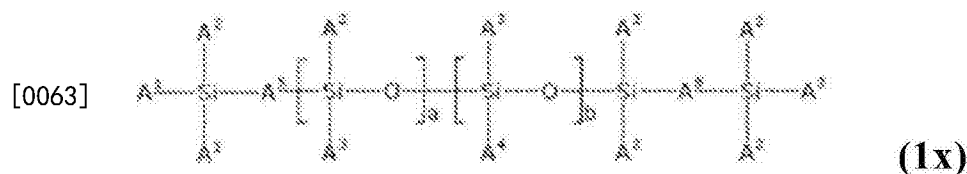
[0058] 粘结剂(i)典型地占涂料组合物的20-90%干重,和应当理解粘结剂(i)可以是不同类型,例如以上所述的两类或更多类,以便粘结剂(i)可例如包括非-改性的可固化的聚硅氧烷和用亲水部分改性的可固化的聚硅氧烷。

[0059] 在一个实施方案中,粘结剂包括用以下所示的通式(1)表示的可固化的二有机基聚硅氧烷:



[0061] 其中每一A¹独立地选自羟基,可水解基团和另一官能团,例如胺或环氧基;每一A²独立地选自烷基,芳基,烯基和可水解基团;每一A³和A⁴独立地选自烷基,芳基烯基和亲水基团,例如聚氧化烯基,其中若A³和/或A⁴是亲水基团,例如聚氧化烯基,则这一基团可经由C₂-5-亚烷基连接基连接到硅原子上;a=1-25,000,b=1-2,500和a+b为至少5。

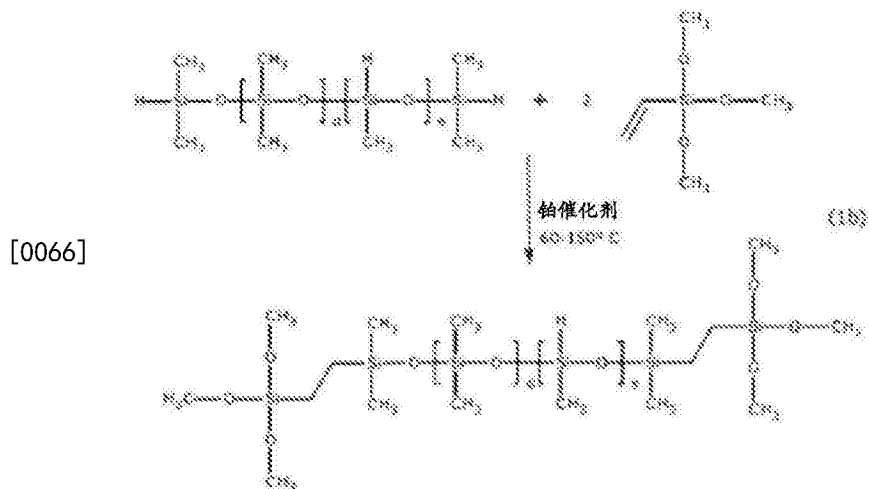
[0062] 在一个备选替代的实施方案中,粘结剂包括用以下所示的通式(1x)表示的可固化的二有机基聚硅氧烷:



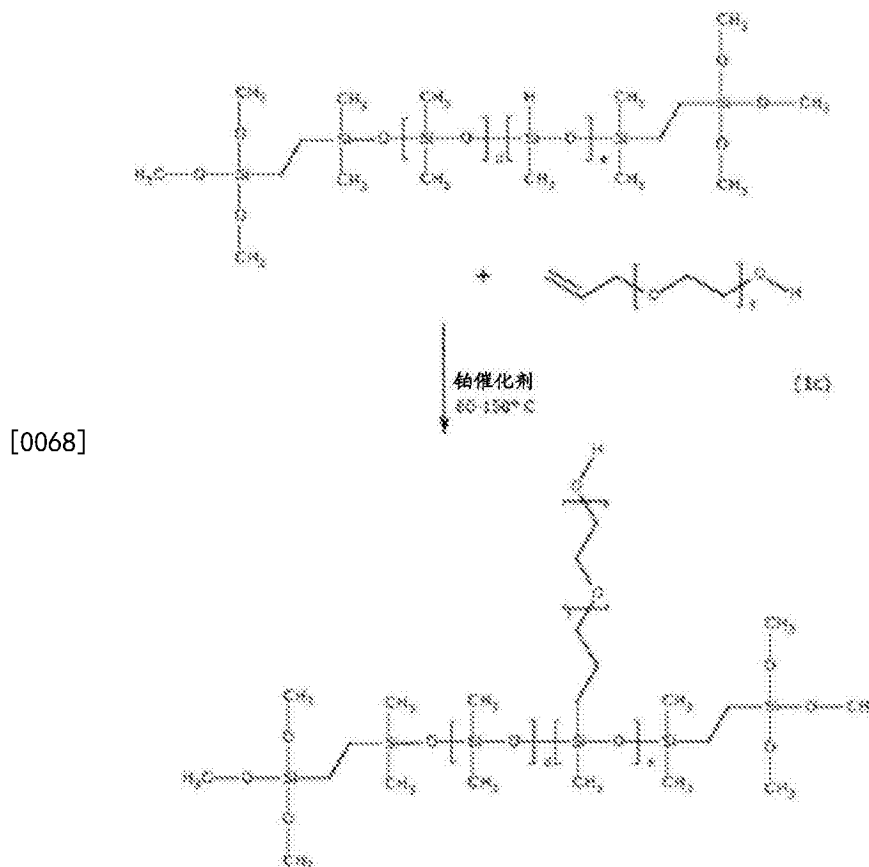
[0064] 其中A¹,A²,A³,A⁴,a和b各自与上文针对式(1)所述的一样,和其中每一A⁵独立地选自氧或2-5个碳原子的烷基。

[0065] 在另一实施方案中,聚硅氧烷粘结剂具有如下所述作为侧链(亲水侧基)接枝的亲水低聚物/聚合物部分,且可根据式(1c),在氢化硅烷化催化剂,例如铂存在下,通过氢化物官能的聚硅氧烷和含不饱和基团(-CH=CH₂),例如烯丙基或乙烯基的亲水组分之间的氢化硅烷化反应制备,其中亲水化合物的实例是烯丙基-封端的聚(乙二醇)。在升高的温度,例如60-150℃下进行合成。为了使得聚合物可固化,必需要用可水解基团或者其他反应性基

团,例如乙烯基三甲氧基硅烷官能化该聚合物。该反应遵照当接枝亲水化合物到聚硅氧烷上时相同的原理,且概述于式(1b)中,并且可以,但不一定在链接亲水基团之前,进行官能化。



[0067] 用亲水组分,例如聚(乙二醇)单烯丙基醚,如式(1c)中概述的,进一步改性来自反应(1b)的所得粘结剂,从而导致用亲水低聚物/聚合物部分改性的可固化的聚硅氧烷。



[0069] 所得粘结剂可原样使用,或者与(式(1)中列出的通用类型的)可固化的二有机基硅氧烷结合使用。如前所述,除了聚(乙二醇)以外的亲水聚合物也可用于赋予聚硅氧烷亲水性。

[0070] 可在接枝可水解的硅烷到聚硅氧烷上之前,将亲水侧基部分接枝到聚硅氧烷上(即与式(1b)和(1c)中所述的合成相反的顺序)。

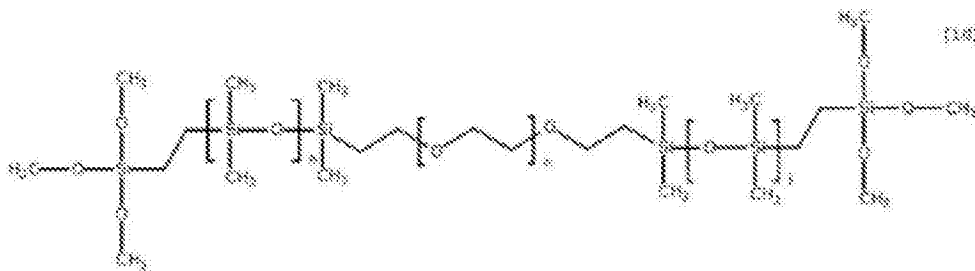
[0071] 因此,在一个令人感兴趣的实施方案中,含聚硅氧烷基粘结剂基体的固化油漆涂层包括侧基亲水低聚物/聚合物部分作为它的一部分

[0072] 措辞“侧基”是指亲水低聚物/聚合物部分在非端基位置处连接到聚硅氧烷主链上,且这些部分仅仅在一个端基处连接,结果侧基亲水低聚物/聚合物形成在聚硅氧烷主链(基体)上的“接枝”。

[0073] 侧基亲水低聚物/聚合物部分原则上可在游离端基处携带官能(非反应性)基团,例如显示出抗微生物效果的基团等。然而,在大多数实施方案中,亲水低聚物/聚合物部分不携带这些官能团,但为可能地封端,例如用烷基封端或者可能地用羟基或甲氧基封端的天然的低聚物/聚合物形式。

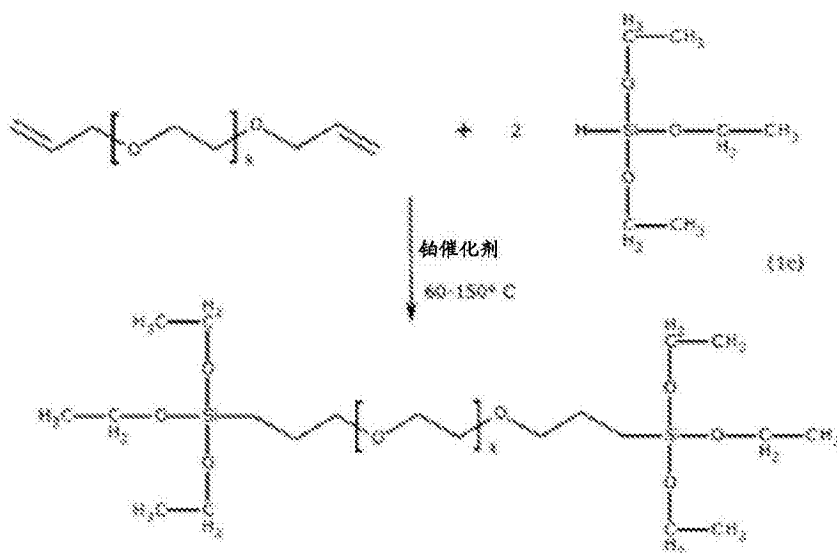
[0074] 粘结剂的另一变体是聚硅氧烷(A)和亲水聚合物(B),例如聚(氧化烯)的A-B-A共聚物。在式(1d)中描绘了该聚合物结构的一个实例。在这一变体中,具有亲水特性的聚合物单元,例如聚氧化烯被引入到有机硅主链内,形成交替的嵌段共聚物。引入亲水基团,例如氧化烯基到粘结剂内可增加粘结剂的亲水性,正如参考文献W0 2008/132196中所述。该粘结剂可单独或结合使用,和该共聚物的结构可以是A-B-A和B-A-B。在B-A-B的情况下,要求侧基可固化官能度,这是因为有机硅部分的端基将被亲水聚合物封闭。

[0075]



