



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101287805 B

(45) 授权公告日 2011. 11. 02

(21) 申请号 200680038050. 2

C23F 15/00 (2006. 01)

(22) 申请日 2006. 09. 01

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

60/714, 436 2005. 09. 06 US

US 6242009 B1, 2001. 06. 05,

JP 昭 53-104729 A, 1978. 09. 12,

CN 1232610 A, 1999. 10. 27,

JP 昭 53-91128 A, 1978. 08. 10,

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 04. 11

审查员 于佳

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2006/034255 2006. 09. 01

(87) PCT申请的公布数据

W02007/030389 EN 2007. 03. 15

(73) 专利权人 诺华丝国际股份有限公司

地址 美国密苏里州

(72) 发明人 I · 阿波 - 内梅

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 朱黎明

(51) Int. Cl.

C09D 5/16 (2006. 01)

A01N 31/02 (2006. 01)

A01N 33/00 (2006. 01)

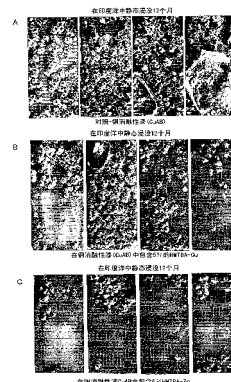
权利要求书 6 页 说明书 35 页 附图 10 页

(54) 发明名称

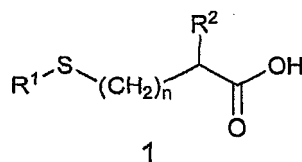
海洋防污涂料组合物

(57) 摘要

本发明揭示了可用于抑制海洋结构被广谱生物体污染的海洋涂料组合物。通常,该海洋涂料组合物含有防污剂和有机介质。图 1A-1C 分别显示了 (A) 作为负对照、(B) 含有 5% HMTBA-Cu 和 (C) 含有 5% HMTBA-Zn 的铜消融性漆的防污活性的摄影图像。



1. 一种海洋涂料组合物,该组合物包含防污剂和有机介质,所述防污剂包含金属螯合物或金属盐,所述金属螯合物包含金属离子和配体,其中通式 1 的化合物是配体源,所述金属盐包含金属离子和阴离子,其中通式 1 的化合物是阴离子源,所述通式 1 的化合物包括:



式中:

n 是 0-2 的整数;

R¹ 是甲基或乙基;和

R² 选自羟基和氨基。

2. 如权利要求 1 所述的海洋涂料组合物,其特征在于,所述组合物包含金属螯合物,其中配体与金属离子的平均比例约为 2 : 1。

3. 如权利要求 1 所述的海洋涂料组合物,其特征在于,所述组合物包含金属盐,其中阴离子与金属离子的平均比例约为 1 : 1。

4. 如权利要求 1 所述的海洋涂料组合物,其特征在于,所述金属离子选自下组:锌离子、铜离子、锰离子、铁离子、铬离子、镍离子、钴离子、银离子、钙离子和它们的组合。

5. 如权利要求 1 所述的海洋涂料组合物,其特征在于,所述金属离子包括锌离子或铜离子。

6. 如权利要求 1 所述的海洋涂料组合物,其特征在于,所述组合物还包含选自下组的其它杀生物剂:三水合硝酸铜(II)、异硫氰酸铜、N'-叔丁基-N-环丙基-6-(甲硫基)-1,3,5-三嗪-2,4-二胺、N-二氯氟甲硫基-N',N'-二甲基-N-苯基磺酰胺、3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲、2-(氰硫基甲硫基)苯并噻唑、甲基丙烯酸三丁基锡共聚物、氧化三丁基锡和它们的组合。

7. 如权利要求 1 所述的海洋涂料组合物,其特征在于,n 是 2, R¹ 是甲基, R² 是羟基。

8. 如权利要求 7 所述的海洋涂料组合物,其特征在于,所述金属离子包括锌离子。

9. 如权利要求 7 所述的海洋涂料组合物,其特征在于,所述金属离子包括铜离子。

10. 如权利要求 7 所述的海洋涂料组合物,其特征在于,所述金属离子包括铜离子或锌离子,还包括选自下组的其它杀生物剂:三水合硝酸铜(II)、异硫氰酸铜、N'-叔丁基-N-环丙基-6-(甲硫基)-1,3,5-三嗪-2,4-二胺、N-二氯氟甲硫基-N',N'-二甲基-N-苯基磺酰胺、3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲、2-(氰硫基甲硫基)苯并噻唑、甲基丙烯酸三丁基锡共聚物、氧化三丁基锡和它们的组合。

11. 如权利要求 1 所述的海洋涂料组合物,其特征在于,海洋涂料组合物中金属螯合物或金属盐的浓度约为 0.05 重量%至 50 重量%。

12. 如权利要求 1 所述的海洋涂料组合物,其特征在于,海洋涂料组合物中金属螯合物或金属盐的浓度约为 0.1 重量%至 25 重量%。

13. 如权利要求 1 所述的海洋涂料组合物,其特征在于,海洋涂料组合物中金属螯合物或金属盐的浓度约为 1 重量%至 10 重量%。

14. 如权利要求 1 所述的海洋涂料组合物,其特征在于,所述金属螯合物或金属盐的平

均粒度约为 0.5 微米至 600 微米。

15. 如权利要求 1 所述的海洋涂料组合物,其特征在于,所述金属螯合物或金属盐的平均粒度约为 300 至 500 微米。

16. 如权利要求 1 所述的海洋涂料组合物,其特征在于,所述金属螯合物或金属盐的平均粒度约为 0.5 微米至 25 微米。

17. 如权利要求 1 所述的海洋涂料组合物,其特征在于,所述有机介质选自下组:树脂、稀释剂和它们的组合。

18. 如权利要求 17 所述的海洋涂料组合物,其特征在于,所述树脂选自下组:天然树脂、合成树脂和它们的组合。

19. 如权利要求 1 所述的海洋涂料组合物,其特征在于,所述有机介质是选自下组的稀释剂:醇、脂族、脂环族和芳族烃、酮、醚醇、酯、氯化烃和它们的组合。

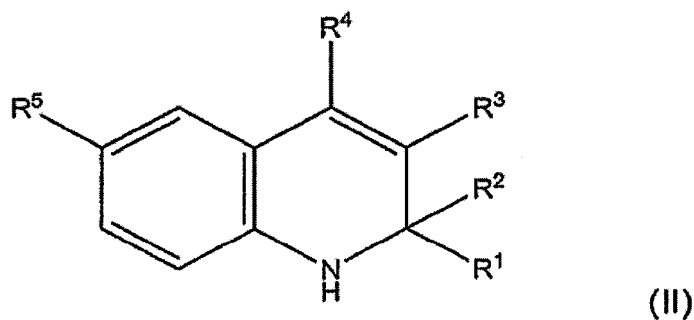
20. 如权利要求 17 所述的海洋涂料组合物,其特征在于,所述稀释剂选自下组:甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇、苯甲醇、石油溶剂油、环己烷、甲苯、二甲苯、甲乙酮、丙酮、甲基异丁基酮、甲基异戊基酮、双丙酮醇、环己酮、2-丁氧基乙醇、丙二醇单甲醚、丁基二甘醇、乙酸甲氧基丙基酯、乙酸正丁酯、乙酸 2-乙氧基乙基酯、二氯甲烷、四氯乙烷、三氯乙烯和它们的组合。

21. 如权利要求 1 所述的海洋涂料组合物,其特征在于,所述组合物还包含选自下组的添加剂:溶胀剂、颜料、润湿剂、填料和它们的组合。

22. 如权利要求 21 所述的海洋涂料组合物,其特征在于,所述有机介质包含树脂和稀释剂,所述稀释剂选自下组:甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇、苯甲醇、石油溶剂油、环己烷、甲苯、二甲苯、甲乙酮、丙酮、甲基异丁基酮、甲基异戊基酮、双丙酮醇、环己酮、2-丁氧基乙醇、丙二醇单甲醚、丁基二甘醇、乙酸甲氧基丙基酯、乙酸正丁酯、乙酸 2-乙氧基乙基酯、二氯甲烷、四氯乙烷、三氯乙烯和它们的组合。

23. 如权利要求 1 所述的海洋涂料组合物,其特征在于,所述组合物还包含三水合硝酸铜(II)。

24. 如权利要求 1 所述的海洋涂料组合物,其特征在于,所述组合物还包括通式(II)的取代的 1,2-二氢喹啉化合物:



式中:

R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立地选自氢和具有 1-6 个碳原子的烷基;

R^5 是具有 1-12 个碳原子的烷氧基。

25. 如权利要求 24 所述的海洋涂料组合物,其特征在于,所述取代的 1,2-二氢喹啉包括具有以下特征的化合物,其中:

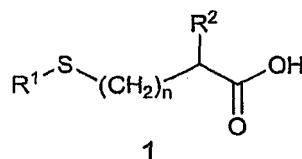
R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立地选自氢和具有 1-4 个碳原子的烷基；

R^5 是具有 1-4 个碳原子的烷氧基。

26. 如权利要求 24 所述的海洋涂料组合物,其特征在于,所述取代的 1,2-二氢喹啉是 6-乙氧基-1,2-二氢-2,2,4-三甲基喹啉。

27. 如权利要求 1 所述的海洋涂料组合物,其特征在于,所述组合物还包括包含金属离子和氨基酸配体的金属螯合物,所述金属离子选自下组:锌离子、铜离子、锰离子、铁离子、铬离子、银离子、钴离子、钙离子和它们的组合;所述氨基酸配体选自下组:丙氨酸、精氨酸、天冬酰胺、天冬氨酸、半胱氨酸、谷氨酰胺、谷氨酸、甘氨酸、组氨酸、异亮氨酸、亮氨酸、赖氨酸、甲硫氨酸、苯丙氨酸、脯氨酸、丝氨酸、苏氨酸、色氨酸、酪氨酸和缬氨酸或它们的羟基类似物。

