



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111448267 B

(45) 授权公告日 2022.11.04

(21) 申请号 201880078709.X

A·L·帕瑞 G·邓福德

(22) 申请日 2018.07.13

C·普赖斯

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111448267 A

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247

(43) 申请公布日 2020.07.24

专利代理师 王丹丹 刘金辉

(30) 优先权数据
17207444.5 2017.12.14 EP

(51) Int.Cl.
C09D 5/16 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2020.06.05

(56) 对比文件

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2018/069081 2018.07.13

CN 103748157 A, 2014.04.23

CN 1427054 A, 2003.07.02

(87) PCT国际申请的公布数据
W02019/115020 EN 2019.06.20

CN 102782057 A, 2012.11.14

CN 105143361 A, 2015.12.09

CN 104159980 A, 2014.11.19

(73) 专利权人 阿克佐 诺贝尔国际涂料股份有
限公司
地址 荷兰阿纳姆

WO 2015/131032 A1, 2015.09.03

WO 99/26992 A1, 1999.06.03

WO 01/81474 A1, 2001.11.01

CN 102964974 A, 2013.03.13

审查员 邓力鸣

(72) 发明人 J·D·辛克莱-戴 K·J·雷诺兹
C·M·凯恩斯 L·汉密尔顿

权利要求书2页 说明书15页

(54) 发明名称

污损脱附涂料组合物、涂有此涂料组合物的
基材及此涂料组合物的用途

一种涂有该污损脱附涂料组合物的基材,一种使
使用该涂料组合物控制人造客体表面上的水生生
物污损的方法,和该涂料组合物用于控制人造客
体表面上的水生生物污损的用途。

(57) 摘要

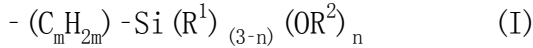
本发明涉及一种用于控制人造客体上的水
性生物污损的非水性液体污损脱附涂料组合物,
其包含可固化树脂体系(A),该体系包含i)不含
氟原子且具有选自聚氨酯、聚醚、聚酯、聚碳酸酯
或其两种或多种的杂化物的骨干且具有至少一
个端位或侧位烷氧基甲硅烷基的可固化聚合物,
和ii)任选的固化剂和/或催化剂;以及(B)海洋
生物杀伤剂和/或不可固化的非挥发性化合物,
其选自氟化聚合物、甾醇和甾醇衍生物以及亲水
改性的聚硅氧烷油,其中所述涂料组合物基本上
不含可固化的聚硅氧烷,且其中所述涂料组合物
基本上不含除不可固化的亲水改性聚硅氧烷油
以外的不可固化的聚硅氧烷。本发明进一步涉及

CN 111448267 B

1. 一种用于控制人造客体上水生生物污损的非水性液体污损脱附涂料组合物,其包含:

(A) 可固化树脂体系,其包含:

i) 不含氟原子且具有选自聚氨酯、聚醚、聚酯、聚碳酸酯或其两种或更多种的杂化物的骨干且具有至少一个下式的端位烷氧基甲硅烷基的可固化聚合物:



其中:

n为1、2或3;

R¹和R²各自独立地为具有1-6个碳原子的烷基;

m为1-20的整数,和

ii) 任选的固化剂和/或催化剂;以及

(B) 不可固化的非挥发性化合物,所述不可固化的非挥发性化合物选自甾醇和甾醇衍生物以及亲水改性的聚硅氧烷油,

其中所述涂料组合物基本上不含可固化的聚硅氧烷,并且其中所述涂料组合物基本上不含除不可固化的亲水性改性聚硅氧烷油以外的不可固化的聚硅氧烷。

2. 根据权利要求1所述的污损脱附涂料组合物,其中可固化聚合物(i)具有至少两个式(I)的烷氧基甲硅烷基端基。

3. 根据权利要求1所述的污损脱附涂料组合物,其中至少一个端位或侧位烷氧基甲硅烷基经由氨基甲酸酯或脲连接链连接至可固化聚合物(i)的骨干。

4. 根据权利要求2所述的污损脱附涂料组合物,其中至少一个端位或侧位烷氧基甲硅烷基经由氨基甲酸酯或脲连接链连接至可固化聚合物(i)的骨干。

5. 根据权利要求1-4中任一项所述的污损脱附涂料组合物,其中m为1或3。

6. 根据权利要求1-4中任一项所述的污损脱附涂料组合物,其中R¹和R²各自独立地为具有1-4个碳原子的烷基。

7. 根据权利要求5所述的污损脱附涂料组合物,其中R¹和R²各自独立地为具有1-4个碳原子的烷基。

8. 根据权利要求6所述的污损脱附涂料组合物,其中R²为甲基或乙基。

9. 根据权利要求7所述的污损脱附涂料组合物,其中R²为甲基或乙基。

10. 根据权利要求1-4中任一项所述的污损脱附涂料组合物,其中可固化树脂体系包含选自四烷氧基原硅酸酯及其部分缩合物、有机官能烷氧基硅烷及其组合的固化剂。

11. 根据权利要求9所述的污损脱附涂料组合物,其中可固化树脂体系包含选自四烷氧基原硅酸酯及其部分缩合物、有机官能烷氧基硅烷及其组合的固化剂。

12. 根据权利要求10的污损脱附涂料组合物,其中固化剂为四烷氧基原硅酸酯或其部分缩合物,选自氨基烷氧基硅烷、缩水甘油氧基烷氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基烷氧基硅烷、氨基甲酸酯基烷氧基硅烷和具有异氰脲酸酯官能团的烷氧基硅烷的有机官能烷氧基硅烷,或其组合。

13. 根据权利要求10所述的污损脱附涂料组合物,其中固化剂为在有机官能团的α位上具有烷氧基甲硅烷基官能团的有机官能烷氧基硅烷,并且所述涂料组合物基本上不含固化催化剂。

14. 根据权利要求13所述的污损脱附涂料组合物,其中固化剂为(N,N-二乙基氨基甲基)三乙氧基硅烷。

15. 根据权利要求1-4中任一项所述的污损脱附涂料组合物,其中所述涂料组合物不含海洋生物杀伤剂。

16. 根据权利要求11所述的污损脱附涂料组合物,其中所述涂料组合物不含海洋生物杀伤剂。

17. 根据权利要求1-4中任一项所述的污损脱附涂料组合物,其中所述涂料组合物包含不可固化的非挥发性化合物,其选自亲水改性的聚硅氧烷油。

18. 根据权利要求16所述的污损脱附涂料组合物,其中所述涂料组合物包含不可固化的非挥发性化合物,其选自亲水改性的聚硅氧烷油。

19. 根据权利要求17的污损脱附涂料组合物,其中不可固化的非挥发性亲水改性的聚硅氧烷油为聚氧化烯改性的聚硅氧烷。

20. 一种涂有根据权利要求1-19中任一项所述的污损脱附涂料组合物的基材。

21. 根据权利要求20所述的基材,其中所述基材涂有多层涂漆体系涂覆,所述体系包含:

-任选的施加至基材上且由底漆涂料组合物沉积的底漆层;