[0076] 在又一变体中,在氢化硅烷化催化剂,例如铂存在下,通过用具有氢化物基团,例如 $\text{HSi}(\text{R}^*)_3$ 基的硅烷,其中每一 R^* 独立地选自 C_{1-4} 烷基和 C_{1-4} 烷氧基(例如,甲基,乙基,丙基,丁基,甲氧基,乙氧基,丙氧基和丁氧基),至少一个是 C_{1-4} 烷氧基,例如三甲氧基硅烷,三乙氧基硅烷或甲基二甲氧基硅烷,氢化硅烷化含至少一个不饱和基团($-\text{CH}=\text{CH}_2$),例如烯丙基或乙烯基的聚氧化烯化合物,得到可固化的聚(氧化烯),从而获得亲水组分。在升高的温度下,例如在 $60-150^\circ\text{C}$ 下进行反应。在式(1e)中概述了该合成。该聚合物必须与例如组分(i) (式(1))结合使用。有用的硅烷的进一步的实例包括而不限于此,三乙氧基硅烷,三丙氧基硅烷,四丁基二乙氧基硅烷。

[0077]



[0078] 交联剂(ii)优选占涂料组合物的0-10%干重,且例如是用以下所示的通式(2)表示的有机基硅化合物,它的部分水解-缩合产物或这两种的混合物。

[0079] R_a-Si-X_{4-a} (2)

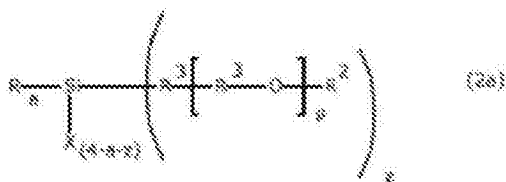
[0080] 其中每一R独立地表示未取代或取代的1-6个碳原子的单价烃基或可水解基团,每一X独立地表示可水解基团,和a表示0-2的整数,例如0-1。

[0081] 式(2)概述的化合物充当粘结剂(i)用交联剂。通过混合粘结剂(i)和交联剂(ii),该组合物可配制为单组份可固化的RTV(室温可硫化)。若在粘结剂(i)的端基Si-基上的反应性由可容易水解的基团,例如二甲氧基或三甲氧基组成,则通常不需要单独的交联剂来固化薄膜。固化机理的技术和交联剂的实例如现有技术(US 2004/006190)中所述。

[0082] 在一个实施方案中,R表示亲水基团,例如聚(氧化烯)。在这一情况下,优选在Si-原子和聚氧化烯基之间具有C₂₋₅-烷基间隔基。因此,有机基聚硅氧烷可具有氧化烯区域。

[0083] 在一个变体中,可通过使用亲水硅烷,例如式(2a)中表达的通式类型,获得亲水性(或者如前一部分中概述的,可通过引入亲水基团到组分(i)中,增加获得亲水性)。亲水硅烷将与硅烷醇或粘结剂组分(式(1)或(1e))中的可水解基团反应,并进而引入亲水组分。

[0084]



[0085] 其中每一R独立地表示未取代或取代的1-6个碳原子的单价烃基,或者可水解基团;每一X独立地代表可水解基团;每一R²独立地选自-H, C₁₋₄烷基(例如, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -CH(CH₃)₂, -CH₂CH₂CH₂CH₃), 苯基(-C₆H₅), 和C₁₋₄烷基羰基(例如, -C(=O)CH₃, -C(=O)CH₂CH₃和-C(=O)CH₂CH₂CH₃), 尤其-H和甲基;每一R³独立地选自C₂₋₅-亚烷基(例如, -CH₂CH₂-, -CH₂CH(CH₃)-, -CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH(CH₂CH₃)-, 亚芳基(例如, 1,4-亚苯基)和被芳基取代的C₂₋₅-亚烷基(例如1-苯基亚乙基), 尤其C₂₋₅-亚烷基, 例如-CH₂CH₂-和-CH₂CH(CH₃)-; p为0-50; a为0-2; z为1-3。

[0086] 在有机基聚硅氧烷内引入氧化烯单元将增加粘结剂的亲水性,特别地当使用氧化乙烯类型-[CH₂CH₂-O]-时。

[0087] 在进一步的实施方案中, 粘结剂的亲水改性由A-B-A改性(如上所述)和侧基亲水低聚物/聚合物部分二者组成。

[0088] 优选的交联剂是选自下述的那些: 四甲氧基硅烷, 四乙氧基硅烷; 四丙氧基硅烷; 四-正丁氧基硅烷; 乙烯基三(甲基乙基胍基)硅烷; 乙烯基三-(丙酮胍基)硅烷; 甲基三(甲基乙基胍基)硅烷; 甲基三(丙酮胍基)硅烷; 乙烯基三甲氧基硅烷; 甲基三甲氧基硅烷; 乙烯基三(异丙氧基)硅烷; 四乙酰氧基硅烷; 甲基三乙酰氧基硅烷; 乙基三乙酰氧基硅烷; 乙烯基三乙酰氧基硅烷; 二-叔丁氧基二乙酰氧基硅烷; 甲基三(乙酸乙酯基)硅烷和乙烯基三(乙酸乙酯基)硅烷以及它们的水解-缩合产物。

[0089] 其他令人感兴趣的交联剂是选自下述的那些: 乙烯基三乙氧基硅烷, 甲基三乙氧基硅烷, 乙基三甲氧基硅烷, 乙基三甲氧基硅烷, 四异丙氧基硅烷, 四丁氧基硅烷以及它们的水解-缩合产物。

[0090] 在一些令人感兴趣的实施方案中, 聚硅氧烷-基粘结剂包括聚二甲基硅氧烷基粘结剂。

[0091] 在其他令人感兴趣的实施方案中, 粘结剂可包括氟-改性, 例如氟烷基改性的聚硅氧烷基粘结剂, 例如硅烷醇封端的聚(三氟丙基-甲基硅氧烷)。

[0092] 聚硅氧烷基粘结剂体系典型地占涂料组合物的至少40%干重, 例如40-98%干重, 或45-95%干重, 或50-95%干重, 尤其50-90%干重, 或55-90%干重, 或60-90%干重。

[0093] 涂料组合物

[0094] 鉴于上述内容, 可由反应性聚硅氧烷和硅烷的不同的结合物范围制备固化涂层。

[0095] 因此, 在一个实施方案中, 本发明提供污垢控制涂料组合物, 它包括聚硅氧烷基粘结剂体系, 所述粘结剂体系包括用亲水低聚物/聚合物部分改性的一种或更多种聚硅氧烷组分, 和一种或更多种抗微生物剂, 其中亲水低聚物/聚合物部分与一种或更多种抗微生物剂之间的重量比范围为1:0.02-1:20, 尤其1:0.05-1:10, 和其中大于50wt%的粘结剂体系由聚硅氧烷部分为代表。

[0096] 在另一实施方案中, 本发明提供污垢控制涂料组合物, 它包括聚硅氧烷基粘结剂体系, 所述粘结剂体系包括在一个或两个端基处携带-Si(R*)₃基的一个或更多个亲水低聚物/聚合物部分, 其中每一R*独立地选自C₁₋₄烷基和C₁₋₄烷氧基(例如, 甲基, 乙基, 丙基, 丁基, 甲氧基, 乙氧基, 丙氧基和丁氧基), 且至少一个为C₁₋₄烷氧基, 或者R*是另一可缩合固化的端基, 且至少一个为C₁₋₄烷氧基, 或者至少一个是另一可固化的端基, 和一种或更多种抗微生物剂, 其中亲水低聚物/聚合物部分和一种或更多种抗微生物剂之间的重量比范围为1:0.02-1:20, 和其中大于50wt%的粘结剂体系由聚硅氧烷部分为代表。

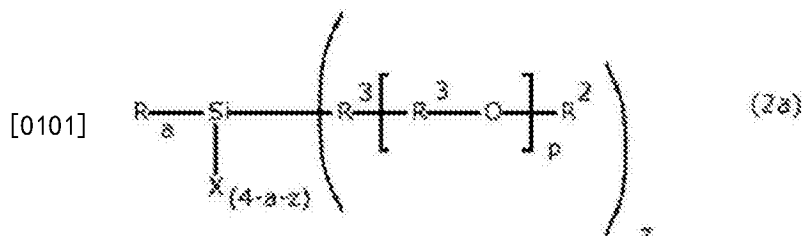
[0097] 在一个实施方案中, 一个或更多个亲水低聚物/聚合物部分在仅仅一个端基处携带-Si(R*)₃。按照这一方式, 可构造具有亲水低聚物/聚合物部分的接枝物的聚硅氧烷链的粘结剂。

[0098] 在另一实施方案中, 一个或更多个亲水低聚物/聚合物部分在两个端基处携带-Si(R*)₃端基。在固化过程中, 亲水组分被引入到交联的网络内并构成不可水解的亲水部分。按照这一方式, 可构造被亲水低聚物/聚合物部分链节(它们通过交联位点连接)隔开的聚硅氧烷链的粘结剂。

[0099] 在仍然进一步的实施方案中, 本发明提供污垢控制涂料组合物, 它包括聚硅氧烷

基粘结剂体系,所述粘结剂体系包括上式(2)的交联剂,其中R表示聚(氧化烯),和一种或更多种抗微生物剂,其中聚(氧化烯)和一种或更多种抗微生物剂之间的重量比范围为1:0.02-1:20。

[0100] 在仍然进一步的实施方案中,本发明提供污垢控制涂料组合物,它包括聚硅氧烷基粘结剂体系,所述粘结剂体系包括式(2a)的交联剂:



[0102] 其中每一R独立地表示未取代或取代的1-6个碳原子的单价烃基,或者可水解基团;每一X独立地代表可水解基团;每一R²独立地选自-H, C₁₋₄烷基(例如, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -CH(CH₃)₂, -CH₂CH₂CH₂CH₃), 苯基(-C₆H₅), 和C₁₋₄烷基羰基(例如, -C(=O)CH₃, -C(=O)CH₂CH₃和-C(=O)CH₂CH₂CH₃), 尤其-H和甲基;每一R³独立地选自C₂₋₅-亚烷基(例如, -CH₂CH₂-, -CH₂CH(CH₃)-, -CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH(CH₂CH₃)-, 亚芳基(例如, 1,4-亚苯基)和被芳基取代的C₂₋₅-亚烷基(例如1-苯基亚乙基), 尤其C₂₋₅-亚烷基, 例如-CH₂CH₂-和-CH₂CH(CH₃)-; p为0-50; a为0-2; z为1-3;

[0103] 和一种或更多种抗微生物剂,其中聚(氧化烯)和一种或更多种抗微生物剂之间的重量比范围为1:0.02-1:20,和其中大于50wt%的粘结剂体系由聚硅氧烷部分为代表。

[0104] 在上述实施方案的一个变体中,亲水低聚物/聚合物部分选自聚(乙烯吡咯烷酮), 聚[N-(2-羟丙基)甲基丙烯酰胺], 聚(丙烯酸), 聚(甘油), 聚HEMA, 多糖, 聚(乙烯醇), 聚酮, 聚(醛古罗糖醛酸酯)(poly(aldehyde guluronate)), 聚乙酰胺, 聚己内酯, 聚乙酸乙烯酯), 聚氧化烯, 例如聚(乙二醇), 聚(丙二醇), 聚(2-甲基-2-噁唑啉), 其中包括前述的共聚物, 尤其聚(氧化烯), 特别是聚氧化乙烯, 聚氧化丙烯和聚(氧化乙烯-共-氧化丙烯)。