28. 一种抑制海洋结构污损的方法,该方法包括将海洋涂料组合物施涂到海洋结构上,所述海洋涂料组合物包含防污剂和有机介质,所述防污剂包含金属螯合物或金属盐,所述金属螯合物包含金属离子和配体,其中通式 1 的化合物是配体源,所述金属盐包含金属离子和阴离子,其中通式 1 的化合物是所述阴离子的来源,所述通式 1 的化合物包括:



式中:

n 是 0-2 的整数;

R^1 是甲基或乙基;和

R^2 选自羟基和氨基。

29. 如权利要求 28 所述的方法,其特征在于,所述防污剂包含金属螯合物,其中配体与金属离子的平均比例约为 2 : 1。

30. 如权利要求 28 所述的方法,其特征在于,所述防污剂包含金属盐,其中阴离子与金属离子的平均比例约为 1 : 1。

31. 如权利要求 28 所述的方法,其特征在于,所述金属离子选自下组:锌离子、铜离子、锰离子、铁离子、铬离子、银离子、钴离子、钙离子和它们的组合。

32. 如权利要求 28 所述的方法,其特征在于,所述金属离子包括锌离子。

33. 如权利要求 28 所述的方法,其特征在于,所述金属离子包括铜离子。

34. 如权利要求 28 所述的方法,其特征在于, n 是 2, R^1 是甲基, R^2 是羟基。

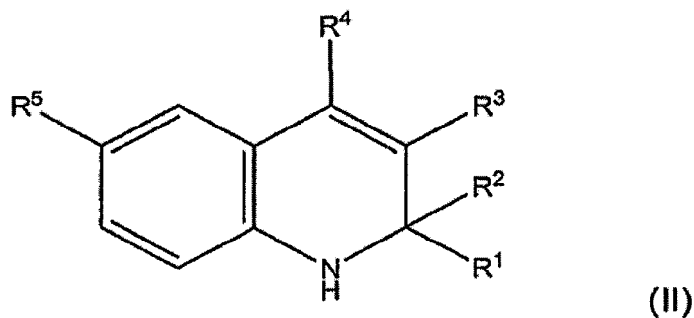
35. 如权利要求 34 所述的方法,其特征在于,所述金属离子包括锌离子。

36. 如权利要求 34 所述的方法,其特征在于,所述金属离子包括铜离子。

37. 如权利要求 28 所述的方法,其特征在于,所述海洋涂料组合物还包含选自以下的其它杀生物剂:异硫氰酸铜、 N' -叔丁基-N-环丙基-6-(甲硫基)-1,3,5-三嗪-2,4-二胺、 N -二氯氟甲硫基- N' , N' -二甲基-N-苯基磺酰胺、3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲、2-(氰硫基甲硫基)苯并噻唑、甲基丙烯酸三丁基锡共聚物、氧化三丁基锡和它们的组合。

38. 如权利要求 28 所述的方法,其特征在于,所述海洋涂料组合物还包含三水合硝酸铜(II)。

39. 如权利要求 28 所述的方法,其特征在于,所述海洋涂料组合物还包括通式 (II) 的取代的 1,2-二氢喹啉化合物:



式中:

R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立地选自氢和具有 1-6 个碳原子的烷基;

R^5 是具有 1-12 个碳原子的烷氧基。

40. 如权利要求 39 所述的方法,其特征在于,所述取代的 1,2-二氢喹啉包括具有以下特征的化合物,其中:

R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立地选自氢和具有 1-4 个碳原子的烷基;

R^5 是具有 1-4 个碳原子的烷氧基。

41. 如权利要求 39 所述的方法,其特征在于,所述取代的 1,2-二氢喹啉是 6-乙氧基-1,2-二氢-2,2,4-三甲基喹啉。

42. 如权利要求 28 所述的方法,其特征在于,所述海洋涂料组合物还包括包含金属离子和氨基酸配体的金属螯合物,所述金属离子选自下组:锌离子、铜离子、锰离子、铁离子、铬离子、银离子、钴离子、钙离子和它们的组合;所述氨基酸配体选自下组:丙氨酸、精氨酸、天冬酰胺、天冬氨酸、半胱氨酸、谷氨酰胺、谷氨酸、甘氨酸、组氨酸、异亮氨酸、亮氨酸、赖氨酸、甲硫氨酸、苯丙氨酸、脯氨酸、丝氨酸、苏氨酸、色氨酸、酪氨酸和缬氨酸或它们的羟基类似物。

43. 如权利要求 28 所述的方法,其特征在于,防污海洋涂料组合物中金属螯合物或金属盐的浓度约为 0.05 重量%至 50 重量%。

44. 如权利要求 28 所述的方法,其特征在于,海洋涂料组合物中金属螯合物或金属盐的浓度约为 0.1 重量%至 25 重量%。

45. 如权利要求 28 所述的方法,其特征在于,所述海洋涂料组合物中金属螯合物或金属盐的浓度约为 1 重量%至 10 重量%。

46. 如权利要求 28 所述的方法,其特征在于,所述金属螯合物或金属盐的平均粒度约为 0.5 微米至 600 微米。

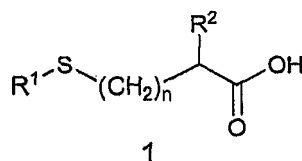
47. 如权利要求 28 所述的方法,其特征在于,所述金属螯合物或金属盐的平均粒度约为 300 至 500 微米。

48. 如权利要求 28 所述的方法,其特征在于,所述金属螯合物或金属盐的平均粒度约为 0.5 微米至 25 微米。

49. 如权利要求 28 所述的方法,其特征在于,所述防污剂能抑制由选自以下的生物体产生的污染:藤壶、斑马贝、管虫和牡蛎。

50. 如权利要求 28 所述的方法,其特征在于,所述有机介质选自树脂和稀释剂。

51. 一种海洋结构,该海洋结构包含结构元件和海洋涂层,所述海洋涂层包含防污剂和树脂,所述防污剂包含金属螯合物或金属盐,所述金属螯合物包含金属离子和配体,其中通式 1 的化合物是配体源,所述金属盐包含金属离子和阴离子,其中通式 1 的化合物是阴离子源,所述通式 1 的化合物包括:



式中:

n 是 0-2 的整数;

R¹ 是甲基或乙基;和

R² 选自羟基和氨基。

52. 如权利要求 51 所述的海洋结构,其特征在于,所述金属离子选自下组:锌离子、铜离子、锰离子、铁离子、铬离子、银离子、钴离子、钙离子和它们的组合。

53. 如权利要求 51 所述的海洋结构,其特征在于,所述金属离子包括锌离子。

54. 如权利要求 51 所述的海洋结构,其特征在于,所述金属离子包括铜离子。

55. 如权利要求 51 所述的海洋结构,其特征在于,R¹ 是甲基,n 是 2,R² 是羟基。

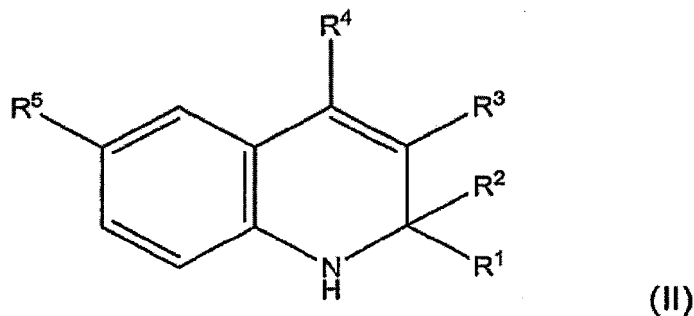
56. 如权利要求 55 所述的海洋结构,其特征在于,所述金属离子包括锌离子。

57. 如权利要求 55 所述的海洋结构,其特征在于,所述金属离子包括铜离子。

58. 如权利要求 51 所述的海洋结构,其特征在于,所述海洋涂层还包含选自以下的其它杀生物剂:异硫氰酸铜、N'-叔丁基-N-环丙基-6-(甲硫基)-1,3,5-三嗪-2,4-二胺、N-二氯氟甲硫基-N',N'-二甲基-N-苯基磺酰胺、3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲、2-(氰硫基甲硫基)苯并噻唑、甲基丙烯酸三丁基锡共聚物、氧化三丁基锡和它们的组合。

59. 如权利要求 51 所述的海洋结构,其特征在于,所述海洋涂层还包含三水合硝酸铜(II)。

60. 如权利要求 51 所述的海洋结构,其特征在于,所述海洋涂层还包括通式(II)的取代的 1,2-二氢喹啉化合物:



式中:

R¹、R²、R³ 和 R⁴ 各自独立地选自氢和具有 1-6 个碳原子的烷基;

R⁵ 是具有 1-12 个碳原子的烷氧基。

61. 如权利要求 60 所述的海洋结构,其特征在于,所述取代的 1,2-二氢喹啉包括具有以下特征的化合物,其中:

R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立地选自氢和具有 1-4 个碳原子的烷基；

R^5 是具有 1-4 个碳原子的烷氧基。

62. 如权利要求 60 所述的海洋结构,其特征在于,所述取代的 1,2-二氢喹啉是 6-乙氧基-1,2-二氢-2,2,4-三甲基喹啉。

63. 如权利要求 51 所述的海洋结构,其特征在于,所述海洋涂层还包括包含金属离子和氨基酸配体的金属螯合物,所述金属离子选自下组:锌离子、铜离子、锰离子、铁离子、铬离子、银离子、钴离子、钙离子和它们的组合;所述氨基酸配体选自下组:丙氨酸、精氨酸、天冬酰胺、天冬氨酸、半胱氨酸、谷氨酰胺、谷氨酸、甘氨酸、组氨酸、异亮氨酸、亮氨酸、赖氨酸、甲硫氨酸、苯丙氨酸、脯氨酸、丝氨酸、苏氨酸、色氨酸、酪氨酸和缬氨酸或它们的羟基类似物。

64. 如权利要求 51 所述的海洋结构,其特征在于,所述金属螯合物或金属盐的平均粒度约为 0.5 微米至 600 微米。

65. 如权利要求 51 所述的海洋结构,其特征在于,所述金属螯合物或金属盐的平均粒度约为 300 至 500 微米。

66. 如权利要求 51 所述的海洋结构,其特征在于,所述金属螯合物或金属盐的平均粒度约为 0.5 微米至 25 微米。

67. 如权利要求 51 所述的海洋结构,其特征在于,所述海洋涂层设置在结构元件的表面上,以及/或者包含在结构元件的孔中。

68. 如权利要求 51 所述的海洋结构,其特征在于,所述海洋涂层中金属螯合物或金属盐的浓度约为 0.07 固体重量%至 70 固体重量%。

69. 如权利要求 51 所述的海洋结构,其特征在于,海洋涂层中金属螯合物或金属盐的浓度约为 0.15 固体重量%至 35 固体重量%。

70. 如权利要求 51 所述的海洋结构,其特征在于,所述海洋涂层中金属螯合物或金属盐的浓度约为 0.15 固体重量%至 15 固体重量%。

71. 如权利要求 51 所述的海洋结构,其特征在于,所述树脂选自下组:天然树脂、合成树脂和它们的组合。

海洋防污涂料组合物

发明领域

[0001] 本发明一般涉及包含防污剂的海洋涂料组合物。所述防污剂包含金属螯合物或金属盐。

[0002] 发明背景

[0003] 浸没在海水、海洋、河流和湖泊中的结构的表面会附着海藻、软体动物、管虫 (tubeworm) 和藤壶之类的海洋生物。在这些表面上海洋附生物会影响结构 (例如船、艇、桩、进水和排水管道) 的完整性, 并且会严重妨碍这些系统的运行。例如, 附着在船只外壳的海洋附生物会不利地影响船只前进的速度和其燃料效率, 这是因为海洋附生物导致阻力增加。对于进水管道, 当这种进水管道附着有大量海洋附生物时, 将给发电和制造过程的冷却效率带来额外的损失。

[0004] 目前普遍的做法是用能抑制海洋生物附着和 / 或生长的涂料组合物涂布木质、塑料和金属基材的表面。这种涂料组合物通常称为防污涂料或防污漆, 一般由粘合剂材料、防污剂 (杀生物剂和“辅助杀生物剂”)、稀释剂和促进粘附、流动、颜色、粘度、稳定性等的添加剂组成。

[0005] 人们担忧的是防污化合物可能对环境造成的影响。一种方法是开发和使用试图通过表面改性控制污垢的体系; 例如, 通过使用不具有粘性或具有释放性质的含硅或氟的聚合物防止海藻和藤壶的附着。另一种方法是使用一类防污化合物, 该防污化合物对海洋生物具有足够的毒性使得海洋结构不会被明显污染, 但是其毒性通常不会伤害或不可逆地改变海洋生物。在此情况中, 较佳的是用作防污剂的化合物不会在环境中累积, 导致海洋生物发生畸形或不利地变化。例如, 希望提供毒性弱于三丁基锡 (TBT) 的防污剂, 三丁基锡 (TBT) 是多年来用作防污剂的物质, 但是由于 TBT 浸出到水中导致对海洋生物的伤害而在某些水域中被政府禁止使用。另外, TBT 已经导致牡蛎畸形长出更厚的外壳, 海螺性别 - 转换异常 (sex-changing disorder) 以及其它由于使用该防污剂导致的生物学变化。

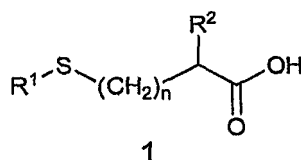
[0006] 因此, 仍然需要更多种类的环境安全且有效的防污海洋涂料 (marinecoating) 组合物。

[0007] 发明概述

[0008] 在本发明的不同各方面中, 包括一种海洋涂料组合物, 该组合物包含金属螯合物或金属盐, 该组合物能最大程度地减小生物污染, 并且与已有的防污剂相比, 该组合物对环境的毒害作用较小。

[0009] 因此, 简而言之, 本发明涉及一种海洋涂料组合物, 该组合物包含防污剂和有机介质。该防污剂包含金属螯合物或金属盐。所述金属螯合物可包含金属离子和配体, 其中通式 1 的化合物是配体源。金属盐可包含金属离子和阴离子, 其中通式 1 的化合物是阴离子源。通式 1 的化合物具有以下结构:

[0010]



[0011] 式中：

[0012] n 是 0-2 的整数；

[0013] R¹ 是甲基或乙基；

[0014] R² 选自羟基和氨基。

[0015] 本发明的另一方面包括一种最大程度地减小海洋结构污染的方法，该方法包括将包含防污剂和有机介质的海洋涂料组合物施涂到这类结构上。所述防污组合物包含金属螯合物或金属盐。所述金属螯合物可包含金属离子和配体，其中通式 1 的化合物是配体源。金属盐可包含金属离子和阴离子，其中通式 1 的化合物是阴离子源。通式 1 的化合物具有如上定义的结构。

[0016] 在一个实施方式中，所述金属离子包括铜离子或锌离子。在一个实施方式中，本发明的海洋涂料组合物还包含选自下组的其它杀生物剂：三水合硝酸铜(II)、异硫氰酸铜、N'-叔丁基-N-环丙基-6-(甲硫基)-1,3,5-三嗪-2,4-二胺、N-二氯氟甲硫基-N',N'-二甲基-N-苯基磺酰胺、3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲、2-(氰硫基甲硫基)苯并噻唑、甲基丙烯酸三丁基锡共聚物、氧化三丁基锡和它们的组合。

[0017] 在一个具体实施方式中，所述金属螯合物或金属盐的平均粒度约为 0.5 微米至 600 微米，更优选约为 300 微米至 500 微米，更优选约为 0.5 微米至 25 微米。

[0018] 在一个实施方式中，所述有机介质可选自自抛光共聚物树脂、消融性树脂、浸出树脂和它们的组合。在另一实施方式中，所述有机介质可选自树脂、稀释剂和它们的组合；其中所述树脂可选自天然树脂、合成树脂和它们的组合；其中所述稀释剂可选自甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇、苯甲醇、石油溶剂油、环己烷、甲苯、二甲苯、萘、甲乙酮、丙酮、甲基异丁基酮、甲基异戊基酮、双丙酮醇、环己酮、2-丁氧基乙醇、丙二醇单甲醚、丁基二甘醇、乙酸甲氧基丙基酯、乙酸正丁酯、乙酸 2-乙氧基乙基酯、二氯甲烷、四氯乙烷、三氯乙烯和它们的组合。

[0019] 在一个实施方式中，本发明海洋涂料组合物包含本发明防污剂、有机介质和添加剂。在一个优选实施方式中，所述有机介质可包含树脂和稀释剂；其中所述树脂可选自下组：松香，丙烯酸类树脂，氯乙烯、乙烯基异丁基醚的共聚物，羧酸官能聚合物，乙烯基树脂，醇酸树脂，环氧树脂，丙烯酸类树脂，聚氨酯树脂，聚酯树脂，乙烯基丙烯酸类树脂，乙烯基酯和它们的组合；所述稀释剂可选自下组：醇，脂族、脂环族和芳族烃、酮，醚醇，酯，氯化烃和它们的组合。在一个优选实施方式中，所述添加剂选自下组：颜料、填料、溶胀剂、润湿剂、杀生物剂和它们的组合。

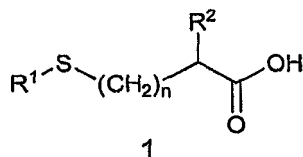
[0020] 在一个尤其优选的实施方式中，所述稀释剂选自下组：甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇、苯甲醇、石油溶剂油、环己烷、甲苯、二甲苯、萘、甲乙酮、丙酮、甲基异丁基酮、甲基异戊基酮、双丙酮醇、环己酮、2-丁氧基乙醇、丙二醇单甲醚、丁基二甘醇、乙酸甲氧基丙基酯、乙酸正丁酯、乙酸 2-乙氧基乙基酯、二氯甲烷、四氯乙烷、三氯乙烯和它们的组合。在一个尤其优选的优选实施方式中，树脂的浓度约为 10 重量%至 35 重量%，添加剂的浓度

约为 30 重量%至 60 重量%，稀释剂的浓度约为 15 重量%至 50 重量%，防污剂的浓度约为 0.1 重量%至 10 重量%。在一个特别优选的实施方式中，所述组合物还包含硝酸铜。