-施加至基材或任选的底漆层上的粘结涂层,其由包含具有可固化烷氧基甲硅烷基官能团的粘合剂聚合物的粘结涂料组合物沉积;以及

-施加至粘结涂层上的面漆层,所述面漆层由根据权利要求1-19中任一项的污损脱附涂料组合物沉积。

22. 根据权利要求20或21所述的基材,其中粘结涂料组合物包含具有可固化烷氧基甲硅烷基官能团的聚丙烯酸酯。

23. 一种控制人造客体表面上的水生生物污损的方法,包括以下步骤:

(a) 将根据权利要求1-19中任一项的污损脱附涂料组合物施加至人造客体的至少一部分表面上;

(b) 使污损脱附涂料组合物固化,从而形成固化的污损脱附涂层;以及

(c) 将人造客体至少部分地浸入水中。

24. 根据权利要求23所述的方法,进一步包括在施加污损脱附涂料组合物之前,在人造客体的至少一部分表面上施加由包含具有可固化烷氧基甲硅烷基官能团的粘合剂聚合物的粘结涂料组合物沉积的粘结涂层的步骤。

25. 根据权利要求24所述的方法,其中粘结涂料组合物包含具有可固化烷氧基甲硅烷基官能团的聚丙烯酸酯。

26. 根据权利要求1-19中任一项所述的污损脱附涂料组合物用于控制人造客体上水生生物污损的用途。

污损脱附涂料组合物、涂有此涂料组合物的基材及此涂料组合物的用途

发明领域

[0001] 本发明涉及一种用于控制人造客体上水生生物污损的非水性液体污损脱附涂料组合物,涂有该涂料组合物的基材,和该涂料组合物用于控制人造客体上水生生物污损的用途。

[0002] 发明背景

[0003] 人造结构如船和艇壳、浮标、钻井平台、干船坞设备、采油钻塔、水产养殖设备和浸没在水中或有水流过其中的网和管,易被水生生物如绿藻和褐藻、藤壶、贻贝等污损。该结构通常是金属的,但也可由其他结构材料制成,例如混凝土、玻璃增强塑料或木材。该污损对船和艇壳是有害的,因为其增加了在水中运动期间的摩擦阻力。其结果是速度降低,燃料消耗增加。其对静态结构如钻井平台的支架和油气生产、精炼和储存设备是有害的,首先是因为厚的污损层对波浪和水流的阻力可在结构中引起不可预测和潜在危险的应力,其次是因为污损使得难以检查结构的缺陷如应力开裂和腐蚀。其在管道例如冷却水入口和出口中是有害的,因为有效横截面积因污损而减小,其结果是流速降低。

[0004] 已知具有聚硅氧烷基树脂的涂层抵抗水生生物的污损。该涂层例如公开在GB1307001和US3,702,778中。据信,该涂层提供了生物体不能容易地粘附的表面,因此它们可被称为污损脱附(fouling release)或污损阻抗(fouling resistant)涂层而不是防污损(anti-fouling)涂层。硅橡胶和硅氧烷化合物通常具有非常低的毒性。

[0005] W02014/131695描述了一种防污损组合物,其包含可固化的含有机硅氧烷的聚合物和氟化的含氧化烯的聚合物或低聚物。

[0006] 基于可固化聚硅氧烷树脂的涂料组合物在室温下相对柔软。为了改善聚硅氧烷涂层的机械性能,已将聚硅氧烷基涂料与更强的聚合物如环氧树脂或聚氨酯掺混或交联。

[0007] W02012/146023公开了一种单包可湿气固化的涂料组合物,其包含10-99重量%硅烷封端的聚氨酯和1-90重量%硅烷封端的聚硅氧烷。所述聚氨酯和聚硅氧烷自交联以形成有机-无机杂化网络。在表面发生微相分离,聚硅氧烷形成具有低表面能的表面结构,从而提供污损脱附性能。

[0008] W02013/107827公开了一种涂料组合物,其用作污损脱附涂层中的粘结涂层(tie coat)或面漆,该组合物包含可固化的聚硅氧烷和硅烷封端的聚氨酯。所述可固化的聚硅氧烷和硅烷封端的聚氨酯被设计为共固化。

[0009] 尽管在提供污损脱附性能方面非常好,但聚硅氧烷树脂的重要缺点是许多其他树脂无法粘附到被聚硅氧烷树脂污染的表面。因此,如果由于聚硅氧烷基涂料的过度喷涂或溢出,表面被聚硅氧烷树脂污染,则必须清洁该表面,然后才可以将底漆或其他涂层施加至其上。基于非聚硅氧烷基树脂的涂料组合物被少量聚硅氧烷基组合物污染,这也会对涂层的美观产生负面影响。这通常引起针孔和鱼眼效应。因此,必须为聚硅氧烷基和非聚硅氧烷基涂料使用单独的设备。即使含有非常少量聚硅氧烷树脂的涂料组合物也会产生污染问题。

[0010] 因此,本领域需要不引起污染问题同时具有良好的污损脱附和机械性能的污损脱附涂料组合物。

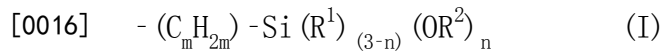
[0011] 发明概述

[0012] 令人惊讶的是,现已发现,通过使用包含具有末端和/或侧烷氧基甲硅烷基的特定有机聚合物主链的树脂体系(A),以及作为其他防污损化合物(B)的海洋生物杀伤剂和/或选自氟化聚合物、甾醇和甾醇衍生物及亲水改性聚硅氧烷油的不可固化的非挥发性化合物,可提供非水性污损脱附涂料组合物,其中该涂料组合物基本上不含可固化的聚硅氧烷树脂,且除了不可固化的亲水改性聚硅氧烷油以外基本上不含不可固化的聚硅氧烷。

[0013] 因此,本发明的第一方面提供了一种用于控制人造客体上水生生物污损的非水性污损脱附涂料组合物,其包含:

[0014] (A) 可固化树脂体系,其包含:

[0015] i) 不含氟原子且具有选自聚氨酯、聚醚、聚酯、聚碳酸酯或其两种或更多种的杂化物的骨干且具有至少一个下式的端位或侧位烷氧基甲硅烷基的可固化聚合物:



[0017] 其中:

[0018] n为1、2或3,优选为2或3;

[0019] R¹和R²各自独立地为具有1-6个碳原子,优选1-4个碳原子的烷基;

[0020] m为1-20的整数,和

[0021] ii) 任选的固化剂和/或催化剂;以及

[0022] (B) 海洋生物杀伤剂和/或不可固化的非挥发性化合物,所述不可固化的非挥发性化合物选自氟化聚合物、甾醇和甾醇衍生物以及亲水改性的聚硅氧烷油,

[0023] 其中所述涂料组合物基本上不含可固化的聚硅氧烷,并且其中所述涂料组合物基本上不含除不可固化的亲水性改性聚硅氧烷油以外的不可固化的聚硅氧烷。

[0024] 本发明的涂料组合物提供了具有类似于或者甚至优于基于聚硅氧烷树脂的涂层的污损脱附性能的涂层。此外,所述涂料组合物提供了具有冰脱除性能的涂层。本发明涂料组合物的一个重要优点是可以的底漆或面漆涂覆被少量的所述涂料组合物污染的表面,而对粘合性或美观性没有负面影响。另一个优点是,与基于聚硅氧烷树脂的涂层相比,其提供了具有改善的机械性能,特别是耐磨性的涂层。