[0105] 术语“聚硅氧烷基粘结剂体系”拟指粘结剂体系主要由聚硅氧烷部分组成,即大于50wt%, 优选大于60wt%, 例如大于70wt%的粘结剂体系由聚硅氧烷部分为代表。优选地, 聚硅氧烷部分占粘结剂体系(即, 粘结剂组分和交联剂)的50-99.99wt%, 例如50-99.9wt%, 尤其60-99.5wt%, 或50-99wt%, 或60-98wt%, 或70-97wt%, 或甚至70-99wt%, 或80-98wt%, 或90-97wt%。粘结剂体系的其余部分优选由亲水低聚物/聚合物部分和任何(非-聚硅氧烷-类型)的交联剂制成。据说亲水低聚物/聚合物部分优选占粘结剂体系的1-30wt%, 例如2-20wt%, 例如1-10wt%。

[0106] 抗微生物剂

[0107] 形成固化的污垢控制涂层所使用的涂料组合物还包括一种或更多种抗微生物剂。

[0108] 在本发明上下文中,该术语“抗微生物剂”拟指活性物质,其拟用于通过化学或者生物方法对任何有害的有机体予以消灭、阻止、促使无害、抑制活性、或者另外施加控制作用。

[0109] 抗微生物剂例证性的实例是选自如下的那些,金属-二硫代氨基甲酸盐,如双(二甲基二硫代氨基甲酸根合)锌,亚乙基-双(二硫代氨基甲酸根合)锌,亚乙基-双(二硫代-氨基甲酸根合)锰,和这些之间的络合物;双(1-羟基-2(1H)-吡啶-硫代根合-O,S)-铜;丙烯酸

铜;双(1-羟基-2(1H)-吡啶-硫代根合-0,S)-锌;苯基(双吡啶)-铋二氯;金属抗微生物剂,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,以及硫化铜;杂环氮化物,如3a,4,7,7a-四氢化-2-((三氯-甲基)-硫代)-1H-异吡啶-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-(甲磺酰)-吡啶,2-甲硫基-4-叔丁基氨基-6-环丙胺-s-三嗪,以及喹啉衍生物;杂环含硫化合物,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,以及2-(氰硫基甲硫基)-苯并噻唑;脲衍生物,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,以及N-(3,4-二氯苯基)-N,N-二甲基脲,N,N-二甲基氯代苯基脲;羧酸的酰胺或者酰亚胺;磺酸以及次磺酸,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-氟代-N-(4-甲基苯基)-甲烷次磺酰胺,2,2-二溴-3-次氨基-丙酰胺,N-(氟代二氯甲硫基)-邻苯二甲酰亚胺,N,N-二甲基-N'-苯基-N'-(氟代二氯甲硫基)-磺酰胺,以及N-羟甲基甲酰胺;羧酸的盐或者酯,如2-((3-碘代-2-丙炔基)氧)-乙醇苯基氨基甲酸酯以及N,N-二癸基-N-甲基-聚(氧乙基)丙酸铵;胺,如脱氢松香基-胺以及椰子二甲基胺;取代甲烷,如二(2-羟基乙氧基)甲烷,5,5'-二氯-2,2'-二羟基二苯基甲烷,以及亚甲基-双硫氰酸酯;取代苯,如2,4,5,6-四氯-1,3-苯二腈,1,1-二氯-N-((二甲基-氨基)-磺酰基)-1-氟代-N-苯基甲烷次磺酰胺,以及1-((二碘甲基)磺酰基)-4-甲基苯;四烷基卤化磷,如三正丁基十四烷基氯化磷;胍衍生物,如正-十二烷基盐酸胍;二硫化物,如双-(二甲基硫代氨基甲酰)-二硫化物,二硫化四甲基秋兰姆;含咪唑的化合物,如美托咪定(medetomidine);2-(对-氯苯基)-3-氰基-4-溴-5-三氟甲基吡咯及其混合物。

[0110] 目前优选该抗微生物剂不包含锡。

[0111] 目前优选的抗微生物剂是选自如下的一些,2,4,5,6-四-氯异邻苯二甲腈(百菌清),硫氰酸铜(硫氰酸亚铜),N-二氯-氟代甲硫基-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-(2,3-二甲基苯基)乙基]-3H-咪唑(Medetomidine),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)甲烷次磺酰胺(对甲抑菌灵),2-(氰硫基甲硫基)-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)-吡啶硫酮根合-0,S)-(T-4)锌(锌吡啶硫酮;吡硫翁锌),双(1-羟基-2(1H)-吡啶硫酮根合-0,S)-T-4)铜(铜吡啶硫酮;吡硫翁铜,Copper Omadine),亚乙基-1,2-双-二硫代氨基甲酸锌(锌-亚乙基-N-N'-二硫代氨基甲酸盐;代森锌),氧化铜(i),金属铜,3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲(Diuron)和二碘甲基-对甲苯基砒;Amical 48。优选至少一种抗微生物剂选自上述列举物。

[0112] 在特别优选的实施方案中,该抗微生物剂优选选自能有效应对诸如粘污物以及藻类之类的软质粘污的抗微生物剂。上述抗微生物剂的实例是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)-吡啶硫酮根合-0,S)-(T-4)锌(锌吡啶硫酮;吡硫翁

锌),双(1-羟基-2(1H)-吡啶硫酮根合-O,S)-T-4)铜(铜吡啶硫酮;吡硫翁铜),和锌亚乙基-1,2-双-二硫代氨基甲酸盐(锌-亚乙基-N-N'-二硫代氨基甲酸盐;代森锌),氧化铜(I),金属铜,硫氰酸铜(磺基氰酸亚铜),双(1-羟基-2(1H)-吡啶硫酮根合-O,S)-T-4)铜(铜吡啶硫酮;吡硫翁铜,Copper Omadine)。

[0113] 在进一步特别优选的实施方案中,该抗微生物剂是有机抗微生物剂,如吡硫翁络合物,如吡硫翁锌,或例如吡硫翁铜。有机抗微生物剂是完全地或部分有机来源的那些。

[0114] 如在美国专利US7,377,968中详述的,在由于例如高的水溶解度或者与基底组合物高度的不溶混性而导致该抗微生物剂快速脱离涂膜的情况下,可有益地以包封方式加入一种或多种抗微生物剂作为控制抗微生物剂剂量以及延长在涂膜中有效使用期限的方法。如果该游离抗微生物剂改变该聚硅氧烷基体性能的方式不利于该聚硅氧烷基体作防垢涂料的用途(例如机械完整性,干燥时间等),则也可以加入包封的抗微生物剂。

[0115] 在特别优选的实施方案中,该抗微生物剂是包封的4,5-二氯-2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮(Sea-Nine CR2)。

[0116] 该抗微生物剂优选在水中在25℃溶解度范围为0-20mg/L,如0.00001-20mg/L。

[0117] 该抗微生物剂典型地占涂料组合物的0.1-15%干重,例如0.5-8%干重,尤其1-6%干重。

[0118] 亲水低聚物/聚合物部分与一种或更多种抗微生物剂之间的相对重量比范围典型地为1:0.02-1:20,或1:0.05-1:20,或1:0.06-1:16,或1:0.08-1:12,或1:0.05-1:10,或1:0.1-1:10,甚至1:0.15-1:6,或1:0.05-1:5,或1:0.1-1:5,或1:0.2-1:4。在其他实施方案中,亲水低聚物/聚合物部分与一种或更多种抗微生物剂之间的相对重量比范围典型地为1:0.02-1:20,或1:0.05-1:20,或1:0.06-1:16,或1:0.08-1:14,或1:0.1-1:12,或1:0.05-1:10,甚至1:0.15-1:10,或1:0.05-1:9,或1:0.1-1:8,或1:0.2-1:7。

[0119] 催化剂

[0120] 形成固化的污垢控制涂层所使用的涂料组合物可进一步包括缩合催化剂,以加速交联。合适的催化剂的实例包括有机羧酸的有机金属和金属盐,例如二月桂酸二丁锡,二醋酸二丁锡,二辛酸二丁锡,2-乙基己酸二丁锡,二月桂酸二辛基锡,二醋酸二辛基锡,二辛酸二辛基锡,2-乙基己酸二辛基锡,二新癸酸二辛基锡,环烷酸锡,丁酸锡,油酸锡,辛酸锡,2-乙基己酸铋,辛酸铋,新癸酸铋,2-乙基己酸铁,2-乙基辛酸铅,2-乙基己酸钴,2-乙基己酸锰,2-乙基己酸锌,环烷酸锌,硬脂酸锌,环烷酸钴以及萘环烷酸(naphtenate)钛;钛酸以及锆酸的酯,如四丁基钛酸酯,四(2-乙基己基)钛酸酯,三乙醇胺钛酸酯,四(异丙烯氧基)钛酸酯,四丁醇钛,四丙醇钛;四异丙醇钛,四丙醇锆,四丁醇锆;螯合钛酸酯,如二异丙基双(乙酰丙酮基)钛酸酯。进一步的催化剂包括叔胺,例如三乙胺,四甲基亚乙基二胺(tetramethylethylenediamine),五甲基二亚乙基三胺和1,4-亚乙基哌嗪。进一步的实例包括胍基催化剂。在WO 2008/132196和US 2004/006190中公开了甚至进一步的缩合催化剂的实例。

[0121] 该催化剂可以单独使用或者两种或更多种催化剂结合使用。所用催化剂的数量取决于该催化剂以及交联剂活性以及所要求的干燥时间。在优选实施方案中,该催化剂浓度是该粘结剂(i)与该交联剂(ii)的总结合重量的0.01-10%,如0.01-3.0%,或5.0-10%,或0.1-4.0%,或1.0-6.0%。

[0122] 在一些实施方案中,不包括催化剂。

[0123] 亲水-改性的聚硅氧烷油

[0124] 组合物可进一步包括亲水-改性的聚硅氧烷油,即不与聚硅氧烷基粘结剂基体形成共价键的成分。亲水-改性的聚硅氧烷油广泛用作表面活性剂和乳化剂,因为在相同分子内兼有亲水和亲油基含量导致的。与以上讨论的聚硅氧烷组分相反,选择亲水-改性的聚硅氧烷油,以便它们不含可与粘结剂(或粘结剂组分)或交联剂(若存在的话)反应的基团,因此,亲水-改性的聚硅氧烷油意欲是非反应性的,尤其相对于粘结剂组分。特别地,亲水-改性的聚硅氧烷油不含任何硅-反应性基团,例如Si-OH基,可水解基团,例如Si-OR(例如烷氧基,肟,乙酰氧基等),以便避免与聚硅氧烷基粘结剂体系中的成分反应。

[0125] 典型地通过添加非离子的低聚或聚合基团(它们可以是极性和/或能氢键键合的),改性非反应性的亲水-改性的聚硅氧烷油,从而提高它们与极性溶剂,尤其与水,或者与其他极性的低聚或聚合基团的相互作用。这些基团的实例包括酰胺(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(甘油),聚HEMA,多糖,聚(乙烯醇)),酮(聚酮),醛(例如,聚(醛古罗糖醛酸酯)),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-噁唑啉))等,其中包括前述的共聚物。优选地,通过用聚氧化烯基改性,获得亲水性。