[0021] 在一个实施方式中，所述组合物还包含海洋漆。

[0022] 在一个实施方式中，本发明还提供一种抑制海洋结构污损的方法，该方法包括将海洋涂料组合物施涂到海洋结构上，所述海洋涂料组合物包含防污剂和有机介质，所述防污剂包含金属螯合物或金属盐，所述金属螯合物包含金属离子和配体，其中通式 1 的化合物是配体源，所述金属盐包含金属离子和阴离子，其中通式 1 的化合物是所述阴离子的来源，所述通式 1 的化合物包括：

[0023]



[0024] 式中：

[0025] n 是 0-2 的整数；

[0026] R¹ 是甲基或乙基；和

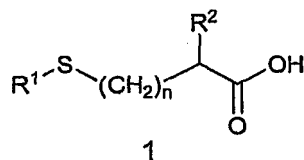
[0027] R² 选自羟基和氨基。

[0028] 在一个优选实施方式中，所述海洋涂料组合物还包含硝酸铜。在一个优选实施方式中，所述金属螯合物或金属盐的平均粒度约为 0.5 微米至 600 微米，更优选约为 300 微米至 500 微米，更优选约为 0.5 微米至 25 微米。

[0029] 在一个实施方式中，所述防污剂能抑制由选自以下的生物体产生的污染：海藻、细菌和生物膜。在一个实施方式中，所述海洋涂料组合物包含漆。

[0030] 在一个实施方式中，本发明提供一种海洋结构，该海洋结构包含结构元件和海洋涂层，所述海洋涂层包含防污剂和树脂，所述防污剂包含金属螯合物或金属盐，所述金属螯合物包含金属离子和配体，其中通式 1 的化合物是配体源，所述金属盐包含金属离子和阴离子，其中通式 1 的化合物是阴离子源，所述通式 1 的化合物包括：

[0031]



[0032] 式中：

[0033] n 是 0-2 的整数；

[0034] R¹ 是甲基或乙基；和

[0035] R² 选自羟基和氨基。

[0036] 在一个实施方式中，所述海洋涂层还包含硝酸铜。在一个实施方式中，所述金属螯合物或金属盐的平均粒度约为 0.5 微米至 600 微米，更优选约为 300 微米至 500 微米，更优选约为 0.5 微米至 25 微米。在一个优选实施方式中，所述树脂选自下组：天然树脂、合成树脂和它们的组合。在另一个优选实施方式中，所述树脂选自以下：自抛光共聚物树脂、消融性树脂、浸出树脂和它们的组合。

[0037] 本发明的另一方面是包括用海洋涂料组合物处理过的结构元件的海洋结构,所述海洋涂料组合物包含防污剂和有机介质。所述防污剂包含金属螯合物或金属盐。所述金属螯合物可包含金属离子和配体,其中通式 1 的化合物是配体源。金属盐可包含金属离子和阴离子,其中通式 1 的化合物是阴离子源。通式 1 的化合物具有如上定义的结构。

[0038] 在下文中,其它方面和特点中的一部分将是显而易见的,并且一部分是指出的。

附图说明

[0039] 图 1 显示了 (a) 作为负对照 (negative control)、(b) 含有 5% HMTBA-Cu 和 (c) 含有 5% HMTBA-Zn 的 CUAB 漆的防污活性的摄影图像。

[0040] 图 2 显示了 (a) 作为负对照、(b) 含有 5% HMTBA-Cu 和 (c) 含有 5% HMTBA-Zn 的 CUSP 漆的防污活性的摄影图像。

[0041] 图 3 显示了 (a) 负对照和含有 5% HMTBA-Cu 以及 (b) 负对照和含有 5% HMTBA-Zn 的 CUSP 漆的防污活性的摄影图像。

[0042] 图 4 显示了 (a) 负对照和含有 5% HMTBA-Cu 以及 (b) 负对照和含有 5% HMTBA-Zn 的 CUAB 漆的防污活性的摄影图像。

[0043] 发明详述

[0044] 依据本发明,已经发现一类金属螯合物或金属盐化合物可以有效地作为防止浸没结构被各种生物体污染和泥浆化的活性成分,并且该活性成分与许多常用于海洋涂层的毒性物质相比,其对环境的毒害作用较小。这可能部分是由于这些防污剂是天然物质(即它们是天然产生的)的原因。通常,这些活性金属螯合物或金属盐可以有效地包含在海洋涂料组合物中,以控制或防止被藤壶、海藻或类似生物体附着。另外,它们可以如下文所述被施涂到水下的海洋结构上。

[0045] 通常,本发明的海洋涂料组合物包含防污剂和有机介质。通常,有机介质可选自树脂、稀释剂和它们的组合。示例性的树脂可以是天然树脂或合成树脂,可包含作为分泌物从某些植物得到的或通过简单分子聚合制备的固体或半固体粘性物质。示例性的稀释剂是有机溶剂。所述海洋涂料组合物任选地含有添加剂,例如颜料、填料、溶胀剂、润湿剂、杀生物剂和它们的组合。下面将更详细地描述合适的树脂、稀释剂和添加剂。

[0046] 此外,优选的本发明的海洋涂料组合物具有所需的机械性质,这样当组合物干燥为海洋涂层时,涂层具有柔软且能抵抗破裂、剥落或其它变形的均匀表面。优选的本发明的海洋涂层在所需的时间内以足以最大程度地减小水下结构污染的速率从基质中释放出防污剂。

[0047] 本发明不受限于任何特定理论,应理解防污剂从海洋涂层中的释放至少有三种普通的机理。这些机理根据海洋涂层中含有的树脂的类型不同而不同。例如,一类海洋涂层包括自抛光共聚物 (SPC)。它们开发于 20 世纪 70 年代,迅速成为最重要的一类防污涂料。丙烯酸铜或丙烯酸锌之类的自抛光共聚物与海水以受控制的方式进行反应,该反应通过水解反应或离子交换机理进行,具体取决于用于在涂料组合物的整个有效期间内维持防污剂释放的金属螯合物。通常自抛光共聚物具有侧链基团,该侧链基团用于稳定原本可以水分散的聚合物不在水性环境中发生降解。但是,侧链基团通过可水解键与聚合物主链连接。这些侧链部分的裂解使聚合物分子变得不稳定,容易分散在水性环境中。因此,聚合物分子不

断地被从膜表面洗去,其洗去的速率由侧链基团从聚合物主链上水解离去的速率决定。随着此过程进行,聚合物膜基质中含有的防污剂暴露在水性介质中,从而抑制了海洋生物附着在表面上。还可以对共聚物的侧链基团进行选择,从而平衡聚合物的亲水和疏水性质,这也会影响聚合物分子在水性环境中被不断从聚合物膜表面上除去的速率。

[0048] 另一种类型的海洋涂料组合物包含具有受控溶解度的聚合物(例如消融性聚合物)。可溶的基质涂料利用松香或合成树脂。这些聚合物是部分可溶的,并且因此随水通过涂层表面,该聚合物在海水的弱碱性条件下溶解得非常慢,使得该涂层的外部被缓慢地洗去,连续地使留下的涂层表面的防污剂暴露。铜基化合物如氧化亚铜、硫氰酸铜等通常是主要的杀生物剂。在此类涂料中,机械性质非常脆,容易损坏,铜的释放速率随时间流逝而减慢。

[0049] 第三类海洋涂层包括接触浸出漆,这类接触浸出漆是多孔膜,防污剂在接触水时从该多孔膜中浸出,但是该膜耐磨损和摩擦。这些涂料类型都将在下文中详细描述。

[0050] A. 防污剂

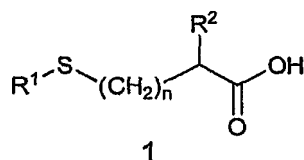
[0051] (i) 金属螯合物和金属盐

[0052] 本发明的海洋涂料组合物和海洋涂层(coating)含有防污剂。在一个示例性实施方式中,防污剂是天然产物,即防污剂可以在大自然中找到。能够有效抑制浸没结构被污染和泥浆化的一类活性成分(即防污剂)包括金属螯合物或金属盐。在一些实施方式中,所述金属螯合物包含金属离子和氨基酸配体。所述金属离子选自下组:锌离子、铜离子、锰离子、铁离子、铬离子、银离子、钴离子、钙离子和它们的组合。在一个优选的实施方式中,金属离子是锌离子或铜离子。氨基酸可选自下组:丙氨酸、精氨酸、天冬酰胺、天冬氨酸、半胱氨酸、谷氨酰胺、谷氨酸、甘氨酸、组氨酸、异亮氨酸、亮氨酸、赖氨酸、甲硫氨酸、苯丙氨酸、脯氨酸、丝氨酸、苏氨酸、色氨酸、酪氨酸和缬氨酸或它们的羟基类似物。在某些实施方式中,铜离子和锌离子优选是二价的,即携带2个正电荷。螯合物分子中氨基酸与金属离子的比例通常为1:1至3:1或更高。通常,金属螯合物可包含比例为1:1、2:1和3:1的物质的混合物。较佳地,螯合物分子中氨基酸与金属离子的比例通常可以在1.5:1至2.5:1的范围内。在水性介质中,氨基酸与金属离子的相对比例可由适用的稳定常数确定。

[0053] 在配体的数目等于金属离子的电荷数时,电荷通常被平衡,因为氨基酸的羧基部分是脱质子形式的。例如,在金属阳离子携带2个正电荷并且氨基酸与金属的比例为2:1的螯合物中,羟基或氨基都应理解为通过配位共价键与金属连接,而离子键广泛存在于各羧酸根(carboxylate group)和金属离子之间。如果配体的数目超过金属离子的电荷数,即在二价金属离子的3:1螯合物中,超过电荷数的那部分氨基酸通常保持为脱质子状态,以平衡电荷。另一方面,如果金属离子的正电荷超过氨基酸的数目,则可以通过存在其它阴离子来平衡电荷,这些其它阴离子例如氯离子、溴离子、碘离子、碳酸氢根、硫酸氢根、磷酸二氢根和它们的组合。还可以存在二价阴离子。