[0025] 在第二方面中,本发明提供了涂有本发明第一方面的污损脱附涂料组合物的基材。优选地,用多层涂漆体系涂覆基材,该体系包括由粘结涂料组合物沉积的粘结涂层和由本发明第一方面的污损脱附涂料组合物沉积的面漆层,所述粘结涂料组合物包含具有烷氧基甲硅烷基官能团的粘合剂聚合物。

[0026] 在将污损脱附涂料组合物施加至基材上并干燥、固化或交联之后,可将涂覆的基材浸没并提供防污损保护。如上所述,本发明的污损脱附涂料组合物提供了具有极好污损阻抗和污损脱附性能的涂层。这使得这些涂料组合物非常适于涂覆浸入水环境中的物体,例如海洋和水产养殖应用。所述涂料可用于动态和静态结构,例如船和艇壳、浮标、钻井平台、采油钻塔、浮式生产储存和卸载船(FPSO)、浮式储存和再气化装置(FSRU)、发电厂的冷却水入口、渔网或鱼笼和浸入水中的管道。

[0027] 因此,在第三方面中,本发明提供了一种用于控制人造客体表面上的水生生物污

损的方法,包括以下步骤:

[0028] (a) 将本发明第一方面的污损脱附涂料组合物施加至人造客体的至少一部分表面上;

[0029] (b) 固化该污损脱附涂料组合物以形成固化的污损脱附涂层;和

[0030] (c) 将所述人造客体至少部分地浸入水中。

[0031] 在最后一个方面中,本发明提供了本发明第一方面的污损脱附涂料组合物用于控制人造客体上水生生物污损的用途。

[0032] 发明详述

[0033] 本发明的污损脱附涂料组合物是非水液体涂料组合物。其包含可固化树脂体系(A),该体系包含i)可固化聚合物和ii)任选的固化剂(交联剂)和/或固化催化剂。为了提供增强的防污损保护,所述涂料组合物进一步包含海洋生物杀伤剂和/或不可固化的非挥发性化合物作为组分(B),所述不可固化的非挥发性化合物选自氟化聚合物、甾醇和甾醇衍生物以及亲水改性的聚硅氧烷油。所述污损脱附涂料组合物可进一步包含有机溶剂、颜料和一种或多种通常用于非水液体涂料组合物中的添加剂。所述涂料组合物体系基本上不含可固化的聚硅氧烷,并且基本上不含除不可固化的亲水改性聚硅氧烷油以外的不可固化的聚硅氧烷。

[0034] 本文提及的可固化聚硅氧烷是指主链具有Si-O-Si连接链、至少一些硅原子连接到碳原子上且具有侧和/或末端可交联官能团的聚合物。本文提及的可交联官能团是指当在正常条件下,通常在-10°C至50°C的温度下施加时,能够自缩合或与交联剂缩合以形成共价交联的基团,例如侧或末端硅烷醇、烷氧基甲硅烷基、乙酰氧基甲硅烷基或胍基甲硅烷基。

[0035] 本文提及的侧基是侧面的,即非末端的基团。

[0036] 本文提及的“基本上不含化合物”是指包含小于0.5重量%,优选小于0.1重量%的此类化合物的组合物,更优选完全不含此类化合物的组合物。

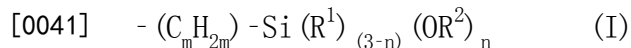
[0037] 本发明的污损脱附涂料组合物是液体涂料组合物。这意味着该组合物在环境温度下是液体,并且可在环境条件下通过公知的液体施加技术施加至基材上,例如刷涂、辊涂、浸涂、棒涂或喷涂。

[0038] 所述涂料组合物是非水涂料组合物。这意味着树脂体系的组分和涂料组合物的其他成分被提供(例如溶解或分散)在非水液体介质中。所述涂料组合物可包含有机溶剂以获得所需的施加粘度。或者,所述涂料组合物可不含有有机溶剂,例如当可固化聚合物(任选在加入反应性稀释剂和/或液体增塑剂之后)是粘度足够低的液体时。所述涂料组合物可包含少量水,例如与涂料组合物的其他组分如颜料或有机溶剂(其含有少量水作为杂质)一起无意引入的水。所述涂料组合物优选包含小于5重量%,更优选小于2重量%的水,基于组合物的总重量。甚至更优选地,所述组合物不含水。

[0039] 可固化聚合物(i)具有主链,所述主链为聚氨酯、聚醚、聚酯、聚碳酸酯,或其两种或更多种的杂化物。本文提及的聚氨酯主链是指具有氨基甲酸酯连接链的骨干。该主链通过使多元醇和多异氰酸酯,优选二异氰酸酯的混合物反应形成。可使用任何合适的多元醇或多异氰酸酯。合适的多元醇例如包括聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚氧化烯多元醇、丙烯酸类多元醇、聚丁二烯多元醇、天然油衍生的多元醇。在多元醇是聚醚多元醇的情况下,聚合

物主链具有氨基甲酸酯和醚连接链二者,并且在本文中称为聚醚/聚氨酯杂化物。在多元醇是聚酯多元醇的情况下,聚合物主链具有氨基甲酸酯和酯连接链,并且在本文中称为聚酯/聚氨酯杂化物。优选地,可固化聚合物(i)具有为聚氨酯、聚醚或聚醚/聚氨酯杂化物的骨干。

[0040] 可固化聚合物(i)具有至少一个式(I)的端位或侧位烷氧基甲硅烷基:



[0042] 其中:

[0043] n为1、2或3,优选为2或3;

[0044] R^1 和 R^2 各自独立地为具有1-6个碳原子,优选1-4个碳原子的烷基;

[0045] m为具有1-20的值的整数。

[0046] 二价饱和烃基 C_mH_{2m} 将烷氧基甲硅烷基 $-\text{Si}(\text{R}^1)_{(3-n)}(\text{OR}^2)_n$ 连接至可固化聚合物(i)的骨干,优选经由氨基甲酸酯或脲连接链。优选地,m为1-6的整数。更优选地,m为1或3。如果m为1,则可固化的烷氧基甲硅烷基处于氨基甲酸酯或脲连接链的 α 位。该 α 位提供了烷氧基甲硅烷基的较高反应性和随之而来的较高固化速率。

[0047] 端位或侧位烷氧基甲硅烷基可具有1个、2个或3个烷氧基 OR^2 ,优选2个或3个烷氧基(n为2或3)。烷氧基 OR^2 优选为甲氧基或乙氧基(R^2 为甲基或乙基)。在1或2个烷氧基的情况下,2或1个烷基 R^1 分别连接到硅原子上。 R^1 为具有1-20个碳原子,优选1-6个碳原子的烷基。更优选地, R^1 为甲基或乙基。