[0126] 与前面一样,应当理解聚硅氧烷油用其改性的亲水低聚物/聚合物部分是非-硅来源。优选地,以上提及的“低聚物”和“聚合物”包括至少3个重复单元,例如至少5个重复单元。在许多令人感兴趣的实施方案中,低聚物或聚合物包括3-1,000个重复单元,例如3-200,或5-150,或5-100个重复单元。

[0127] 在一些优选的实施方案中,亲水基(即低聚或聚合的基团)的数均分子量(M_n)范围为100-50,000g/mol,例如范围为100-30,000g/mol,尤其范围为200-20,000g/mol,或范围为200-10,000g/mol。

[0128] 在本说明书连同权利要求书中,在“亲水改性的聚硅氧烷油”上下文中的术语“亲水改性的”拟指聚硅氧烷用其改性的低聚或聚合基团本身(即,作为离散分子)在软化水中于25℃下具有的溶解度为至少1% (w/w)。

[0129] 尤其令人感兴趣的是其中亲水部分的相对重量为亲水改性的聚硅氧烷油总重量的大于或等于1% (例如1-90%),例如大于或等于5% (例如5-80%),尤其大于或等于10% (例如10-70%)的那些亲水改性的聚硅氧烷油。

[0130] 在优选的实施方案中,亲水改性的聚硅氧烷油(若存在的话)的数均分子量(M_n)范围为100-100,000g/mol,例如范围为250-75,000g/mol,尤其范围为500-50,000g/mol。

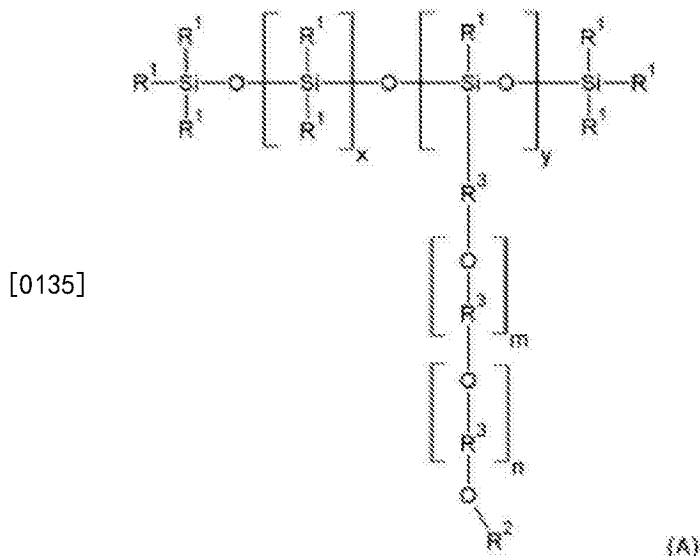
[0131] 还优选若亲水-改性的聚硅氧烷油(若存在的话)的粘度范围为10-20,000mPa·s,例如范围为20-10,000mPa·s,尤其范围为40-5,000mPa·s。

[0132] 除了使用亲水低聚物/聚合物部分改性的聚硅氧烷组分以外,还可使用亲水-改性的聚硅氧烷油控制抗微生物剂的浸出。

[0133] 在一个目前优选的实施方案中,亲水改性的聚硅氧烷油是聚(氧化烯)-改性的聚硅氧烷。

[0134] 在它的的一个变体中,聚(氧化烯)-改性的聚硅氧烷油是聚(氧化烯)链接枝到其上

的聚硅氧烷。这种亲水-改性的聚硅氧烷油的结构示例性实例为式(A)：

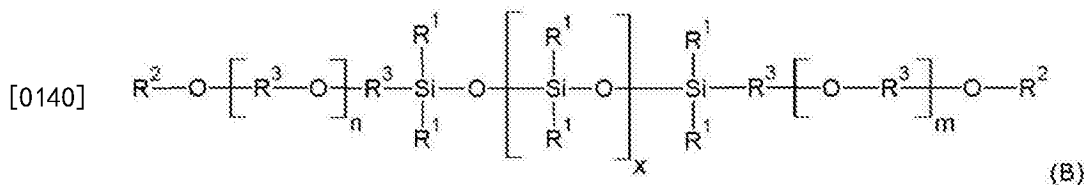


[0136] 其中每一R¹独立地选自C₁₋₅-烷基(其中包括直链或支链烷基)和芳基(例如,苯基(-C₆H₅)),尤其甲基;

[0137] 每一R²独立地选自-H, C₁₋₄-烷基(例如, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -CH(CH₃)₂, -CH₂CH₂CH₂CH₃), 苯基(-C₆H₅), 和C₁₋₄烷基羰基(例如, -C(=O)CH₃, -C(=O)CH₂CH₃和-C(=O)CH₂CH₂CH₃), 尤其-H和甲基; 每一R³独立地选自C₂₋₅-亚烷基(例如, -CH₂CH₂-, -CH₂CH(CH₃)-, -CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH(CH₂CH₃)-, 亚芳基(例如, 1,4-亚苯基)和被芳基取代的C₂₋₅-亚烷基(例如1-苯基亚乙基), 尤其C₂₋₅-亚烷基, 例如-CH₂CH₂-和-CH₂CH(CH₃)-); x为0-2500, y为1-100和x+y为1-2000; 和n为0-50, m为0-50和m+n为1-50。

[0138] 可商购的这类亲水-改性的聚硅氧烷油是DC5103 (Dow Corning), DC Q2-5097 (Dow Corning), 和DC193 (Dow Corning)。

[0139] 在它的另一变体中,聚(氧化烯)-改性的聚硅氧烷油是在其主链内引入聚(氧化烯)链的聚硅氧烷。这种亲水-改性的聚硅氧烷油结构的示例性实例是式(B):

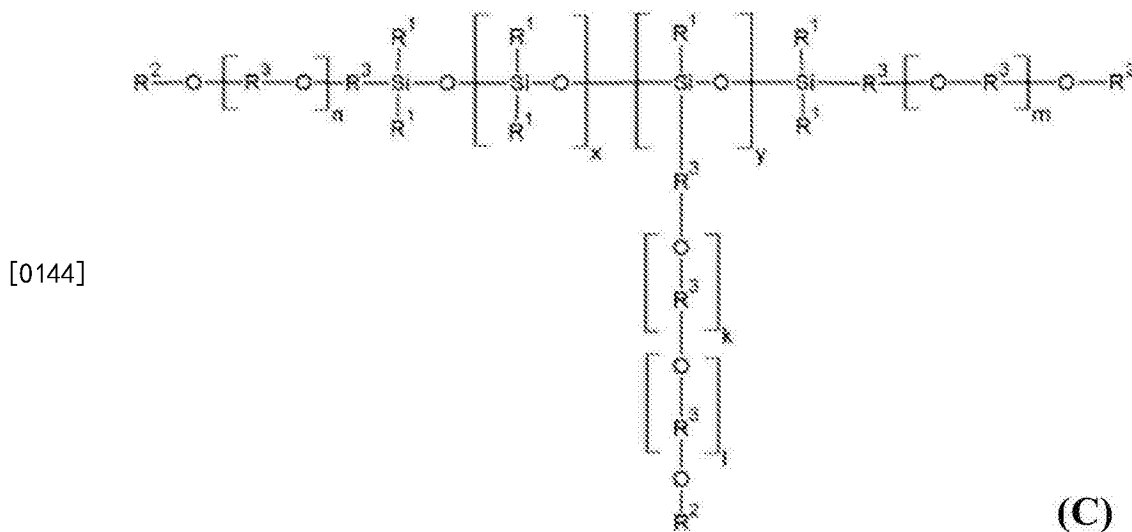


[0141] 其中每一R¹独立地选自C₁₋₅-烷基(其中包括直链或支链烷基)和芳基(例如,苯基(-C₆H₅)),尤其甲基;每一R²独立地选自-H,C₁₋₄-烷基(例如,-CH₃,-CH₂CH₃,-CH₂CH₂CH₃,-CH(CH₃)₂,-CH₂CH₂CH₂CH₃),苯基(-C₆H₅),和C₁₋₄烷基羰基(例如,-C(=O)CH₃,-C(=O)CH₂CH₃和-C(=O)CH₂CH₂CH₃),尤其-H和甲基;每一R³独立地选自C₂₋₅-亚烷基(例如,-CH₂CH₂-, -CH₂CH(CH₃)-, -CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH(CH₂CH₃)-),亚芳基(例如,1,4-亚苯基)和被芳基取代的C₂₋₅-亚烷基(例如1-苯基亚乙基),尤其C₂₋₅-亚烷基,例如-CH₂CH₂-和-CH₂CH(CH₃)-;x为0-2500,和n为0-50,m为0-50和m+n为1-50.

[0142] 可商购的这类亲水-改性的聚硅氧烷油是DC Q4-3669 (Dow Corning), DC Q4-3667 (Dow Corning) 和DC2-8692。

[0143] 在它的又一变体中,聚(氧化烯)-改性的聚硅氧烷油是在其主链内引入聚氧化烯

链且在其上接枝了聚氧化烯链的聚硅氧烷。这种亲水-改性的聚硅氧烷油结构的示例性实例是式(C)：



[0145] 其中每一R¹独立地选自C₁₋₅-烷基(其中包括直链或支链烃基)和芳基(例如,苯基(-C₆H₅)),尤其甲基;每一R²独立地选自-H,C₁₋₄-烷基(例如,-CH₃,-CH₂CH₃,-CH₂CH₂CH₃,-CH(CH₃)₂,-CH₂CH₂CH₂CH₃),苯基(-C₆H₅),和C₁₋₄烷基羰基(例如,-C(=O)CH₃,-C(=O)CH₂CH₃和-C(=O)CH₂CH₂CH₃),尤其-H和甲基;每一R³独立地选自C₂₋₅-亚烷基(例如,-CH₂CH₂-, -CH₂CH(CH₃)-, -CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH(CH₂CH₃)-),亚芳基(例如,1,4-亚苯基)和被芳基取代的C₂₋₅-亚烷基(例如1-苯基亚乙基),尤其C₂₋₅-亚烷基,例如-CH₂CH₂-和-CH₂CH(CH₃)-;x为0-2500,y为1-100和x+y为1-2000;k为0-50,l为0-50和k+l为1-50;和n为0-50,m为0-50和m+n为1-50。

[0146] 在上述结构 (A), (B) 和 (C) 中, 基团 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 等可存在于任何两种可能的取向内。类似地, 应当理解列出 x 和 y 次的链段在聚硅氧烷结构内典型地是无规分布的或者以嵌段形式分布。

[0147] 在这些实施方案和变体中,聚(氧化烯)优选选自聚氧化乙烯,聚氧化丙烯和聚(氧化乙烯-共-氧化丙烯),有时称为聚(乙二醇),聚(丙二醇)和聚(乙二醇-共-丙二醇)。因此,在上述结构(A),(B)和(C)中,连接两个氧原子的每一R³优选选自-CH₂CH₂-和-CH₂CH(CH₃)-,而连接硅原子和氧原子的每一R³优选选自C₂₋₅-烷基。