[0054] 在一个示例性实施方式中,金属螯合物包括金属离子和配体,其中通式1的化合物是配体源。所述金属盐包括金属离子和阴离子,其中通式1的化合物是阴离子源。通式1的化合物具有以下结构:

[0055]



[0056] 式中：

[0057] n 是 0-2 的整数；

[0058] R¹ 是甲基或乙基；

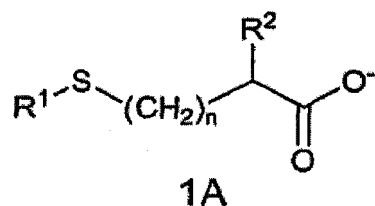
[0059] R² 选自羟基和氨基。

[0060] 在本发明的各种优选实施方式中，n 是 2，R¹ 是甲基，R² 是羟基（即 2-羟基-4-甲硫基-丁酸）。较佳地，金属离子选自下组：锌离子、铜离子、锰离子、铁离子、铬离子、银离子、钴离子、钙离子和它们的组合。当金属离子是铜、锰、铬、钙、钴和铁时，优选该金属离子是二价的，即携带 2 个正电荷。更佳地，金属离子包括锌。在另一个优选的实施方式中，金属离子包括铜。

[0061] 在本发明的各种优选实施方式中，通式 1 的化合物包括 2-羟基-4-甲硫基丁酸（“HMTBA”），即 n 是 2，R¹ 是甲基，R² 是羟基。在特别优选的实施方式中，金属离子是铜、锌、钙或锰。当金属离子是铜或锰时，优选其是二价的，即携带 2 个正电荷。实际上，Zn 阳离子通常是二价的。在可用于本发明的组合物和方法的其它金属螯合物中，也优选金属离子是二价的。螯合物分子中配体与金属离子的比例通常在 1：1 至 3：1 或更高的范围内。通常，金属螯合物可包含比例为 1：1、2：1 和 3：1 的物质的混合物。较佳地，螯合物分子中配体与金属离子的比例通常可以在 1.5：1 至 2.5：1 的范围内。在水性介质中，配体与金属离子的相对比例可由适用的稳定常数确定。在 n 等于 2、R² 是氨基、R¹ 是甲基即通式 1 的化合物是甲硫氨酸的情况中，可从文献获得许多稳定常数。对于 n 等于 2、R² 是羟基、R¹ 是甲基的螯合物即通式 1 的化合物是 HMTBA 的情况，也至少可以获得一些稳定常数。

[0062] 如果配体的数目等于金属离子的电荷数，则电荷通常被平衡，因为配体的羧基部分是脱质子形式的。因此，在这些螯合物中，各配体对应于通式 1A：

[0063]



[0064] 式中 R¹、R² 和 n 如上所定义，即在此情况中螯合物也是二羧酸盐。例如，在金属阳离子携带 2 个正电荷且配体与金属的比例为 2：1 的螯合物中，羟基或氨基（R²）都应理解为通过配位共价键与金属连接，而离子键广泛存在于各羧酸根和金属离子之间。典型的例子是 Zn²⁺、Cu²⁺、Mn²⁺ 与两个 2-羟基-4-甲硫基丁酸根离子的络合物。如果配体的数目超过金属离子的电荷数，例如在二价金属离子的 3：1 螯合物中，超过电荷数的那部分配体通常保持为脱质子状态，以平衡电荷。另一方面，如果金属离子的正电荷超过配体的数目，则可以通过存在其它阴离子来平衡电荷，这些其它阴离子例如氯离子、溴离子、碘离子、碳酸氢

根、硫酸氢根、磷酸二氢根和它们的组合。还可以存在二价阴离子。

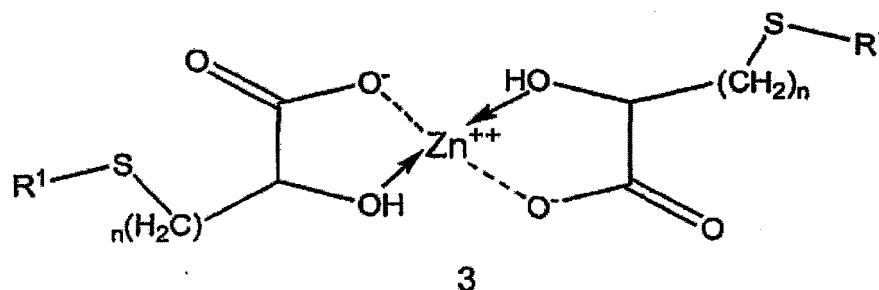
[0065] 还可以使用其中金属具有 1 个或 2 个正电荷的金属盐。当金属、金属氧化物、金属氢氧化物或金属盐（例如金属碳酸盐、金属硝酸盐或金属卤化物）与一种或多种具有通式 1 的结构的化合物反应，在金属和所得的阴离子之间形成离子键时，形成这些盐。通常，这些金属盐可通过使金属离子源与 HMTBA 接触制得。较佳地，使用银盐，其中具有 1 个正电荷的银离子与 HMTBA 反应形成 2-羟基-4-甲硫基丁酸银金属盐。通常，该银金属盐中银与 2-羟基-4-甲硫基丁酸根的比例包括 1 : 1。该银金属盐可通过使硝酸银或氯化银与 HMTBA 接触来制备。包含其它金属的防污剂也可以是盐的形式。不受限于任何特定的理论，据信 Zn、Cu、Mn、Fe、Cr、Ni 和 Co 离子与 HMTBA 的组合主要是螯合物的形式。

[0066] 本发明的金属螯合物一般可根据美国专利第 4,335,257 和 4,579,962 号中所述的方法制备。在一种优选的制备方法中，将金属氧化物、金属碳酸盐或金属氢氧化物之类的金属源化合物加入到反应容器中，向该源化合物中加入 HMTBA 水溶液。水溶液中 HMTBA 的浓度优选约为 40 重量%至 89 重量%或更高。反应通常在中等搅拌下进行 2 小时以上。根据使用的原料，在该反应中产生水和 / 或二氧化碳。通常，反应基本在大气压下进行，将反应物加热到 90℃至 130℃范围内的温度，以除去水。

[0067] 在反应基本完成后，将反应物继续在反应容器中加热，直到产生基本干燥的产物。最后，将游离水含量减小到约 2 重量%，产物转变为能自由流动的颗粒状固体。干燥的金属螯合物产物任选地与钙膨润土填料混合，研磨成粉末。

[0068] 当配体的羧基是脱质子形式时，认为各配体与金属离子形成五元环，这样 2 : 1 的物质具有以下结构：

[0069]



[0070] 防污剂的浓度主要取决于涂料组合物要施涂的海洋结构的性质，海洋结构的用途、水体和海洋结构所暴露的其它环境条件等。通常，对于在相同位置和相同条件下存在海洋生物，用除了不含有金属螯合物、金属盐或漆组合物中其它防污剂的相同组成的漆涂布的完全相同的结构产生的情况相比，该防污剂的浓度应足以减少污染。通常，海洋涂料组合物中金属螯合物或金属盐的浓度约为 0.05 重量%至 50 重量%。较佳地，海洋涂料组合物中金属螯合物或金属盐的浓度约为 0.1 重量%至 25 重量%。更佳地，海洋涂料组合物中金属螯合物或金属盐的浓度约为 1 重量%至 10 重量%。但是，海洋涂料组合物中金属螯合物或金属盐的最佳浓度取决于要引入金属螯合物或金属盐的海洋涂层的类型。例如，当长期暴露于海水、湖水或河水时，金属螯合物或金属盐往往会从海洋涂层中浸出。但是，不同种类的海洋漆具有不同的劣化速率，因此，金属螯合物或金属盐从海洋漆中浸出的速率是不同的。但是不考虑浸出速率，海洋涂层中金属螯合物或金属盐的浓度优选足够低，使得涂料

的均一性、厚度和连续性方面的性质不会受到过度的影响。如下文讨论的,当决定海洋涂料组合中金属螯合物或金属盐的最佳浓度时,可以适当考虑这些浸出和涂布性质的变量。

[0071] 在一些情况中,防污剂的粒度是重要的。例如,已经发现可商购的 2-羟基-4-甲硫基丁酸铜螯合物的粒度太大,难以在海洋涂层基质中获得平坦、均匀的分散。在此情况中,将固体颗粒状螯合物机械研磨至较小的粒度。通常,如果认为螯合物的粒度对于某种具体应用太粗,则可以将其机械研磨至较小的粒度。为了实现长期稳定的高度均一的分散,并且/或者提供平坦均匀的成品,需要将金属螯合物或金属盐的平均粒度 (average particle size) 减小到小于约 800 微米,更优选将平均粒度减小到约 700-100 微米,例如平均粒度约为 400 微米,其中至少约 95 重量%的颗粒在约 50-800 微米的平均粒度范围内。