[0048] 优选地,可固化聚合物(i)具有至少一个式(I)的末端烷氧基甲硅烷基,更优选至少两个式(I)的末端烷氧基甲硅烷基。

[0049] 可固化聚合物(i)不含氟原子,并且可为线性或支化的。优选地,可固化聚合物(i)基本上是线性的,并且具有两个式(I)的末端烷氧基甲硅烷基。可固化聚合物(i)可具有式(I)的侧和末端烷氧基甲硅烷基。

[0050] 具有有机聚合物主链和式(I)的烷氧基甲硅烷基的可固化聚合物是本领域所已知的,例如描述于US5,990,257中。该聚合物可例如通过使异氰酸酯官能化的烷氧基硅烷与羟基封端的预聚物如聚醚多元醇、聚氨酯多元醇或聚醚-聚氨酯杂化多元醇反应而制备,或通过使氨基烷氧基硅烷与异氰酸酯封端的预聚物如异氰酸酯封端的聚氨酯或聚醚-聚氨酯杂化物反应而制备。该可固化聚合物的市售实例包括GENIOSIL®STP-E(购自Wacker), Desmoseal S XP 2636、Desmoseal S XP 2749(购自Covestro), TEGOPAC SEAL 100、Polymer ST 61LV和Polymer ST 80(购自Evonik)。

[0051] 所述树脂体系可包含除可固化聚合物(i)以外的其他可固化聚合物。如果存在该其他可固化聚合物,则该其他可固化聚合物优选为包含侧和/或末端烷氧基甲硅烷基官能团的可固化聚合物,例如包含烷氧基甲硅烷基侧基的聚(甲基)丙烯酸酯。包含侧和/或末端烷氧基甲硅烷基官能团的该其他可固化聚合物可以以至多80重量%,优选至多70重量%,更优选10-60重量%的量存在,基于可固化聚合物(i)和任何具有烷氧基甲硅烷基官能团的其他可固化聚合物的总重量。

[0052] 所述涂料组合物可包含不具有烷氧基甲硅烷基官能团的其他可固化聚合物。该不具有烷氧基甲硅烷基官能团的其他可固化聚合物优选以小于50重量%,更优选小于30重量%,甚至更优选小于10重量%的量存在,基于可固化聚合物(i)和任何具有烷氧基甲硅烷

基官能团的其他可固化聚合物的总重量。甚至更优选地,所述树脂体系基本上不含或完全不含不具有烷氧基甲硅烷基官能团的可固化聚合物。所述涂料组合物基本上不含可固化的聚硅氧烷。

[0053] 所述可固化树脂体系优选包含固化剂或固化催化剂。所述树脂体系可包含固化剂和固化催化剂二者。

[0054] 固化剂(也称为交联剂)可为任何适于交联可固化聚合物(i)的端位或侧位烷氧基甲硅烷基的固化剂。该固化剂是本领域所已知的。官能硅烷已知为合适的固化剂。优选的固化剂包括四烷氧基原硅酸酯(也称为四烷氧基硅烷),例如原硅酸四乙酯或其部分缩合物,以及有机官能烷氧基硅烷,例如氨基烷氧基硅烷、缩水甘油氧基烷氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基烷氧基硅烷、氨基甲酸酯基烷氧基硅烷和具有异氰脲酸酯官能团的烷氧基硅烷。特别合适的固化剂的实例为原硅酸四乙酯或其部分缩合物、N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]乙二胺和(N,N-二乙基氨基甲基)三乙氧基硅烷。

[0055] 固化剂可以以任何合适的量使用,通常基于树脂体系的总重量(可固化聚合物加上固化剂加上任选的催化剂的重量)为至多10重量%,优选为1-5重量%。

[0056] 在使用烷氧基甲硅烷基官能团位于有机官能团的 α 位的有机官能烷氧基硅烷作为固化剂的情况下,所述涂料组合物可在环境条件下在不存在固化催化剂的情况下固化。在有机官能团的 α 位具有烷氧基甲硅烷基官能团的合适的有机官能烷氧基硅烷包括 α -氨基硅烷。(N,N-二乙基氨基甲基)三乙氧基硅烷是特别优选的 α -氨基硅烷。

[0057] 代替固化剂,或者除了固化剂以外,所述树脂体系可包含固化催化剂。可使用任何适于催化硅烷醇基团之间的缩合反应的催化剂。该催化剂是本领域所公知的,包括各种金属如锡、锌、铁、铅、钡和锆的羧酸盐。该盐优选为长链羧酸的盐,例如二月桂酸二丁基锡、二月桂酸二辛基锡、二辛酸二丁基锡、硬脂酸铁、辛酸锡(II)和辛酸铅。合适的催化剂的其他实例包括有机铋、有机钛化合物、有机磷酸酯如磷酸氢二(2-乙基己基)酯。其他可能的催化剂包括螯合物,例如乙酰丙酮酸二丁基锡,或包含胺配体的化合物,例如1,8-二氮杂双环(5.4.0)十一碳-7-烯。催化剂可包括卤代有机酸,其在相对于酸基团的 α 位的碳原子上具有至少一个卤素取代基和/或在相对于酸基团的 β 位的碳原子上具有至少一个卤素取代基,或在缩合反应条件下可水解形成该酸的衍生物。或者,催化剂可如W02007/122325、W02008/055985、W02009/106717、W02009/106718中任一项所述。

[0058] 催化剂可以以任何合适的量使用,优选基于树脂体系的总重量(可固化聚合物加上任选的固化剂加上催化剂的重量)为0.1-10重量%,更优选为0.2-1.0重量%。

[0059] 如果所述可固化树脂体系包含固化催化剂,则所述涂料组合物优选为双组分(2K)涂料组合物,其中固化催化剂和可固化树脂体系的可固化聚合物处于不同的组分中,所述组分在施加涂料组合物之前不久才混合。

[0060] 为了提供增强的防污损保护,所述涂料组合物包含海洋生物杀伤剂和/或不可固化的非挥发性化合物(不相容流体)。本文提及的不可固化的化合物是指不参与树脂体系中可固化聚合物(i)或任何其他固化性聚合物的固化反应的化合物。本文提及的非挥发性化合物是指在低于250°C的温度下在大气压下不沸腾的化合物。

[0061] 所述不可固化的非挥发性化合物选自氟化聚合物、甾醇和甾醇衍生物,例如羊毛脂、羊毛脂油或乙酰化羊毛脂,以及亲水改性聚硅氧烷油,例如聚氧化烯改性的聚硅氧烷

油。

[0062] 合适的氟化聚合物的实例包括线性和支化三氟甲基氟封端的全氟聚醚(例如Fomblin Y®、Krytox K®fluids或Demnum S®oils);线性二有机(OH)封端的全氟聚醚(例如Fomblin Z DOL®、Fluorolink E®);低分子量聚氯三氟乙烯(例如Daifloil CTFE® fluids);和W02014/131695中描述的含氟化氧化烯的聚合物或低聚物。不可固化的亲水改性聚硅氧烷油是本领域所已知的,例如描述于W02013/000479第22-26页中,在此引入作为参考以描述该不可固化的亲水改性聚硅氧烷油。该不可固化的亲水改性聚硅氧烷油不含任何端位或侧位硅烷醇、烷氧基甲硅烷基或其他硅反应性基团。