[0148] 应当理解,一种或更多种非-反应性的亲水-改性的聚硅氧烷油(若存在的话)可以是不同的类型,例如以上所述的两种或更多种的类型。

[0149] 在涂料组合物内包括用量为0.01-20%，例如0.05-10%的一种或更多种亲水-改性的聚硅氧烷油，以干重计。在一些实施方案中，一种或更多种亲水-改性的聚硅氧烷油占涂料组合物的0.05-7%干重，例如0.1-5%干重，尤其0.5-3%干重。在一些其他实施方案中，一种或更多种亲水-改性的聚硅氧烷油占涂料组合物的1-10%干重，例如2-9%干重，尤其2-7%干重，或3-7%干重，或3-5%干重，或4-8%干重。

[0150] 当包括一种或更多种亲水-改性的聚硅氧烷油时,一方面,粘结剂基体和一种或更多种亲水-改性的聚硅氧烷油中的亲水低聚物/聚合物部分的结合量和另一方面,一种或更多种抗微生物剂之间的比值范围典型地为1:0.02-1:20,或1:0.05-1:20,或1:0.06-1:16,或1:0.08-1:12,或1:0.1-10,甚至1:0.15-1:6,或1:0.1-1:5,或1:0.2-1:4。在其他实施方

案中,一方面,粘结剂基体和一种或更多种亲水-改性的聚硅氧烷油中的亲水低聚物/聚合物部分的结合量和另一方面,一种或更多种抗微生物剂之间的比值范围典型地为1:0.02-1:20,或1:0.05-1:20,或1:0.06-1:16,或1:0.08-1:14,或1:0.1-12,甚至1:0.15-1:10,或1:0.05-1:9,或1:0.1-1:8,或1:0.2-1:7。

[0151] 应当理解,在一些实施方案中,油漆涂层(和涂料组合物)完全不含任何亲水-改性的聚硅氧烷油。在一些其他实施方案中,油漆组合物(和涂料组合物)也不含在“添加剂”(i)下提及的任何非反应性的流体和任何氟化油(参考以下直接描述的)。这些组合物可称为“不含油”。

[0152] 氟化油

[0153] 作为亲水-改性的聚硅氧烷油的替代或者除了它以外,涂料组合物(和因此油漆涂层)可在其内包括一种或更多种氟化油。术语“油”固有地是指该成分没有与聚硅氧烷基粘结剂基体形成共价键。因此,氟化油不含可与粘结剂(或粘结剂组分)或交联剂(若存在的话)反应的基团,因此一种或更多种氟化油意欲为非反应性的,尤其相对于粘结剂组分。特别地,氟化油不含任何硅-反应性基团,例如Si-OH基,可水解基团例如Si-OR(例如烷氧基,肟基,乙酰氧基等)基等,以便避免与聚硅氧烷基粘结剂体系中的成分反应。

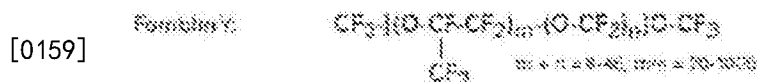
[0154] 优选一种或更多种氟化油(若存在的话)的粘度范围为10-20,000mPa·s,例如范围为20-10,000mPa·s,尤其范围为40-5,000mPa·s。

[0155] 在优选的实施方案中,氟化油(若存在的话)的数均分子量(M_n)范围为100-100,000g/mol,例如范围为250-75,000g/mol,尤其范围为500-50,000g/mol。

[0156] 可利用一种或更多种氟化油,控制一种或更多种酶的可接近性和/或控制任何抗微生物剂的浸出,以及在湿漆内分配酶。

[0157] 在一个实施方案中,一种或更多种氟化油选自氟代烷基改性的油,例如全氟化油,全氟烷基-改性的聚硅氧烷,全氟硅氧烷,全氟聚醚,全氟化烷烃,或全氟烷基改性的聚氧化烯,全氟聚氧化烯。

[0158] 这些油的可商购的实例是:



[0160] Lumiflon LF-200: (氟乙烯-烷基乙烯基醚) 交替共聚物。

[0161] 在另一实施方案中,一种或更多种氟化油选自氟代烷基改性的聚氧化烯聚硅氧烷油(例如PEG-PDMS)。这些化合物是用氟代烷基和聚氧化烯改性的聚硅氧烷,且可具有直链或支链/侧基结构,或直链和支链/侧基结构的组合。在直链形式中,该聚合物通常具有A-B-C结构,其中A是氟代烷基,B是聚硅氧烷和C是聚氧化烯。因此,每一聚硅氧烷分子仅仅具有一个氟代烷基和一个聚氧化烯基。在一个变体中,聚硅氧烷分子的改性是在支链/侧基结构内,其中氟代烷基和聚氧化烯基在非-端基位置内连接到聚硅氧烷主链处。这允许每一聚硅氧烷分子具有大于一个每一基团。可能的合成路线的实例公开于US 5,445,114中。

[0162] 这类氟化油似乎提供一些优点。在没有束缚于任何特定理论的情况下,认为(i)在固化过程中,油迁移到涂层表面上可能较高,这是氟化导致的;(ii)与非-氟化的类似物相比,氟化可减少油的亲和性以致对颜料的吸收。

[0163] 这些油的可商购的实例是Fluorosil 2110,一种全氟壬基乙基PEG-8二甲基聚硅

氧烷,和C1910,一种与Fluorosil 2110相同通式结构的氟化的有机硅聚醚。

[0164] 应当理解,一种或更多种非-反应性的氟化油(若存在的话)可以是不同的类型,例如以上所述的两种或更多种类型。

[0165] 若存在的话,一种或更多种氟化油典型地包括在涂料组合物内,其用量为0.01-20%,例如0.05-10%,以干重计。在一些实施方案中,一种或更多种氟化油占涂料组合物的0.05-7%干重,例如0.1-5%干重,尤其0.5-3%干重。在一些其他实施方案中,一种或更多种氟化油占涂料组合物的1-10%干重,例如2-9%干重,尤其2-7%干重,或3-7%干重,或3-5%干重,或4-8%干重。

[0166] 此外,若存在的话,与一种或更多种亲水-改性的聚硅氧烷油一起,一种或更多种氟化油和一种或更多种亲水-改性的聚硅氧烷油典型地包括在涂料组合物内,其结合量为0.01-20%,例如0.05-10%,以干重计。在一些实施方案中,一种或更多种氟化油占涂料组合物的0.05-7%干重,例如0.1-5%干重,尤其0.5-5%干重。在一些其他实施方案中,一种或更多种氟化油占涂料组合物的1-10%干重,例如2-9%干重,尤其2-7%干重,或3-7%干重,或2-6%干重,或3-5%干重,或4-8%干重。

[0167] 溶剂,添加剂,颜料和填料

[0168] 形成固化的污垢控制涂层所使用的涂料组合物可进一步包括溶剂和添加剂。

[0169] 溶剂的实例是脂肪族、脂环族以及芳香族烃类,如石油溶剂、环己烷、甲苯、二甲苯以及石脑油溶剂,酯,如甲氧基丙基乙酸酯、乙酸正丁酯以及乙酸2-乙氧乙基酯;八甲基三硅氧烷、及其混合物。或者替代地,溶剂体系可包括水或是水-基的(在溶剂体系内>50%水)。

[0170] 在一个实施方案中,溶剂选自脂肪族、脂环族以及芳香族烃类,如石油溶剂、环己烷、甲苯、二甲苯以及石脑油溶剂,酯,如甲氧基丙基乙酸酯、乙酸正丁酯以及乙酸2-乙氧乙基酯;八甲基三硅氧烷、及其混合物,优选沸点大于或等于110℃的那些溶剂。

[0171] 溶剂如果有的话,典型地占该涂料组合物5-50体积%。

[0172] 添加剂的实例是:

[0173] (i) 非反应性的流体,如有机基聚硅氧烷;如聚二甲基硅氧烷、甲基苯基聚硅氧烷;石油油剂及其组合;

[0174] (ii) 表面活性剂,如环氧丙烷或者环氧乙烷的衍生物,如烷基酚-环氧乙烷缩合物(烷基酚乙氧基化物);不饱和脂肪酸的乙氧基化单乙醇酰胺,如亚油酸的乙氧基化单乙醇酰胺;十二烷基硫酸钠;以及大豆磷脂;

[0175] (iii) 润湿剂以及分散剂,如公开在M.Ash和I.Ash,"Handbook of Paint and Coating Raw Materials, Vol.1",1996,Gower Publ.Lt d.,Great Britain,第821-823页和第849-851页中的那些;

[0176] (iv) 增稠剂以及抗沉降剂(例如触变剂),如胶体二氧化硅,水合硅酸铝(膨润土),三硬脂酸铝,单硬脂酸铝,黄原胶,温石棉,煅制二氧化硅,氢化蓖麻油,有机改性粘土,聚酰胺蜡以及聚乙烯蜡;

[0177] (v) 染料,如1,4-双(丁基氨基)蒽醌及其它蒽醌衍生物;甲苯胺染料等;和

[0178] (vi) 抗氧化剂,例如双(叔丁基)氢醌,2,6-双(叔丁基)苯酚,间苯二酚,4-叔丁基儿茶酚,三(2,4-二-叔丁基苯基)亚磷酸酯,季戊四醇四(3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)

丙酸酯), 双(2,2,6,6,-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯等。

[0179] 任何添加剂典型地占涂料组合物干重的0-30%, 例如0-15%。

[0180] 优选地, 涂料组合物包括一种或更多种增稠剂和/或抗沉降剂(例如触变剂), 优选用量为涂料组合物干重的0.2-10%, 例如0.5-5%, 例如0.6-4%。

[0181] 此外, 形成固化的污垢控制涂层所使用的涂料组合物可包括颜料和填料。

[0182] 在本发明范围中认为颜料以及填料涉及的是与可以被加到该涂料组合物但与粘合性能仅有有限联系的组分。“颜料”通常特征在于它们使最终的漆层变得不透明以及不透光, 而“填料”一般特征在于它们不使该漆不透光以及因此显然不构成遮掩该涂层以下的任何材料的作用。

[0183] 颜料的实例是分级的二氧化钛, 氧化铁红, 氧化锌, 炭黑, 石墨, 氧化铁黄, 钼酸盐红, 钼酸盐黄, 硫化锌, 氧化锑, 钠铝磷基硅酸盐, 喹吡啶酮, 酞菁蓝, 酞菁绿, 氧化铁黑, 靛蓝, 钴铝氧化物, 咔唑二噁嗪, 氧化铬, 异二氢吡啶橙, 双-乙酰乙酰基-邻联甲苯胺(o-tolidirole), 苯并咪唑酮奎萘酚(benzimidazolone), 奎萘酚黄(quinaphtalone yellow), 异二氢吡啶黄, 四氯异吡啶啉酮, 喹酞酮黄。

[0184] 填料的实例是碳酸钙, 如方解石, 白云石、滑石、云母、长石、硫酸钡、高岭土、霞石、二氧化硅、珍珠岩、氧化镁、以及石英粉等。填料(以及颜料)也可以以纳米管或者纤维的形式加入, 由此, 除该上述的填料实例外, 该涂料组合物也可以包含纤维, 例如通常且具体公开在WO 00/77102中的那些, 其引入本申请作为参考。

[0185] 任何颜料和/或填料典型地占该涂料组合物干重0-60%, 例如0-50%, 优选5-45%, 例如5-40%, 或5-35%, 或0.5-25%, 或1-20%。考虑到任何颜料和/或填料的密度, 这些成分典型地占涂料组合物固体体积的0.2-20%, 例如0.5-15%。