[0072] 在本发明的各实施方式中,金属螯合物或金属盐的平均粒度 (mean particle size) 约为 700 微米至 100 微米;优选约为 600 微米至 200 微米。粒度部分地取决于使用的防污剂。例如,与 2-羟基-4-甲硫基丁酸铜螯合物相比,2-羟基-4-甲硫基丁酸锌螯合物在更大的粒度下提供长期稳定的均一分散。在一些实施方式中,2-羟基-4-甲硫基丁酸锌螯合物的粒度约为 700 微米至 200 微米;优选约为 600 微米至 300 微米,更优选约为 500 微米至 400 微米。在其它实施方式中,2-羟基-4-甲硫基丁酸铜螯合物的粒度约为 600 微米至 100 微米;优选约为 500 微米至 200 微米,更优选约为 400 微米至 300 微米。

[0073] 或者,在本发明的其它实施方式中,希望将金属螯合物或金属盐的平均粒度减小到小于约 10 微米,更优选将平均粒度减小到约 0.2-5 微米,例如,平均粒度约为 2 微米,其中至少约 95 重量%的颗粒在约 0.05-8 微米的平均粒度范围内。

[0074] 在本发明的各实施方式中,金属螯合物或金属盐的平均粒度约为 0.5 微米至 10 微米;优选约为 0.5 微米至 7 微米;较优选约为 0.5 微米至 2 微米;更优选约为 0.5 微米至 1 微米。对于给定的防污剂确定合适的粒度的方法在本领域是众所周知的。

[0075] 海洋涂料组合中可以包括作为纯的 (neat) 颗粒固体的防污剂,这些颗粒固体可以是包封的颗粒形式,例如,各个螯合物颗粒包埋到膨润土或二氧化硅基质中,或者防污剂作为在液体介质中的悬浮液,所述液体介质通常是有机液体介质。

[0076] 通常,用包封的颗粒形式提供毒剂或防污剂从漆基质中的“受控的释放模式”。通常,包封方法涉及处于液态的疏水或微溶的防污剂。但是,原则上这些方法也可应用于其它类型的分子。

[0077] 具体地,一种包封方法是将螯合物颗粒结合到微管中;该技术的描述见 R. R. Price & J. M. Schnur (J. of Coatings Technology, 第 75 卷,第 943 期,2003)。另一种包封方法使用笼形化合物,其描述见 Kazunobu (Proc. Of Emerging Non-metallic Materials for Marine Environment, Honolulu, HI March 18-20 第 1,81-1,87 页 (1997))。此外,Beck 和 Sundberg (Proc. Of Emerging Nonmetallic Materials for Marine Environment, Honolulu, HI March 18-20 第 3-65,3,71 页 (1997)) 描述了另一种包封方法,用于疏水性海洋防污剂,例如异噻唑酮。Price 和 Patchan (Transactions of the institute of Marine Engineers, 第 1732-1742 页 (1991)) 提出使用铜涂敷的类脂小管或微柱体传递防污剂。

[0078] 可以使用其它传统的包封方法。例如,可以对防污剂颗粒进行微涂布,例如,在流化床反应器中用特别设计的聚合物涂布颗粒。通过动态操控空气流量、进料流量、温度、喷

嘴尺寸、基材等条件可以监督和控制涂层材料的厚度。另一种示例性方法是分子内含法 (molecular inclusion), 其中将疏水性防污剂包封在基质分子如 β -环式糊精的“疏水性结构”中。另一种包封方法是防污剂的喷雾干燥和凝聚; 该方法将防污剂包封在由碳水化合物和聚合物制成的具有明确边界的 (well-defined) 玻璃状基质中。

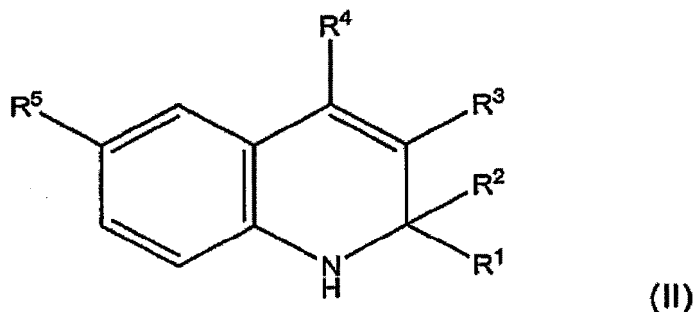
[0079] (ii) 其它杀生物剂

[0080] 在各优选实施方式中, 本发明的防污剂与各种其它杀生物剂一起结合到涂料组合物和涂层中。例如, 上述 (i) 中描述的任何金属螯合物或金属盐都可与一种或多种文中所述或本领域技术人员已知的其它杀生物剂组合使用。

[0081] 如实施例 2 中所述, 一种能有效抑制浸没结构被污染和泥浆化的活性成分包括三水合硝酸铜 (II) (也称为三水合硝酸正铜) 或三水合二硝酸铜。三水合硝酸铜 (II) 可以单独使用, 或者与其它防污剂组合使用。例如三水合硝酸铜可以与有机金属杀生物剂、有机杀生物剂、氧化亚铜或其它杀生物剂一起使用。有机金属杀生物剂的非限制性例子包括吡啶硫酮锌 (zincpyrithione)、ZINEB 和环烷酸铜。有机杀生物剂的非限制性例子包括 IRGAROL 1051 或 SEANINE211。对于上述三水合硝酸铜 (II) 和其它杀生物剂的组合, 防污剂与其它杀生物剂的比例约为 1 : 100 至 100 : 1; 优选约为 1 : 10 至 10 : 1; 较优选约为 1 : 5 至 5 : 1; 更优选约为 1 : 2 至 2 : 1。

[0082] 防污剂与其它杀生物剂的其它优选组合包括通式 (I) 的化合物 (例如 HMTBA-Cu 和 / 或 HMTBA-Zn) 与通式 (II) 的取代的 1,2-二氢喹啉:

[0083]



[0084] 式中:

[0085] R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立地选自氢和具有约 1-6 个碳原子的烷基;

[0086] R^5 是具有约 1-12 个碳原子的烷氧基。

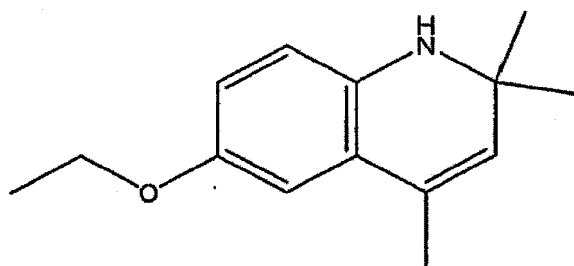
[0087] 在另一个实施方式中, 取代的 1,2-二氢喹啉具有通式 (II) 的结构, 其中:

[0088] R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立地选自氢和具有约 1-4 个碳原子的烷基;

[0089] R^5 是具有约 1-4 个碳原子的烷氧基。

[0090] 在一个优选的实施方式中, 取代的 1,2-二氢喹啉是具有以下结构的 6-乙氧基-1,2-二氢-2,2,4-三甲基喹啉:

[0091]



[0092] 化合物 6-乙氧基-1,2-二氢-2,2,4-三甲基喹啉（通常称为乙氧喹）以商品名 **SANTOQUIN®** 出售。本发明还包括乙氧喹和具有通式 (II) 的其它化合物的盐。乙氧喹和具有通式 (II) 的其它化合物可从诺华丝国际股份有限公司 (Novus International, Inc) 购得, 或者依据本领域已知的常规方法 (例如美国专利第 4772710 号中详细描述的方法) 制备, 美国专利第 4772710 号的内容通过参考结合于此。在一个优选的实施方式中, HMTBA-Cu 与乙氧喹组合使用。在另一个优选的实施方式中, HMTBA-Zn 与乙氧喹组合使用。

[0093] 其它合适的杀生物剂可以是例如异硫氰酸铜、N'-叔丁基-N-环丙基-6-(甲硫基)-1,3,5-三嗪-2,4-二胺 (即 Irgarol 1051)、N-二氯氟甲硫基-N',N'-二甲基-N-苯基磺酰胺 (即抑菌灵)、3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲 (即敌草隆)、2-(氰硫基甲硫基) 苯并噻唑 (即 TCMTB)、甲基丙烯酸三丁基锡共聚物 (即 TBTM)、氧化三丁基锡 (即 TBTO) 和它们的组合。

[0094] 防污剂的组合的合适例子见表 A。

[0095] 表 A

[0096]

第一试剂	其它试剂
通式 1 或 1a 的金属螯合物	异硫氰酸铜
通式 1 或 1a 的金属螯合物	N'-叔丁基-N-环丙基-6-(甲硫基)-1,3,5-三嗪-2,4-二胺 (即 Irgarol 1051)
通式 1 或 1a 的金属螯合物	N-二氯氟甲硫基-N',N'-二甲基-N-苯基磺酰胺 (即抑菌灵)
通式 1 或 1a 的金属螯合物	3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲 (即敌草隆)
通式 1 或 1a 的金属螯合物	2-(氰硫基甲硫基)苯并噻唑 (即 TCMTB)
通式 1 或 1a 的金属螯合物	甲基丙烯酸三丁基锡共聚物(即 TBTM)
通式 1 或 1a 的金属螯合物	氧化三丁基锡 (即 TBTO)
通式 1 或 1a 的金属螯合物	N-二氯氟甲硫基-N',N'-二甲基-N-苯基磺酰胺
通式 1 或 1a 的金属螯合物	3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲
通式 1 或 1a 的金属螯合物	异硫氰酸铜和 N'-叔丁基-N-环丙基-6-(甲硫基)-1,3,5-三嗪-2,4-二胺
通式 1 或 1a 的金属螯合物	异硫氰酸铜、N'-叔丁基-N-环丙基-6-(甲硫基)-1,3,5-三嗪-2,4-二胺和 N-二氯氟甲硫基-N',N'-二甲基-N-苯基磺酰胺
通式 1 或 1a 的金属螯合物	N'-叔丁基-N-环丙基-6-(甲硫基)-1,3,5-三嗪-2,4-二胺和 3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲
通式 1 或 1a 的金属螯合物	N'-叔丁基-N-环丙基-6-(甲硫基)-1,3,5-三嗪-2,4-二胺和 N-二氯氟甲硫基-N',N'-二甲基-N-苯基磺酰胺