[0063] 优选地,所述涂料组合物包含如上文所定义的不可固化的非挥发性化合物。更优选地,所述涂料组合物包含不可固化的非挥发性化合物,其选自亲水改性的聚硅氧烷油,甚至更优选选自聚氧化烯改性的聚硅氧烷油。该聚氧化烯改性的聚硅氧烷油可具有侧/或末端聚氧化烯基团和/或可具有结合在其主链中的聚氧化烯链。优选地,聚氧化烯改性的聚硅氧烷油具有聚氧化烯侧基。

[0064] 聚氧化烯改性的聚硅氧烷油优选包含具有1-20个碳原子,更优选具有2-6个碳原子的氧化烯结构部分,甚至更优选包含氧化乙烯和/或氧化丙烯结构部分。侧、末端或嵌段共聚的聚氧化烯基团优选包含1-50个氧化烯结构部分,更优选2-20个氧化烯结构部分。所述聚硅氧烷油可包含1-100个侧/末端聚氧化烯基团和/或1-100个,优选1-50个,更优选2-20个共聚的聚氧化烯嵌段。特别合适的亲水改性聚硅氧烷油为聚二甲基硅氧烷,其包含聚氧化乙烯侧基且包含除甲基以外的烷基侧基。

[0065] 侧或末端氧化烯结构部分优选经由二价烃基,优选具有1-8个碳原子,更优选3个碳原子的二价烃基与聚硅氧烷主链的硅原子连接。侧或末端聚氧化烯基团可由任何合适的基团封端,优选羟基、醚或酯基,更优选羟基或具有2-6个碳原子的醚或酯基,例如乙酸酯基。

[0066] 合适的亲水改性聚硅氧烷的市售实例包括DC5103、DC Q2-5097、DC193、DC Q4-3669、DC Q4-3667、DC-57和DC2-8692(全部购自Dow Corning),SilubeJ208(Siltech)和BYK333(BYK)。不可固化的非挥发性化合物可以以任何合适的量加入,通常为至多20重量%,优选为1-10重量%,更优选为2-7重量%,基于涂料组合物的总重量。

[0067] 本文提及的海洋生物杀伤剂是指已知具有抗海洋或淡水生物体的化学或生物杀灭活性的化学物质。合适的海洋生物杀伤剂是本领域所公知的,包括无机、有机金属、金属-有机或有机生物杀伤剂。无机生物杀伤剂的实例包括铜化合物,例如氧化铜、硫氰酸铜、铜青铜、碳酸铜、氯化铜、铜镍合金,以及银盐,例如氯化银或硝酸银;有机金属和金属-有机生物杀伤剂包括吡啶硫酮锌(2-吡啶硫醇-1-氧化物的锌盐)、吡啶硫酮铜、双(N-环己基二氮烯鎓(diazanium)二氧基)铜、亚乙基双(二硫代氨基甲酸锌)(即代森锌(zineb))、二甲基二硫代氨基甲酸锌(福美锌(ziram)),以及与锌盐络合的亚乙基双(二硫代氨基甲酸锰)(即代森锰(mancozeb));有机生物杀伤剂包括甲醛、十二烷基胍单盐酸盐、涕必灵(thiabendazole)、N-三卤代甲基硫代邻苯二甲酰亚胺、三卤代甲基硫代磺酰胺、N-芳基马来酰亚胺如N-(2,4,6-三氯苯基)马来酰亚胺、3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲(敌草隆(diuron))、2,3,5,6-四氯-4-(甲磺酰基)吡啶、2-甲硫基-4-丁基氨基-6-环丙基氨基-s-三嗪、3-苯并[b]噻吩基-5,6-二氢-1,4,2-氧杂噻嗪4-氧化物、4,5-二氯-2-正辛基-3(2H)-异

噻唑酮、2,4,5,6-四氯间苯二甲腈、对甲抑菌灵 (tolylfluanid)、抑菌灵 (dichlofluanid)、二碘甲基对甲苯磺酰胺、辣椒素或取代的辣椒素、N-环丙基-N'-(1,1-二甲基乙基)-6-甲硫基-1,3,5-三嗪-2,4-二胺、3-碘-2-丙炔基丁基氨基甲酸酯、美托咪定 (medetomidine)、1,4-二硫杂蒽醌-2,3-二甲腈 (二噻农 (dithianon))、硼烷如吡啶三苯基硼烷、在5位且任选在1位取代的2-三卤甲基-3-卤-4-氰基吡咯衍生物如2-(对氯苯基)-3-氰基-4-溴-5-三氟甲基吡咯 (tralopyril), 以及咪喃酮如3-丁基-5-(二溴亚甲基)-2(5H)-咪喃酮, 及其混合物, 大环内酯如阿维菌素 (avermectin), 例如阿维菌素B1、伊维菌素 (ivermectin)、多拉菌素 (doramectin)、齐墩螨素 (abamectin)、amamectin和selamectin, 以及季铵盐如二癸基二甲基氯化铵和烷基二甲基苄基氯化铵。

[0068] 任选地, 生物杀伤剂被完全或部分地包封、吸附、截留、负载或结合。某些生物杀伤剂难以处理或处理有害, 有利地以包封、截留、吸收、负载或结合的形式使用。生物杀伤剂的包封、截留、吸收、负载或结合可提供用于控制生物杀伤剂从涂料体系中浸出的第二机理, 以便实现甚至更逐步的释放和持久的效果。对于本发明, 生物杀伤剂的包封、截留、吸附、负载或结合的方法没有特别的限制。可制备用于本发明的包封生物杀伤剂的方法的实例包括如EP1791424中所述的单和双壁氨基甲醛或水解的聚乙酸乙烯酯-酚醛树脂胶囊或微胶囊。合适的包封生物杀伤剂的实例是包封的4,5-二氯-2-正辛基-3(2H)-异噻唑酮, 其由Dow Microbiology Control以Sea-Nine 211N R397 Marine Antifouling Agent销售。可制备吸收或负载或结合的生物杀伤剂的方法的实例包括使用主体-客体络合物如EP709358中所述的包合物、EP880892中所述的酚醛树脂、碳基吸附剂如EP1142477中所述的那些, 或无机微孔载体如EP1115282中所述的无定形二氧化硅、无定形氧化铝、拟薄水铝石或沸石。

[0069] 考虑到与生物杀伤剂在用于防止水生生物污损的涂料中的应用有关的环境和健康问题, 本发明涂料组合物中的组分(B)优选不是海洋生物杀伤剂。

[0070] 因此, 在优选实施方案中, 所述涂料组合物基本上或完全不含海洋生物杀伤剂, 并且通过非生物杀伤性组分提供增强的防污损保护, 所述非生物杀伤性组分是不可固化的非挥发性化合物, 其选自氟化聚合物、甾醇和甾醇衍生物, 以及亲水改性的聚硅氧烷油。