[0186] 为了有助于该涂料组合物易使用性(例如通过喷涂、刷或者辊涂技术), 该涂料组合物典型地粘度范围为25-25,000mPa·s, 如范围为150-15,000mPa·s, 尤其是在200-4000mPa·s范围内。

[0187] 制备该涂料组合物

[0188] 可以通过任何合适的涂漆生产领域内普通使用的技术制备该涂料组合物。由此, 可以利用混合器、高速分散器、球磨机、颗粒碾磨机、研磨机、三辊磨机等将各种组分一起混合。该涂料组合物典型地按双-或者三组分体系制备以及运送, 其应在使用之前当时合并以及充分混合。根据本发明所述的涂漆可以使用袋滤器、patron过滤器、线间隙过滤器、条缝过滤器(wedge wire filters)、多孔金属片过滤器(metal edge filters)、EGLM turnoclean过滤器(购自Cuno), DELTA粗滤过滤器(购自Cuno), 以及自清洗过滤器(购自Jenag)过滤或者通过振动过滤过程过滤。在实施例中公开了合适的制备方法实例。

[0189] 典型地通过混合两种或更多种组分来制备用于本发明方法中的涂料组合物, 例如两种预混合物、包含一种或更多种反应性的聚硅氧烷粘结剂的一种预混合物和包含一种或多种交联剂的一种预混合物。应理解, 当提及涂料组合物时, 它是待涂布的已混合的涂料组合物。此外, 表达为涂料组合物干重百分比的所有数量应该被理解为待涂布的所混合涂漆组合物的干重的百分比, 即该重量不包含该溶剂(如果使用溶剂的话)。

[0190] 油漆涂层的具体实施方案

[0191] 在一个优选的实施方案中, 油漆涂层(优选面漆层)包括:

[0192] (i) 60-98%干重,或70-93%全部油漆涂层组合物干重的一种或更多种反应性聚二有机基硅氧烷(例如,硅烷醇-封端的聚硅氧烷),用一种或更多种选自聚(氧化烯)中的亲水低聚物/聚合物部分改性的反应性聚硅氧烷和交联剂;和

[0193] (ii) 0.1-15%干重,或0.5-8%全部油漆涂层组合物干重的一种或多种有机抗微生物剂,其中亲水低聚物/聚合物部分和一种或多种抗微生物剂之间的重量比的范围为1:0.1-1:10。

[0194] 在另一优选的实施方案中,在不含湿气的环境内,通过混合100重量份硅烷醇封端的聚二有机基硅氧烷与0.5-30重量份可水解的交联剂,例如乙烯基三甲氧基硅烷或乙烯基肟基硅烷,使在以上提及的优选实施方案中的粘结剂预反应,形成单一组分的制剂。

[0195] 在上述实施方案中,油漆涂层(最多100%干重)的其余部分优选由选自添加剂,催化剂,颜料,填料和亲水-改性的聚硅氧烷油(优选选自聚(氧化烯)-改性的聚硅氧烷油中的那些)中的一种或更多种成分制成。

[0196] 优选地,根据上述实施方案的油漆涂层包括以上进一步规定的用量的添加剂,颜料和填料。

[0197] 施涂涂料组合物

[0198] 本发明的涂料组合物典型地施涂至基底表面的至少一部分上。

[0199] 该术语“施涂”是按它在涂料工业内的常规含义来使用。由此,“施涂”借助于任何常规方法来进行,例如通过刷涂、通过辊涂、通过喷涂、通过浸涂等。商业上最令人感兴趣的“施涂”涂料组合物的方式是喷涂。因此,优选该涂料组合物是可喷涂的。通过所属技术领域的专业人员已知的常规喷涂设备进行喷涂。典型地以干膜厚度为50-600 μm ,例如50-500 μm ,例如75-400 μm ,或20-100 μm 施涂该涂层。

[0200] 而且,该涂料组合物优选参考ASTM D 4400-99,针对抗流挂性(即涉及在没有流挂的情况下,在合适的膜厚下施涂到垂直表面上的能力),使得对于最多至少70 μm ,例如最多至少200 μm ,优选最多至少400 μm ,和尤其最多至少600 μm 的湿膜厚来说,它显示出抗流挂性。

[0201] 该术语“基底表面的至少一部分”指该涂料组合物可以施涂至该表面任一部分上的事实。对于许多用途而言,该涂料组合物至少施涂至该基底(例如船舶)的一部分上,其中该表面(例如船的船体)可与水、例如海水接触。

[0202] 该术语“基底”拟指该涂料组合物施涂到其上的固体材料。该基底典型地包括金属,如钢、铁、铝、或者玻璃纤维增强的聚酯。在最令人感兴趣的实施方案中,该基底是金属基底、尤其是钢基底。在备选替代的实施方案中,该基底是玻璃纤维增强的聚酯基底。在一些实施方案中,该基底是海洋结构体最外层表面的至少一部分。

[0203] 该术语“表面”以它的常规意义使用,以及指物体外边界。这样的表面的特定实例是海洋结构体表面,如船舶(包括而不限于船、游艇、汽艇、摩托艇、远洋班轮、拖船、油船、集装箱船及其它货运船、潜水艇、以及所有类型舰船),管道、海岸以及离岸机械、构造和所有类型物体如桥墩、桩、桥梁下部结构、水-电装置以及结构、在水下油井结构、网及其它水生的养殖装备、以及救生圈等。

[0204] 该基底表面可以是“未加修饰的”表面(例如钢表面)。然而,该基底典型地例如用防腐涂层和/或衔接层涂布,以致该基底表面由这样的涂层构成。如果存在的话,该(防腐和/或衔接)涂层典型地施涂的干膜总厚度为100-600微米,如150-450微米,例如200-400微

米。可替代地,该基底可以带有油漆涂层、例如磨损的污垢控制油漆涂层、或者类似物。

[0205] 在一个重要的实施方案中,该基底是金属基底(例如钢基底),其涂布有防腐涂层,如防腐环氧基涂层,例如固化环氧基涂层、或者车间底漆、例如富锌-车间底漆。在另一个相关的实施方案中,该基底是涂布有环氧基底漆涂层的玻璃纤维增强聚酯基底。

[0206] 应当理解措辞“污垢脱除”(以及污垢控制)涉及所有类型的表面,尤其暴露于含水环境或水性液体下的表面(例如,在储罐,管道等内)生物-结垢(即,有机物在表面上沉降)。然而,认为,本文定义的涂层对于避免或减少海洋生物-结垢,即涉及暴露于海洋环境下,尤其海水下的表面产生的生物-结垢是特别相关的。

[0207] 海洋结构体

[0208] 本发明还提供海洋结构体,其包含在其外表面至少一部分之上的最外面的污垢控制涂层,该涂层由如在上文所述的涂料组合物制备。特别地,至少带有最外面涂层的外表面的部分是所述结构体浸在水中的部分。

[0209] 该涂料组合物、在该基底表面上形成该涂层的方法以及该涂层特征都遵循在上文给出的指导。

[0210] 在一个实施方案中,该海洋结构体的污垢控制涂层体系可以由防腐层、衔接层以及如本文描述的污垢控制涂层组成。

[0211] 在一个备选替代的实施方案中,在用过的污垢控制涂层体系顶部之上,例如在用过的聚硅氧烷基污垢控制涂层顶部之上施涂污垢控制涂料组合物。

[0212] 在一个特定的上述海洋结构体实施方案中,该防腐层的总干膜厚度为100-600微米,如150-450微米,例如200-400微米;该衔接层的总干膜厚度为50-500微米,如50-400微米,例如75-350微米或者75-300微米或者75-250微米;以及该污垢控制涂层的总干膜厚度为20-500微米,如20-400微米,例如50-300微米。

[0213] 该海洋结构体的进一步的实施方案是其中所述结构体最外层表面的至少一部分涂布有油漆体系的那些,该油漆体系包含:

[0214] 通过施涂1-4层,如2-4层形成的总干膜厚度为150-400微米的环氧基涂料的防腐层;

[0215] 通过施涂1-2层形成的总干膜厚度为20-400微米的衔接层;和

[0216] 通过施涂1-2层形成的总干膜厚度为20-400微米的污垢控制涂层。

[0217] 在上述海洋结构体另一个实施方案中,该污垢控制涂料直接地施涂在该防腐层上而不使用衔接层。

[0218] 改进聚硅氧烷基涂料组合物防垢性能的用途

[0219] 本发明进一步涉及一种或多种亲水低聚物/聚合物部分改性的聚硅氧烷组分与一种或更多种抗微生物剂的结合物用于改进聚硅氧烷基涂料组合物的防垢性能的用途,其中亲水低聚物/聚合物部分与一种或更多种抗微生物剂之间的重量比范围为1:0.02-1:20。该结合物尤其与改进防粘质物以及藻类的防垢性能相关。

[0220] 应理解用亲水低聚物/聚合物部分改性的聚硅氧烷,抗微生物剂的类型,以及合适的聚硅氧烷基粘结剂体系的类型进一步定义如上,其用量以及各种组分的相对比例进一步定义如上。

[0221] 总体评定

[0222] 尽管本说明书和权利要求书偶而涉及聚硅氧烷等,但是应理解本文确定的涂料组合物可以包含,一种、两种或更多种类的各组分。在这样的实施方案中,各组分总量应该相当于以上对于各组分定义的用量。

[0223] 表述中“(s)”:化合物(s),聚硅氧烷(s),试剂(s)等表明可以存在一种、两种或更多种类的各组分。

[0224] 另一方面,当使用该措辞“一种”时,仅一种(1)相应组分存在。

[0225] 实施例

[0226] 材料

[0227] RF-5000,购自Shin-Etsu-Japan,硅烷醇-封端的聚二甲基硅氧烷

[0228] 二甲苯,本地供应者

[0229] 甲苯,本地供应者

[0230] Bayferrox 130M,购自Lanxess-德国,氧化铁

[0231] Aerosil R8200,购自Evonik Industries-德国,六甲基二硅氮烷处理过的熔凝硅石

[0232] DC550,购自Dow Corning-USA,非-反应性的甲基苯基聚硅氧烷

[0233] DC190,购自Dow Corning-USA,非-反应性的聚醚改性的聚硅氧烷

[0234] Copper Omadine,购自Arch Chemicals Inc.-爱尔兰,吡硫翁铜

[0235] SEA-NINETMCR2海洋防垢剂,购自Dow Microbial Control-USA,包封的DCOIT

[0236] Sea-NineTM211N,购自Dow Microbial Control-China,DCOIT

[0237] Silikat TES 40WN,购自Wacker Chemie-德国,硅酸乙酯

[0238] Neostann U-12,购自Nitto Kasai-日本,二月桂酸二丁锡

[0239] Acetylacetone,购自Wacker Chemie-德国,2,4-戊二酮

[0240] Dynasylan VTMO,购自Evonik Industries-德国,乙烯基三甲氧基硅烷

[0241] 在二甲苯内的铂-二乙烯基四甲基二硅氧烷络合物-2.1-2.4%的铂浓度,CAS No.68478-92-2

[0242] 聚二甲基硅氧烷,氢化物封端-MW_n=1100,当量=550g/eq

[0243] 甲基氢硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物,氢化物封端-MW_n=2300,当量=200g/eq