[0097]

通式 1 或 1a 的金属螯合物	N'-叔丁基-N-环丙基-6-(甲硫基)-1,3,5-三嗪-2,4-二胺、3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲和 2-(氰硫基甲硫基)苯并噻唑
通式 1 或 1a 的金属螯合物	甲基丙烯酸三丁基锡共聚物和氧化三丁基锡
通式 1 或 1a 的金属螯合物	1,2-二氢喹啉
通式 1 或 1a 的金属螯合物	6-乙氧基-1,2-二氢-2,2,4-三甲基喹啉
通式 1 或 1a 的金属盐	异硫氰酸铜
通式 1 或 1a 的金属盐	N'-叔丁基-N-环丙基-6-(甲硫基)-1,3,5-三嗪-2,4-二胺 (即 Irgarol 1051)
通式 1 或 1a 的金属盐	N-二氯氟甲硫基-N',N'-二甲基-N 苯基磺酰胺 (即抑菌灵)
通式 1 或 1a 的金属盐	3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲(即敌草隆)
通式 1 或 1a 的金属盐	2-(氰硫基甲硫基)苯并噻唑 (即 TCMTB)
通式 1 或 1a 的金属盐	甲基丙烯酸三丁基锡共聚物(即 TBTM)
通式 1 或 1a 的金属盐	氧化三丁基锡 (即 TBTO)
通式 1 或 1a 的金属盐	N-二氯氟甲硫基-N',N'-二甲基-N 苯基磺酰胺
通式 1 或 1a 的金属盐	3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲
通式 1 或 1a 的金属盐	异硫氰酸铜和 N'-叔丁基-N-环丙基-6-(甲硫基)-1,3,5-三嗪-2,4-二胺
通式 1 或 1a 的金属盐	异硫氰酸铜、N'-叔丁基-N-环丙基-6-(甲硫基)-1,3,5-三嗪-2,4-二胺和 N-二氯氟甲硫基-N',N'-二甲基-N-苯基磺酰胺
通式 1 或 1a 的金属盐	N'-叔丁基-N-环丙基-6-(甲硫基)-1,3,5-三嗪-2,4-二胺和 3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲
通式 1 或 1a 的金属盐	N'-叔丁基-N-环丙基-6-(甲硫基)-1,3,5-三嗪-2,4-二胺和 N-二氯氟甲硫基-N',N'-二甲基-N-苯基磺酰胺
通式 1 或 1a 的金属盐	N'-叔丁基-N-环丙基-6-(甲硫基)-1,3,5-三嗪-2,4-二胺、3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲和 2-(氰硫基甲硫基)苯并噻唑
通式 1 或 1a 的金属盐	甲基丙烯酸三丁基锡共聚物和氧化三丁基锡
通式 1 或 1a 的金属盐	通式 2 的 1,2-二氢喹啉
通式 1 或 1a 的金属盐	6-乙氧基-1,2-二氢-2,2,4-三甲基喹啉
HMTBA 的金属螯合物或盐	异硫氰酸铜
HMTBA 的金属螯合物或盐	N'-叔丁基-N-环丙基-6-(甲硫基)-1,3,5-三嗪-2,4-二胺 (即 Irgarol 1051)
HMTBA 的金属螯合物或盐	N-二氯氟甲硫基-N',N'-二甲基-N-苯基磺酰胺

[0098]

	(即抑菌灵)
HMTBA 的金属螯合物或盐	3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲 (即敌草隆)
HMTBA 的金属螯合物或盐	2-(氰硫基甲硫基)苯并噻唑 (即 TCMTB)
HMTBA 的金属螯合物或盐	甲基丙烯酸三丁基锡共聚物(即 TBTM)
HMTBA 的金属螯合物或盐	氧化三丁基锡 (即 TBTO)
HMTBA 的金属螯合物或盐	N-二氯氟甲硫基-N',N'-二甲基-N 苯基磺酰胺
HMTBA 的金属螯合物或盐	3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲
HMTBA 的金属螯合物或盐	异硫氰酸铜和 N'-叔丁基-N-环丙基-6-(甲硫基)-1,3,5-三嗪-2,4-二胺
HMTBA 的金属螯合物或盐	异硫氰酸铜、N'-叔丁基-N-环丙基-6-(甲硫基)-1,3,5-三嗪-2,4-二胺和 N-二氯氟甲硫基-N',N'-二甲基-N-苯基磺酰胺
HMTBA 的金属螯合物或盐	N'-叔丁基-N-环丙基-6-(甲硫基)-1,3,5-三嗪-2,4-二胺和 3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲
HMTBA 的金属螯合物或盐	N'-叔丁基-N-环丙基-6-(甲硫基)-1,3,5-三嗪-2,4-二胺和 N-二氯氟甲硫基-N',N'-二甲基-N-苯基磺酰胺
HMTBA 的金属螯合物或盐	N'-叔丁基-N-环丙基-6-(甲硫基)-1,3,5-三嗪-2,4-二胺、3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲和 2-(氰硫基甲硫基)苯并噻唑
HMTBA 的金属螯合物或盐	甲基丙烯酸三丁基锡共聚物和氧化三丁基锡
HMTBA 的金属螯合物或盐	通式 2 的 1,2-二氢喹啉
HMTBA 的金属螯合物或盐	6-乙氧基-1,2-二氢-2,2,4-三甲基喹啉
HMTBA-Zn	异硫氰酸铜
HMTBA-Zn	N'-叔丁基-N-环丙基-6-(甲硫基)-1,3,5-三嗪-2,4-二胺 (即 Irgarol 1051)
HMTBA-Zn	N-二氯氟甲硫基-N',N'-二甲基-N 苯基磺酰胺 (即抑菌灵)
HMTBA-Zn	3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲 (即敌草隆)
HMTBA-Zn	2-(氰硫基甲硫基)苯并噻唑 (即 TCMTB)
HMTBA-Zn	甲基丙烯酸三丁基锡共聚物 (即 TBTM)
HMTBA-Zn	氧化三丁基锡 (即 TBTO)
HMTBA-Zn	N-二氯氟甲硫基-N',N'-二甲基-N-苯基磺酰胺
HMTBA-Zn	3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲
HMTBA-Zn	异硫氰酸铜和 N'-叔丁基-N-环丙基-6-(甲硫基)-1,3,5-三嗪-2,4-二胺

[0099]

HMTBA-Zn	异硫氰酸铜、N'-叔丁基-N-环丙基-6-(甲硫基)-1,3,5-三嗪-2,4-二胺和 N-二氯氟甲硫基-N', N'-二甲基-N 苯基磺酰胺
HMTBA-Zn	N'-叔丁基-N-环丙基-6-(甲硫基)-1,3,5-三嗪-2,4-二胺和 3-(3,4-二氯苯基)-1,1 二甲基脲
HMTBA-Zn	N'-叔丁基-N-环丙基-6-(甲硫基)-1,3,5-三嗪-2,4-二胺和 N-二氯氟甲硫基-N', N'-二甲基-N-苯基磺酰胺
HMTBA-Zn	N'-叔丁基-N-环丙基-6-(甲硫基)-1,3,5-三嗪-2,4-二胺、3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲和 2-(氰硫基甲硫基)苯并噻唑
HMTBA-Zn	甲基丙烯酸三丁基锡共聚物和氧化三丁基锡
HMTBA-Zn	通式 2 的 1,2-二氢喹啉
HMTBA-Zn	6-乙氧基-1,2-二氢-2,2,4-三甲基喹啉
HMTBA-Cu	异硫氰酸铜
HMTBA-Cu	N'-叔丁基-N-环丙基-6-(甲硫基)-1,3,5-三嗪-2,4-二胺 (即 Irgarol 1051)
HMTBA-Cu	N-二氯氟甲硫基-N', N'-二甲基-N 苯基磺酰胺 (即抑菌灵)
HMTBA-Cu	3-(3,4-二氯苯基)-1,1 -二甲基脲 (即敌草隆)
HMTBA-Cu	2-(氰硫基甲硫基)苯并噻唑 (即 TCMTB)
HMTBA-Cu	甲基丙烯酸三丁基锡共聚物(即 TBTM)
HMTBA-Cu	氧化三丁基锡 (即 TBTO)
HMTBA-Cu	N-二氯氟甲硫基-N', N'-二甲基-N-苯基磺酰胺
HMTBA-Cu	3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲
HMTBA-Cu	异硫氰酸铜和 N'-叔丁基-N-环丙基-6-(甲硫基)-1,3,5-三嗪-2,4-二胺
HMTBA-Cu	异硫氰酸铜、N'-叔丁基-N-环丙基-6-(甲硫基)-1,3,5-三嗪-2,4-二胺和 N-二氯氟甲硫基-N', N'-二甲基-N-苯基磺酰胺
HMTBA-Cu	N'-叔丁基-N-环丙基-6-(甲硫基)-1,3,5-三嗪-2,4-二胺和 3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲
HMTBA-Cu	N'-叔丁基-N-环丙基-6-(甲硫基)-1,3,5-三嗪-2, 4-二胺和 N-二氯氟甲硫基-N', N'-二甲基-N-苯基磺酰胺
HMTBA-Cu	N'-叔丁基-N-环丙基-6-(甲硫基)-1,3,5-三嗪-2,4-二胺、3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲和 2-(氰硫基