[0071] 用于涂料组合物的合适溶剂包括芳族烃、醇、酮、酯和上述物质彼此或与脂族烃的混合物。优选的溶剂包括酮如甲基异戊基酮和/或烃溶剂如二甲苯、三甲基苯或脂族环状或非环状烃, 及其混合物。

[0072] 所述污损脱附涂料组合物可进一步包含增量颜料(填料)和/或有色颜料和一种或多种通常用于污损脱附涂料组合物中的添加剂, 例如润湿剂, 分散剂, 流动添加剂, 流变调节剂, 粘合增进剂, 抗氧化剂, UV稳定剂和增塑剂。

[0073] 合适的增量颜料的实例包括硫酸钡、硫酸钙、碳酸钙、二氧化硅或硅酸盐(例如滑石、长石和瓷土), 包括热解法二氧化硅、膨润土和其他粘土。一些增量颜料(例如火成二氧化硅)可对涂料组合物具有触变效应。填料的比可为0-25重量%, 基于涂料组合物的总重量。优选地, 粘土以0-1重量%的量存在, 并且优选地, 触变剂以0-5重量%的量存在, 基于涂料组合物的总重量。

[0074] 有色颜料的实例包括氧化铁黑、氧化铁红、氧化铁黄、二氧化钛、氧化锌、炭黑、石墨、钼酸盐红、钼酸盐黄、硫化锌、氧化铋、磺基硅酸铝钠、唑吡啶酮类、酞菁蓝、酞菁绿、阴丹酮蓝、氧化钴铝、咪唑二噻嗪、氧化铬、异吲哚啉橙、双乙酰乙酰-联甲苯胺(tolidiolo)、苯

并咪唑酮、喹萘酮 (quinaphthalone) 黄、异吡啶啉黄、四氯异吡啶啉酮和喹酞酮黄、金属薄片材料 (例如铝薄片)。

[0075] 所述组合物还可包含所谓的阻隔颜料或防腐蚀颜料,例如锌粉或锌合金,或所谓的润滑颜料,例如石墨、二硫化钼、二硫化钨或氮化硼。

[0076] 所述涂料组合物的颜料体积浓度优选为0.5-25%。颜料的总量可为0-25重量%,基于涂料组合物的总重量。

[0077] 所述涂料组合物优选具有至少35重量%,更优选至少50重量%,甚至更优选至少70重量%的非挥发分含量,所述非挥发分含量定义为涂料组合物中非挥发性物质的重量百分比。非挥发分含量可为至多80重量%、90重量%、95重量%,优选至多100重量%。非挥发分含量可根据ASTM方法D2697测定。

[0078] 本发明进一步涉及涂有本发明第一方面的污损脱附涂料组合物的基材。所述污损脱附涂料组合物可通过已知的用于施加液体涂料组合物的技术施加,例如刷涂、辊涂、浸涂、棒涂或喷涂 (无空气和常规) 施加。

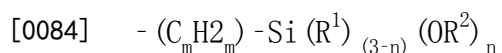
[0079] 基材可为要浸入水中的结构的表面,例如金属、混凝土、木材或聚合物基材。聚合物基材的实例为聚氯乙烯基材或纤维增强树脂的复合材料。在替代的实施方案中,基材为柔性聚合物载体箔的表面。然后,将涂料组合物施加至柔性聚合物载体箔如聚氯乙烯载体箔的一个表面上并固化,随后将载体箔的未涂覆表面层压到要提供污损阻抗和/或污损脱附性能的结构表面上,例如通过使用粘合剂。

[0080] 为了实现对基材的良好粘合,优选将污损脱附涂料组合物施加至具有底漆层和/或粘结涂层的基材上。底漆层可由本领域已知的任何底漆组合物沉积,例如环氧树脂基或聚氨酯基底漆组合物。更优选地,在施加由本发明的污损脱附涂料组合物沉积的污损脱附涂层之前,向基材提供由粘结涂料组合物沉积的粘结涂层。粘结涂料组合物可施加至裸露的基材表面、涂有底漆的基材表面或包含防污损或污损脱附涂料组合物的既有层的基材表面。

[0081] 粘结涂料组合物是本领域所已知的。在优选实施方案中,粘结涂层由粘结涂料组合物沉积,所述粘结涂料组合物包含具有能够与可固化聚合物 (i) 的侧或末端烷氧基甲硅烷基反应的烷氧基甲硅烷基官能团的粘合剂聚合物。该粘结涂料组合物是本领域所已知的,例如描述于W099/33927中。

[0082] 粘结涂料组合物中的具有可固化烷氧基甲硅烷基官能团的粘合剂聚合物可为任何合适的粘合剂聚合物,例如聚氨酯、聚脲、聚酯、聚醚、聚环氧树脂或衍生自烯属不饱和单体的粘合剂聚合物如聚丙烯酸酯。优选地,粘合剂聚合物是具有可固化烷氧基甲硅烷基官能团的聚丙烯酸酯。本文提及的聚丙烯酸酯是指可通过丙烯酸酯和/或(甲基)丙烯酸酯单体的自由基聚合获得的聚合物。

[0083] 烷氧基甲硅烷基官能团优选具有以下通式:



[0085] 其中n、R¹、R²和m如上文对式 (I) 所定义。优选地,n为2或3。R¹和R²各自独立地优选为具有1-4个碳原子的烷基,更优选为乙基或甲基。优选地,m为1-6的整数。更优选地,m为1或3,甚至更优选地,m为1。

[0086] 在特别优选的实施方案中,粘结涂料组合物中的粘合剂聚合物通过丙烯酸酯和/

或(甲基)丙烯酸酯单体的混合物的自由基聚合制备,所述单体中的至少一种具有烷氧基甲硅烷基官能团,例如甲基丙烯酸3-(三甲氧基甲硅烷基丙基)酯或甲基丙烯酸三甲氧基甲硅烷基甲基酯。该单体混合物的实例为甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸月桂酯和甲基丙烯酸三甲氧基甲硅烷基甲基酯的混合物。

[0087] 优选地,粘结涂料组合物中的粘合剂聚合物不具有除烷氧基甲硅烷基官能团以外的可交联的官能团。

实施例

[0088] 通过以下非限制性实施例进一步阐述本发明。

[0089] 在实施例中使用下列化合物。

[0090] 固化剂

[0091] γ -氨基硅烷:N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]乙二胺

[0092] α -氨基硅烷:(N,N-二乙氨基甲基)三乙氧基硅烷

[0093] 原硅酸四乙酯 (TEOS)

[0094] 固化催化剂

[0095] DBU:1,8-二氮杂双环(5.4.0)十一碳-7-烯

[0096] 锌催化剂:**K-KAT®**670(购自King Industries)