[0244] 聚乙二醇二烯丙基醚-MW_n=300g/mol,当量=150g/eq

[0245] 聚乙二醇单烯丙基醚(羟基封端)-MW_n=350g/mol,当量=350g/eq

[0246] 聚乙二醇单烯丙基醚(羟基封端)-MW_n=500g/mol,当量=500g/eq

[0247] 粘度

[0248] 在本申请连同权利要求书中,粘度依照ISO 2555:1989于25℃测量。

[0249] 模型油漆的制备方法

[0250] 侧基亲水改性的聚硅氧烷(HMP1):

[0251] 通过在三颈烧瓶内,在回流和连续的干燥氮气流动下,混合在50.0g不含水的甲苯中溶解的25.0g(聚二甲基硅氧烷-甲基氢硅氧烷,氢化物封端)与0.013g铂-二乙烯基四甲基二硅氧烷络合物在二甲苯内的溶液,以保持反应氛围不含湿气,从而制备侧基、可固化的聚(乙二醇)改性的聚硅氧烷。在反应烧瓶内使用磁搅拌器,保持合成过程中溶液搅拌。加热该溶液到80℃,向这一溶液中逐滴添加11.0g(乙烯基三甲氧基硅烷),并允许在80℃下反应

1小时。在完成反应之后,逐滴添加54.5g聚乙二醇单烯丙基醚,并允许在80℃下反应4小时。之后使用旋转蒸发仪,减压下部分除去溶剂,直到溶剂含量达到10%,获得最终产物HMP1。在HMP1中,PEG-改性的PDMS粘结剂的含量为90%w/w。在HMP1粘结剂内PEG的含量为60.2%w/w,以干重计算。

[0252] 直链亲水改性的聚硅氧烷(HMP2):

[0253] 通过在三颈烧瓶内,在回流和连续的干燥氮气流动下,混合在50.0g不含水的甲苯中溶解的5.00g(聚乙二醇二烯丙基醚)与0.013g铂-二乙烯基四甲基二硅氧烷络合物在二甲苯内的溶液,以保持反应氛围不含湿气,从而制备直链、可固化的聚(乙二醇)改性的聚硅氧烷。在反应烧瓶内使用磁搅拌器,保持合成过程中溶液搅拌。加热该溶液到65℃,向这一溶液中逐滴添加65.0g聚二甲基硅氧烷(氢化物封端),并允许在80℃下反应1小时。在完成反应之后,在80℃下逐滴添加35.0g乙烯基三甲氧基硅烷并允许在80℃下反应1小时。之后使用旋转蒸发仪,减压下部分除去溶剂,直到溶剂含量达到10%,获得最终产物HMP2。在HMP2中,PEG-改性的PDMS粘结剂的含量为90%w/w。在HMP2粘结剂内PEG的含量为4.8%w/w,以干重计算。

[0254] 侧基亲水改性的聚硅氧烷(HMP3):

[0255] 通过混合在50.0g不含水的甲苯中溶解的25.0g氢化物封端的聚二甲基硅氧烷-甲基氢硅氧烷,与0.14g铂-二乙烯基四甲基二硅氧烷络合物在二甲苯内的溶液,制备侧基可固化的聚(乙二醇)改性的聚硅氧烷。加热该溶液到80℃。向这一溶液中逐滴添加4.0g乙烯基三甲氧基硅烷并允许在80℃下反应1/2小时。在完成反应之后,逐滴添加68.5g聚乙二醇单烯丙基醚[A350],并允许在80℃下反应3小时。在HMP3中,PEG-改性的PDMS粘结剂的含量为66.1%w/w。在HMP3粘结剂内PEG的含量为70.3%w/w,以干重计算。

[0256] 直链亲水改性的聚硅氧烷(HMP4):

[0257] 通过混合在75.0g不含水的甲苯中溶解的100.0g氢化物封端的聚二甲基硅氧烷与0.17g铂-二乙烯基四甲基二硅氧烷络合物在二甲苯内的溶液,制备直链可固化的聚(乙二醇)改性的聚硅氧烷。在搅拌下加热该溶液到80℃。向这一溶液中逐滴添加1.7g聚乙二醇二烯丙基醚[AA300],并允许在80℃下反应2小时。在完成反应之后,在80℃下逐滴添加5.4g乙烯基三甲氧基硅烷并允许在80℃下反应1小时。在HMP4中,PEG-改性的PDMS粘结剂的含量为58.8%w/w。在HMP4粘结剂内PEG的含量为1.6%w/w,以干重计算。

[0258] 侧基亲水改性的聚硅氧烷(HMP5):

[0259] 通过混合在50.0g不含水的甲苯中溶解的25.0g氢化物封端的聚二甲基硅氧烷-甲基氢硅氧烷,与0.14g铂-二乙烯基四甲基二硅氧烷络合物在二甲苯内的溶液,制备侧基可固化的聚(乙二醇)改性的聚硅氧烷。加热该溶液到80℃。向这一溶液中逐滴添加4.0g乙烯基三甲氧基硅烷并允许在80℃下反应1/2小时。在完成反应之后,逐滴添加90.0g聚乙二醇单烯丙基醚[A500],并允许在80℃下反应3小时。在HMP5中,PEG-改性的PDMS粘结剂的含量为70.4%w/w。在HMP5粘结剂内PEG的含量为75.6%w/w,以干重计算。

[0260] 组合物A-Z

[0261] 在1L罐中,在配有叶轮盘(直径70mm)的Diaf溶解器内,在2000rpm下混合部分(i)硅烷醇-封端的聚二甲基硅氧烷,二甲苯,二氧化硅,聚酰胺蜡,氧化铁红,(抗微生物剂)15分钟。

[0262] 在1L罐中,在配有叶轮盘(直径70mm)的Diaf溶解器内,在500rpm下混合部分(ii)硅酸乙酯,(二甲苯),催化剂,2,4-戊二酮,(非-反应性亲水改性的聚硅氧烷油),(苯基甲基聚硅氧烷)2分钟。

[0263] 在干燥氮气下密闭容器部分(iii)(反应性亲水改性的聚硅氧烷),避免湿气。

[0264] 在施涂之前,混合部分(i),部分(ii)和部分(iii)成均匀的混合物。

[0265] 试验方法

[0266] 起泡试验箱试验

[0267] 该起泡试验箱试验用来测定用亲水低聚物/聚合物部分改性的聚硅氧烷对它们加入其中的PDMS涂料稳定性的影响。

[0268] 板的制备

[0269] 通过无空气喷涂施涂,用100微米(干膜厚度,DFT)工业环氧底漆(HEMPADUR Quattro 17634)涂布钢板(150×75×15mm)。在室温下干燥12-48小时以后,通过300微米间隙刮刀涂布有机硅衔接层(HEMPASIL Nexus 27302)。在干燥16-30小时后,通过400微米间隙刮刀施涂该面层油漆组合物。在该起泡试验箱中测试之前,该面板干燥24小时。

[0270] 测试

[0271] 相对水平成角度15度/60度,将具有该涂层体系的板表面暴露于40℃,饱和水蒸气下。该板反面暴露于室温下。在完成曝露期间以及之后在选择的检查周期下,评价在衔接层/面涂层之间粘合力以及该面层总体情况。

[0272] 在衔接层与面层之间粘合力的评价基于以下等级;

[0273]

粘合力	等级数值
失效/差	无粘合力/差的粘合力
良好	可接受的粘合力

[0274] 板暴露两月以及典型地每周检验。

[0275] 浮箱试验

[0276] 板的制备

[0277] 通过空气喷涂施涂,用100微米(DFT)工业环氧(HEMPEL Light Primer 45551)涂布在一侧喷砂以有益于涂层粘合的丙烯酸类板(150×200mm)。在室温下干燥6-24小时以后,通过300微米间隙刮刀施涂衔接层。干燥16-30小时之后,通过400微米间隙刮刀涂布该面层油漆组合物。在浮箱上浸入之前使板干燥至少72小时。

[0278] 测试

[0279] 在两不同的位置测试板:西班牙和新加坡。

[0280] 西班牙试验场地

[0281] 位于西班牙东北方的Vilanova。在此试验场地,板在平均温度17-18℃下浸入盐度范围为每1000份37-38份的海水中。

[0282] 新加坡试验场地

[0283] 在此试验场地,板在温度范围29-31℃下浸入盐度范围为每1000份29-31份的海水。每4-12周检验板以及根据以下等级评定;

[0284]

等级	描述
优异	仅有粘质物
良好	藻类+动物<10%
中等	10%<藻类+动物<25%
差	藻类+动物>25%

[0285] 实施例

[0286] 为了测试防垢性能,制备下述模型油漆。在模型油漆表内的所有物质以重量计,除非另有说明。在计算最终的聚硅氧烷基体中,所有可水解基团被认为完全水解,并通过与聚硅氧烷粘结剂的缩合反应,反应到基体内部。因此,硅酸乙酯贡献其41%的重量给最终聚硅氧烷基体的计算中,和乙烯基三甲氧基硅烷相应地贡献其重量的54%。但当计算粘结剂基体中的聚硅氧烷含量时,在计算中作为起始材料包括的成分具有以上提及的针对硅酸乙酯和乙烯基三甲氧基硅烷的校正。

[0287]

模型油漆	面漆层组合物 A	面漆层组合物 B
部分(i)		
硅烷醇-封端的聚二甲基硅氧烷	59.1	27.1
二甲苯	17.4	17.4
触变剂	2.2	2.2
颜料	4.1	4.1
抗微生物剂:		
吡硫翁铜	4.8	4.8
DCOIT		
包封的 DCOIT		
部分(i)的总量	87.6	55.6
部分(ii)		

[0288]

硅酸乙酯	2.3	2.3
二甲苯	3.6	3.6
二月桂酸二丁锡	0.4	0.4
2,4-戊二酮	1.1	1.1
部分(ii)的总量	7.4	7.4
部分(iii)		
侧基亲水改性的聚硅氧烷(HMP 1)	5	
直链亲水改性的聚硅氧烷(HMP 2)		37
部分(iii)的总量	5	37
部分(i), (ii), (iii)的总量	100	100
亲水低聚物/聚合物	2.71	1.59
亲水低聚物/聚合物: 抗微生物剂(I: x)	1.77	3.03
粘结剂相内%的 HMP 粘结剂	6.8	53
粘结剂基体内的聚硅氧烷含量(wt%)	95.8	97.2
在西班牙浮箱上的性能(8w)	良好	良好
粘合性	良好	良好

[0289] 备注: 实施例A,B阐述了当在油漆基体内引入亲水聚合物时, 含抗微生物剂的油漆组合物的性能。

[0290]

模型油漆	面漆层组合物 C	面漆层组合物 D	面漆层组合物 E(参考)
部分(i)			
硅烷醇-封端的聚二甲基硅氧烷	57.1	25.1	64.1
二甲苯	17.4	17.4	17.4
触变剂	2.2	2.2	2.2
颜料	4.1	4.1	4.1
抗微生物剂:			
吡硫翁铜	4.8	4.8	4.8

[0291]