[0097] 酸催化剂:磷酸氢双(2-乙基己基)酯

[0098] 可固化聚合物

[0099] 参见表1。

[0100] 实施例1—具有硅烷官能团的不同聚合物的固化

[0101] 通过将端位或侧位烷氧基甲硅烷基官能团的不同的市售可固化聚合物与作为固化剂的不同量 γ -氨基硅烷或 α -氨基硅烷混合,或与0.5重量%的固化催化剂混合,测定该聚合物的固化性。将200 μ m刮涂的混合物施加至玻璃板上,并使施加的层在环境条件(23 $^{\circ}$ C, 50%相对湿度)下固化。

[0102] 测定硬干时间。硬干意指当用手指紧紧地接触涂层并且手指旋转180 $^{\circ}$ 时,没有形成可见的痕迹。在24小时或1周后,停止测试并测定干燥状态(湿、粘、触干或硬干)。

[0103] 结果示于表2和3中。

[0104] 表1—所用的可固化聚合物

聚合物名称	主链	烷氧基甲硅烷基	
GENIOSIL ® STP-E10	聚醚	二甲氧基(甲基)甲硅烷基 基甲基氨基甲酸酯	端基
GENIOSIL ® STP-E15	聚醚	三甲氧基甲硅烷基丙基 氨基甲酸酯	端基
GENIOSIL ® STP-E30	聚醚	二甲氧基(甲基)甲硅烷基 基甲基氨基甲酸酯	端基
GENIOSIL ® STP-E35	聚醚	三甲氧基甲硅烷基丙基 氨基甲酸酯	端基
Desmoseal S XP 2749	聚氨酯	三烷氧基甲硅烷基丙基	端基
Polymer ST 61LV	氨基甲酸酯/ 聚醚杂化物	三甲氧基甲硅烷基	端基
TEGOPAC SEAL 100	聚醚	三乙氧基甲硅烷基	侧基

[0106] 表2—具有 α -氨基硅烷作为固化剂或固化催化剂的不同聚合物直至硬干的固化时间

聚合物	α -氨基硅烷(重量%, 基于湿重t)			催化剂(0.5重量%)		
	1.0重量%	5.0重量%	10重量%	DBU	酸	锌
STP-E 10	<24小时	3小时	3小时	5分钟	1小时	1小时
STP-E 15	1周: 发粘	<24小时	<24小时	15分钟	5小时	7小时
S XP 2749	<24小时	<24小时	<24小时	30分钟	5小时	5小时
ST 61 LV				10分钟	3小时	7小时
SEAL 100			在1周后 未固化	在24小时 后发粘		24小时*

[0109] *仍具有一定的表面粘性

[0110] 表3—使用 γ -氨基硅烷或氨基氨基硅烷作为固化剂在24小时后的干燥状态

聚合物	γ -氨基硅烷			α -氨基硅烷		
	3重量%	5重量%	10重量%	1重量%	5重量%	10重量%
S XP 2749	发粘	触干 ^a	硬干 ^b	硬干	硬干	硬干

[0112] ^a下方发粘; ^b表面起皱

[0113] 实施例2—污损脱附性能

[0114] 在所谓的粘泥农场测试中测定不同涂层的污损脱附性能。将不同的涂层施加至显微镜载玻片上。将涂覆的载玻片浸入海水中2周以除去任何残留的溶剂。然后将涂覆的载玻片置于多物种粘泥培养体系的再循环反应器中。这是一个再循环的人工海水系统(温度 $22 \pm 2^\circ\text{C}$, 盐度 $33 \pm 1\text{psu}$ (实际盐度单位), pH 8.2 ± 0.2), 其接种有野生微生物的多物种培养物。该系统模拟亚热带环境, 由此在受控的流体动力学和环境条件下, 在加速条件下, 在涂

覆的测试表面上培养海洋生物膜并随后使其生长。在14天后,取出样品并在变速流体动力流动池中测试生物膜脱除。将污损的显微镜载玻片安装在流动池中,并使完全湍流的海水通过表面。水流速度从零递增地增加到820升/小时,并且在每个速度下保持恒定1分钟。在每个速度增加之前,对载玻片照相,并使用图像分析软件(ImageJ,1.46r版,Schneider等,2012)评价表面上保留的生物膜的量,以总面积的百分比(%覆盖率)计。生物膜的覆盖百分比是6个重复载玻片的平均值,并且比较每个速度下的表面之间的平均覆盖百分比。

[0115] 测定粘泥农场污损沉降和脱除,从而将对比组合物与示意本发明涂料组合物的组合物加以比较,所述对比组合物具有羟基封端的聚二甲基硅氧烷作为唯一的可固化聚合物,原硅酸四乙酯(TEOS)作为固化剂,和二月桂酸二辛基锡作为固化催化剂,所述示意本发明涂料组合物的组合物具有含末端烷氧基甲硅烷基的可固化聚合物(i)作为唯一的粘合剂聚合物,TEOS作为固化剂和固化催化剂。表4中给出了所施加的涂料组合物的组成。特定烷氧基甲硅烷基封端的聚合物的结果示于表5中。

[0116] 表4—粘泥农场测试中所用的涂料组合物(所有组分以重量%计)

	对比	本发明
OH封端的PDMS	70.9	-
烷氧基甲硅烷基封端的聚合物	-	94.5
溶剂(二甲苯)	20.7	-
固化剂(原硅酸四乙酯)	3.2	5.0
适用期延长剂(2,4-戊二酮)	4.6	-
催化剂(二月桂酸二辛基锡)	0.6	-
催化剂(K-KAT® 670)	-	0.5

[0118] 表5—不同涂层的粘泥覆盖百分比(粘泥农场测试)

	流动速率(升/小时)		
	270	550	820
OH封端的PDMS(对比)	100	100	95
STP-10(本发明)	80	40	30
STP-30(本发明)	96	82	60
STP-15(本发明)	94	88	82
STP-35(本发明)	98	98	95
S XP 2749(本发明)	84	74	68

[0120] 实施例3—污损脱附性能—生物污损测试

[0121] 用环氧/胺基底漆对海事级胶合板试验板进行涂底漆,得到约100 μm 的平均干膜厚度。然后,施加基于具有烷氧基甲硅烷基侧基的聚丙烯酸酯的粘结涂料(丙烯酸类粘结涂料组合物1,如实施例4所述制备),得到约100 μm 的平均干膜厚度,并使粘结涂层干燥。然后,将污损脱附面漆组合物以约150 μm 的平均干膜厚度施加至该预处理的板上。

[0122] 施加数种面漆组合物,其各自具有烷氧基甲硅烷基封端的聚合物(i)、催化剂、任

选的固化剂(原硅酸四乙酯)和亲水改性聚硅氧烷油。作为对比,施加不含亲水改性聚硅氧烷油(不相容流体)的相当的面漆组合物(对比例1)。作为进一步的对比,施加包含作为可固化聚合物的羟基封端聚二甲基硅氧烷和亲水性改性聚硅氧烷油的面漆(对比例2)。表6给出了污损脱附面漆组合物的组成。

[0123] 表6—生物污损中所用的涂料组合物(所有组分以重量%计)

	本发明 (无固化剂)	本发明 (含固化剂)	对比例1 (无流体)	对比例2 (PDMS)
OH封端的PDMS	-			70.6
烷氧基甲硅烷基封端的 聚合物	74.6	69.6	79.6	-
[0124] 溶剂(石脑油)	19.9	19.9	19.9	20
溶剂(二甲苯)				
固化剂(原硅酸四乙酯)		5		3.7
催化剂	0.5	0.5	0.5	0.7
聚氧乙烯改性的聚硅氧 烷油*	5	5		5

[0125] *DC-57

[0126] 然后将板浸入新加坡Changi Marina的已知发生重度海洋污损生长的水生环境中。在浸没1个月之后,对该板进行评估以量化存在的生物污损的严重性。结果(%生物污损覆盖率)示于表7中,具有OH封端PDMS和聚氧乙烯改性聚硅氧烷油的面漆的板(对比例2)表明,生物污损覆盖率与具有烷氧基甲硅烷基封端的可固化聚合物和聚氧乙烯改性聚硅氧烷油的面漆的板上的覆盖率相当。

[0127] 表7—板测试中的生物污损覆盖率(%)

测试 编号	可固化聚合物	催化剂	固化剂	生物污损覆盖率(%)	
				流体DC-57	无流体
1	STP-15	DBU*	无	12	81
2	STP-E15	锌**	有	15	80
[0128] 3	STP-E30	锌**		<1	98
4	STP-E10/XP 2749(50/50)	锌**		3	99
5	STP-E35	锌**	有	7	98
6	STP-E35	DBU*		28	99
7	XP 2749	DBU*		19	100

[0129] *DBU:1,8-二氮杂双环(5.4.0)十一碳-7-烯

[0130] ****K-KAT®**670

[0131] ***二月桂酸二辛基锡实施例4—对不同底漆/粘结涂层的粘合性

[0132] 对于不同的本发明涂料组合物,测定对不同底漆/粘结涂层的粘合性。

[0133] 丙烯酸类粘结涂料组合物1的制备

[0134] 通过在作为链转移剂的巯丙基三甲氧基硅烷和作为引发剂的2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈(AMBN))的存在下,在作为溶剂的甲基正戊基酮(MAK)中,在100°C下,共聚甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸月桂酯和甲基丙烯酸三甲氧基甲硅烷基丙基酯的混合物,从而制备硅氧烷官能的聚丙烯酸酯。甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸月桂酯/甲基丙烯酸三甲氧基甲硅烷基丙基酯/巯丙基三甲氧基硅烷的摩尔比为70/12/15/3。获得70重量%聚合物在MAK中的溶液。

[0135] 丙烯酸类粘结涂料组合物2的制备

[0136] 如上文对丙烯酸类粘结涂料组合物1所述制备硅氧烷官能聚丙烯酸酯,但使用甲基丙烯酸三甲氧基甲硅烷基甲基酯代替甲基丙烯酸三甲氧基甲硅烷基丙基酯。

[0137] 所用的市售底漆/粘结涂料

[0138] Intershield 300(购自AkzoNobel):环氧基底漆

[0139] Intergard 263(购自AkzoNobel):环氧基底漆/粘结涂料

[0140] Intertuf 203(购自AkzoNobel出品):乙烯基底漆

[0141] Interpretect(购自AkzoNobel):环氧-胺基底漆

[0142] Primocon(购自AkzoNobel):乙烯基底漆

[0143] 本发明的涂料组合物

[0144] 制备了五种涂料组合物以示意本发明的涂料组合物(涂料1-3、5和7)和两种本发明的涂料组合物(涂料4和6),各涂料组合物具有如表8所示的组成。

[0145] 表8—用于粘合性测试的污损脱附面漆(所有组分以重量%计)

	1	2	3	4	5	6	7
[0146] STP-E10	85	89.5			40.5		27
STP E15				37.5		25	
STP-E35			69.5				
具有烷氧基甲硅烷基				25	27	37.5	40.5

[0147] 的聚丙烯酸酯*							
粘合增进剂	1.5						
固化剂(原硅酸四乙酯)				1.5	1.5	1.5	1.5
锌催化剂**	2	0.5	0.5	1	1	1	1
溶剂(二甲苯)	10	10	30				
溶剂(1-甲氧基-2-丙醇)				30	30	30	30
聚氧乙烯改性的聚硅氧烷油**				5		5	
粘合增进剂(氯化聚烯烃)	1.5						

[0148] *与丙烯酸类粘结涂料组合物1中相同的聚合物

[0149] **(**K-KAT®** 670)

[0150] ***DC-57(购自DOW)

[0151] 粘合测试

[0152] 将底漆或粘结涂料组合物的层直接施加至未涂覆的玻璃板上。使施加的层干燥，并施加第二层本发明污损脱附涂料组合物。使用铅笔刀粘合测试测定第一涂层(底漆或粘结涂层)和第二涂层(本发明的污损脱附涂层)之间的粘合性。在该测试中，使用铅笔刀在两个涂层中切出V形；然后将铅笔刀片的点插入涂层下方“V”的顶点处来评估粘合水平，注意将第二涂层与第一涂层分离有多困难或容易。

[0153] 表9—粘合测试的结果

底漆	污损脱附面漆						
	1	2	3	4	5	6	7
丙烯酸类粘结涂料组合物1*	非常好	非常好	非常好				
丙烯酸类粘结涂料组合物2*	非常好	非常好	非常好	非常好	非常好	非常好	非常好
Intershield 300	不良						
Intergard 263	不良						
Intertuf 203			不良				
Interprotect				弱	弱	通过	通过
Primocon				弱	弱	通过	通过

[0154] *以70重量%聚合物在MAK中的形式施加

[0155] 实施例5—污染

[0156] 如下测定可固化树脂体系表面的污染对随后施加的聚氨酯罩面漆的美学外观的影响。

[0157] 使用50 μ m刮涂棒将可固化树脂体系的稀释溶液(1重量%，于二甲苯中)施加至用环氧基底漆涂底漆的铝测试板上。使树脂在环境条件下干燥4小时。

[0158] 使用刮涂棒，将聚氨酯罩面涂料组合物以150 μ m的湿厚度施加至干燥的涂层上。使聚氨酯涂料组合物干燥，并测定聚氨酯罩面漆的外观。聚氨酯罩面漆的外观分类如下：

[0159] 1. 100%涂层未受影响

[0160] 2. 1-20%的表面区域显示出表面缺陷

[0161] 3. 21-50%的表面区域显示出表面缺陷

[0162] 4. 大于50%的表面区域显示出表面缺陷

[0163] 表面缺陷可呈针孔、鱼眼、不良的表面润湿性或任何其他不希望的表面特性的形式。

[0164] 结果示于表10中。

[0165] 表10—污染测试

[0167]

污染性可固化树脂体系	聚氨酯涂层的外观
100重量%可湿固化的PDMS	4
99.5重量% STP-35+0.5重量% 锌催化剂	1
98.5重量%STP-35+1重量% PDMS+0.5重量% 锌催化剂	2
94.5重量%STP-35+5重量% PDMS+0.5重量% 锌催化剂	4
89.5重量%STP-35+10重量% PDMS+0.5重量% 锌催化剂	4