部分(i)的总量	85.6	53.6	92.6
部分(ii)			
硅酸乙酯	2.3	2.3	2.3
非-反应性亲水改性的聚硅氧烷	2	2	
二甲苯	3.6	3.6	3.6
二月桂酸二丁锡	0.4	0.4	0.4
2,4-戊二酮	1.1	1.1	1.1
部分(ii)的总量	9.4	9.4	7.4
部分(iii)			
侧基亲水改性的聚硅氧烷(HMP 1)	5		
直链亲水改性的聚硅氧烷(HMP 2)		37	
部分(iii)的总量	5	37	0
部分(i), (ii), (iii)的总量	100	100	100
亲水低聚物/聚合物	2.71	1.59	0
亲水低聚物/聚合物: 抗微生物剂(1: x)	1.77	3.03	-
粘结剂相内%的 HMP 粘结剂	7.0	55	0
粘结剂基体内的聚硅氧烷含量 (wt%)	95.7	97.1	100
在新加坡浮箱上的性能(8w)	优良	优良	中等(fair)
粘合性	良好	良好	良好

[0292] 备注: 实施例C,D阐述了在具有反应到粘结剂上的亲水低聚物/聚合物部分的组合物内添加亲水改性的聚硅氧烷油的影响。参考实施例E表明不具有反应到粘结剂上的亲水部分的含抗微生物剂的油漆制剂。

[0293] 在下述实施例中, 以固化漆膜的干重形式提供涂料组合物。

[0294]

模型油漆	面漆层组合物 F	面漆层组合物 G(参考)
部分(i)		
硅烷醇-封端的聚二甲基硅氧烷	63.0	63.0
触变剂	2.9	2.9
颜料	5.4	11.6
抗微生物剂:		
吡硫翁铜	6.2	0.0
部分(i)的总量	77.5	77.5
部分(ii)		
硅酸乙酯	0.9	0.9
非-反应性亲水改性的聚硅氧烷	0.0	0.0
二月桂酸二丁锡	0.5	0.5
部分(ii)的总量	1.4	1.4
部分(iii)		
侧基亲水改性的聚硅氧烷(HMP3)	21.0	21.0
部分(iii)的总量	21.0	21.0
部分(i), (ii), (iii)的总量	99.9	99.9
亲水低聚物/聚合物	14.8	14.8
亲水低聚物/聚合物: 抗微生物剂(I: x)	0.42	0
粘结剂相内%的 HMP 粘结剂	25	25
粘结剂基体内的聚硅氧烷含量(wt%)	82.4	82.4
在西班牙浮箱上的性能(7w)	优良	良好

[0295] 备注: 实施例F和参考例G表明当添加抗微生物剂到亲水改性的聚硅氧烷基污垢脱离涂料中时的性能改进。

[0296]

模型油漆	面漆层组合物 H(参考)	面漆层组合物 I	面漆层组合物 F	面漆层组合物 J	面漆层组合物 K(参考)
部分(i)					
硅烷醇-封端的聚二甲基硅氧烷	83.7	75.5	63.0	42.1	83.7
触变剂	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9
颜料	5.4	5.4	5.4	5.4	11.6
抗微生物剂:					
吡硫翁铜	6.2	6.2	6.2	6.2	
部分(i)的总量	98.2	90.0	77.5	56.5	98.2
部分(ii)					
硅酸乙酯	1.2	1.1	0.9	0.6	1.2
非-反应性亲水改性的聚硅氧烷	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
二月桂酸二丁锡	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
部分(ii)的总量	1.7	1.6	1.4	1.2	1.7
部分(iii)					
侧基亲水改性的聚硅氧烷(HMP3)		8.4	21.0	42.1	
部分(iii)的总量		8.4	21.0	42.1	
部分(i), (ii), (iii)的总量	99.9	100.1	99.9	99.8	99.9
亲水低聚物/聚合物	0	5.9	14.8	29.6	
亲水低聚物/聚合物: 抗微生物剂(I: x)	-	1.1	0.42	0.21	
粘结剂相内%的 HMP 粘结剂	0	10	25	50	0
粘结剂基体内的聚硅氧烷含量(wt%)	100	93.0	82.4	64.6	100
在新加坡浮箱上的性能(8w)	差	优良	优良	优良	差

[0297] 备注: 实施例I, F和J表明与在不具有亲水部分的聚硅氧烷粘结剂内的抗微生物剂(参考例H) 和不具有亲水部分的不含抗微生物剂的聚硅氧烷(参考例K) 相比, 具有抗微生物剂的亲水改性的粘结剂的改进的性能。

[0298]

模型油漆	面漆层组 合物 L	面漆层 组合物 M	面漆层 组合物 N	面漆层 组合物 O	面漆层组合 物 H(参考)
部分(i)					
硅烷醇-封端的聚二 甲基硅氧烷	63.0	75.5	74.5	76.5	83.7
触变剂	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9
颜料	5.4	5.4	11.5	11.8	5.4
抗微生物剂:					
吡硫翁铜	6.2	6.2	4.0	1.5	6.2
部分(i)的总量	77.5	90.0	92.9	92.7	98.2
部分(ii)					
硅酸乙酯	0.9	1.1	1.1	1.1	1.2
非-反应性亲水改性 的聚硅氧烷	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
二月桂酸二丁锡	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
部分(ii)的总量	1.4	1.6	1.6	1.6	1.7
部分(iii)					
侧基亲水改性的聚 硅氧烷(HMP5)	21.0	8.4	5.5	5.6	
部分(iii)的总量	21.0	8.4	5.5	5.6	
部分(i), (ii), (iii)的 总量	99.9	100.0	100.0	99.9	99.9
亲水低聚物/聚合物	15.9	6.4	4.2	4.2	0
亲水低聚物/聚合物:	0.39	0.98	0.96	0.35	-

[0299]

抗微生物剂(l: x)					
粘结剂相内%的 HMP 粘结剂	25.0	10.0	6.8	6.8	0
粘结剂基体内的聚 硅氧烷含量(wt%)	81.1	92.5	94.8	94.9	100
在新加坡浮箱上的 性能(8w)	优良	优良	良好	中等	差

[0300] 备注:组合物L-0是亲水改性的聚硅氧烷粘结剂的性能的进一步的实例。与组合物H所示的不含抗微生物剂的参考例的相比,在实施例L-0中还表明在抗微生物剂和亲水低聚物/聚合物之间的不同比值得到改进的性能。

[0301]

模型油漆	面漆层组 合物 H(参 考)	面漆层 组合物 P	面漆层 组合物 Q	面漆层 组合物 R	面漆层组 合物 K(参考)
部分(i)					
硅烷醇-封端的聚二 甲基硅氧烷	83.7	71.6	71.6	75.5	83.7
触变剂	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9
颜料	5.4	5.4	5.4	5.4	11.6
抗微生物剂:					
吡硫翁铜	6.2	6.2	6.2		
DCOIT				6.2	
部分(i)的总量	98.2	86.1	86.1	90.0	98.2
部分(ii)					
硅酸乙酯	1.2	1.1	1.1	1.1	1.2
非-反应性亲水改性 的聚硅氧烷	0.0	0.0	3.9	0.0	
非反应性的苯基改	0.0	3.9	0.0	0.0	

[0302]

性的聚硅氧烷					
二月桂酸二丁锡	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
部分(ii)的总量	1.7	5.5	5.5	1.6	1.7
部分(iii)					
侧基亲水改性的聚 硅氧烷(HMP3)		8.4	8.4	8.4	
部分(iii)的总量		8.4	8.4	8.4	
部分(i), (ii), (iii)的 总量	99.9	100.0	100.0	100.0	99.9
亲水低聚物/聚合物	0	5.9	5.9	5.9	
亲水低聚物/聚合物: 抗微生物剂(I: x)		1.05	1.05	1.05	
粘结剂相内%的 HMP 粘结剂	0	10.4	10.4	9.88	0
粘结剂基体内的聚 硅氧烷含量(wt%)	100	92.7	92.7	93.0	100
在新加坡浮箱上的 性能(8w)	差	优良	优良	中等	差

[0303] 备注: 实施例R表明在亲水改进的聚硅氧烷粘结剂基体内不同抗微生物剂的效果。实施例P和Q表明在含抗微生物剂的亲水改性的聚硅氧烷粘结剂内添加非-反应性聚硅氧烷油的效果。

[0304]

模型油漆	面漆层组 合物 H(参 考)	面漆层 组合物 S	面漆层 组合物 T	面漆层 组合物 U	面漆层组合 物 V
部分(i)					
硅烷醇-封端的聚二 甲基硅氧烷	83.7	42.1	63	41.8	42.5
触变剂	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9
颜料	5.4	5.4	5.4	11.6	11.8
抗微生物剂:					
吡硫翁铜	6.2	6.2	6.2	4	1.5
部分(i)的总量	98.2	56.6	77.5	60.3	58.7
部分(ii)					
硅酸乙酯	1.2	0.6	0.9	1.1	1.1
非-反应性亲水改性 的聚硅氧烷	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
二月桂酸二丁锡	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
部分(ii)的总量	1.7	1.1	1.4	1.6	1.6
部分(iii)					
直链亲水改性的聚 硅氧烷(HMP4)		42.1	21.0	38.1	39.6
部分(iii)的总量		42.1	21.0	38.1	39.6
部分(i), (ii), (iii)的 总量	99.9	99.9	99.9	100.0	100.0
亲水低聚物/聚合物	0	0.67	0.33	0.60	0.63
亲水低聚物/聚合物: 抗微生物剂(I: x)	-	9.28	18.6	6.61	2.39
粘结剂相内%的 HMP 粘结剂	0	50.0	25.0	47.0	47.6

[0305]

粘结剂基体内的聚硅氧烷含量(wt%)	100	99.2	99.6	99.2	99.2
在新加坡浮箱上的性能(6w)	差	良好	中等	中等	中等

[0306]

模型油漆	面漆层组合物 X(参考)	面漆层组合物 Y(参考)	面漆层组合物 Z(参考)
部分(i)			
硅烷醇-封端的聚二甲基硅氧烷	83.7	42.1	63.1
触变剂	2.9	2.9	2.9
颜料	11.6	11.6	11.6
抗微生物剂:			
吡硫翁铜			
部分(i)的总量	98.2	56.7	77.6
部分(ii)			
硅酸乙酯	1.2	0.6	0.9
非-反应性亲水改性的聚硅氧烷	0.0	0.0	0.0
二月桂酸二丁锡	0.5	0.5	0.5
部分(ii)的总量	1.7	1.1	1.4
部分(iii)			
直链亲水改性的聚硅氧烷 (HMP4)		42.1	21.0
部分(iii)的总量		42.1	21.0
部分(i), (ii), (iii)的总量	99.9	100.0	100.0
亲水低聚物/聚合物	0	0.67	0.33
亲水低聚物/聚合物: 抗微生物 剂(I: x)	-	-	-

[0307]	粘结剂相内%的 HMP 粘结剂	0	50.0	25.0
	粘结剂基体内的聚硅氧烷含量 (wt%)	100	99.2	99.6
	在新加坡浮箱上的性能(8w)	差	差	差

[0308] 备注:实施例S,T,U和V表明添加抗微生物剂到ABA型亲水改性的聚硅氧烷粘结剂内的性能改进。参考例H和X是分别有和无抗微生物剂的未改性的聚硅氧烷粘结剂组合物。参考例Y和Z阐述了不具有抗微生物剂的直链亲水改性的聚硅氧烷的性能。