[0100]

	甲硫基)苯并噻唑
HMTBA-Cu	甲基丙烯酸三丁基锡共聚物和氧化三丁基锡
HMTBA-Cu	通式 2 的 1,2-二氢喹啉
HMTBA-Cu	6-乙氧基-1,2-二氢-2,2,4-三甲基喹啉
三水合硝酸铜(II)	异硫氰酸铜
三水合硝酸铜(II)	N'-叔丁基-N-环丙基-6-(甲硫基)-1,3,5-三嗪-2,4-二胺 (即 Irgarol 1051)
三水合硝酸铜(II)	N-二氯氟甲硫基-N', N'-二甲基-N 苯基磺酰胺 (即抑菌灵)
三水合硝酸铜(II)	3-(3,4-二氯苯基)-1, 1-二甲基脲 (即敌草隆)
三水合硝酸铜(II)	2-(氰硫基甲硫基)苯并噻唑 (即 TCMTB)
三水合硝酸铜(II)	甲基丙烯酸三丁基锡共聚物(即 TBTM)
三水合硝酸铜(II)	氧化三丁基锡 (即 TBTO)
三水合硝酸铜(II)	N-二氯氟甲硫基-N', N'-二甲基-N-苯基磺酰胺
三水合硝酸铜(II)	3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲
三水合硝酸铜(II)	异硫氰酸铜和 N'-叔丁基-N 环丙基-6-(甲硫基)-1, 3,5-三嗪-2,4-二胺
三水合硝酸铜(II)	异硫氰酸铜、N'-叔丁基-N-环丙基-6-(甲硫基)-1,3,5-三嗪-2,4-二胺和 N-二氯氟甲硫基-N', N'-二甲基-N-苯基磺酰胺
三水合硝酸铜(II)	N'-叔丁基-N-环丙基-6-(甲硫基)-1,3,5-三嗪-2,4-二胺和 3-(3,4-二氯苯基)-1,1 二甲基脲
三水合硝酸铜(II)	N'-叔丁基-N-环丙基-6-(甲硫基)-1,3,5-三嗪-2, 4-二胺和 N-二氯氟甲硫基-N', N'-二甲基-N-苯基磺酰胺
三水合硝酸铜(II)	N'-叔丁基-N-环丙基-6-(甲硫基)-1,3,5-三嗪-2,4-二胺、3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲和 2-(氰硫基甲硫基)苯并噻唑
三水合硝酸铜(II)	甲基丙烯酸三丁基锡共聚物和氧化三丁基锡
三水合硝酸铜(II)	通式 2 的 1,2-二氢喹啉
三水合硝酸铜(II)	6-乙氧基-1,2-二氢-2,2,4-三甲基喹啉
三水合硝酸铜(II)	有机杀生物剂
三水合硝酸铜(II)	有机金属杀生物剂
三水合硝酸铜(II)	氧化亚铜
三水合硝酸铜(II)	吡啶硫酮锌 (Zinc pyrithione)
三水合硝酸铜(II)	ZINEB

[0101]

三水合硝酸铜(II)	环烷酸铜
三水合硝酸铜(II)	SEANINE 211
锌	丙氨酸或其羟基类似物
锌	精氨酸或其羟基类似物
锌	天冬酰胺或其羟基类似物
锌	天冬氨酸或其羟基类似物
锌	半胱氨酸或其羟基类似物
锌	谷氨酰胺或其羟基类似物
锌	谷氨酸或其羟基类似物
锌	甘氨酸或其羟基类似物
锌	组氨酸或其羟基类似物
锌	异亮氨酸或其羟基类似物
锌	亮氨酸或其羟基类似物
锌	赖氨酸或其羟基类似物
锌	甲硫氨酸或其羟基类似物
锌	苯丙氨酸或其羟基类似物
锌	脯氨酸或其羟基类似物
锌	丝氨酸或其羟基类似物
锌	苏氨酸或其羟基类似物
锌	色氨酸或其羟基类似物
锌	酪氨酸或其羟基类似物
锌	缬氨酸或其羟基类似物
铜	丙氨酸或其羟基类似物
铜	精氨酸或其羟基类似物
铜	天冬酰胺或其羟基类似物
铜	天冬氨酸或其羟基类似物
铜	半胱氨酸或其羟基类似物
铜	谷氨酰胺或其羟基类似物
铜	谷氨酸或其羟基类似物
铜	甘氨酸或其羟基类似物
铜	组氨酸或其羟基类似物
铜	异亮氨酸或其羟基类似物
铜	亮氨酸或其羟基类似物
铜	赖氨酸或其羟基类似物
铜	甲硫氨酸或其羟基类似物
铜	苯丙氨酸或其羟基类似物

[0102]

铜	脯氨酸或其羟基类似物
铜	丝氨酸或其羟基类似物
铜	苏氨酸或其羟基类似物
铜	色氨酸或其羟基类似物
铜	酪氨酸或其羟基类似物
铜	缬氨酸或其羟基类似物

[0103] 在各优选的实施方式中,与其它杀生物剂组合的防污剂选自 HMTBA-Zn、HMTBA-Cu 和它们的组合。较佳地,与其它杀生物剂组合的防污剂包括 HMTBA-Zn。或者,与其它杀生物剂组合的防污剂包括 HMTBA-Cu。在许多实施方式中,在涂料组合物中,防污剂和上述一种或多种其它杀生物剂的总浓度约为 0.05 重量%至 50 重量%;优选约为 0.1 重量%至 25 重量%;更优选约为 1 重量%至 10 重量%。类似地,在涂层中,防污剂和一种或多种其它杀生物剂的总浓度约为 0.07 重量%至 72 重量%;优选约为 0.15 重量%至 36 重量%;更优选约为 1 重量%至 14 重量%。

[0104] 防污剂和一种或多种其它杀生物剂的优选组合是 (1)HMTBA-Zn 和 / 或 HMTBA-Cu 与异硫氰酸铜;(2)HMTBA-Zn 和 / 或 HMTBA-Cu 与 N'-叔丁基-N-环丙基-6-(甲硫基)-1,3,5-三嗪-2,4-二胺;(3)HMTBA-Zn 和 / 或 HMTBA-Cu 与 N-二氯氟甲硫基-N',N'-二甲基-N-苯基磺酰胺;(4)HMTBA-Zn 和 / 或 HMTBA-Cu 与 3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲;(5)HMTBA-Zn 和 / 或 HMTBA-Cu 与异硫氰酸铜和 N'-叔丁基-N-环丙基-6-(甲硫基)-1,3,5-三嗪-2,4-二胺;(6)HMTBA-Zn 和 / 或 HMTBA-Cu 与异硫氰酸铜、N'-叔丁基-N-环丙基-6-(甲硫基)-1,3,5-三嗪-2,4-二胺和 N-二氯氟甲硫基-N',N'-二甲基-N-苯基磺酰胺;(7)HMTBA-Zn 和 / 或 HMTBA-Cu 与 N'-叔丁基-N-环丙基-6-(甲硫基)-1,3,5-三嗪-2,4-二胺和 3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲;(8)HMTBA-Zn 和 / 或 HMTBA-Cu 与 N'-叔丁基-N-环丙基-6-(甲硫基)-1,3,5-三嗪-2,4-二胺和 N-二氯氟甲硫基-N',N'-二甲基-N-苯基磺酰胺;(9)HMTBA-Zn 和 / 或 HMTBA-Cu 与 N'-叔丁基-N-环丙基-6-(甲硫基)-1,3,5-三嗪-2,4-二胺、3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲和 2-(氰硫基甲硫基)苯并噻唑;以及 (10)HMTBA-Zn 和 / 或 HMTBA-Cu 与甲基丙烯酸三丁基锡共聚物和氧化三丁基锡。

[0105] 对于上述防污剂和其它杀生物剂的组合,防污剂与其它杀生物剂的比例约为 1 : 100 至 100 : 1;优选约为 1 : 10 至 10 : 1;较优选约为 1 : 5 至 5 : 1;更优选约为 1 : 2 至 2 : 1。

[0106] 在各优选的实施方式中,防污剂与一种或多种其它杀生物剂的比例约为 1 : 2。因此,从上述比例可以看出,包含一种或多种其它杀生物剂的涂料组合物中防污剂的浓度约为 0.015 重量%至 17 重量%;优选约为 0.03 重量%至 9 重量%;更优选约为 0.3 重量%至 3 重量%。在其它优选的实施方式中,包含一种或多种其它杀生物剂的涂层中的防污剂的浓度约为 0.02 重量%至 24 重量%;优选约为 0.04 重量%至 13 重量%;更优选约为 0.4 重量%至 4 重量%。此外,其它杀生物剂的浓度约为 0.035 重量%至 33 重量%;优选约为 0.07 重量%至 16 重量%;更优选约为 0.7 重量%至 7 重量%。在其它优选的实施方式中,包含一种或多种其它杀生物剂的涂层中防污剂的浓度约为 0.05 重量%至 47 重量%;优选

约为 0.1 重量%至 23 重量% ;更优选约为 1 重量%至 10 重量%。

[0107] B. 有机介质

[0108] 本发明的海洋涂层和海洋涂料组合物包含有机介质。所述有机介质选自树脂、有机稀释剂和它们的组合。海洋涂层的各优选实施方式含有树脂。在海洋涂料组合物的优选实施方式中,有机介质包含树脂和稀释剂。在下文中将更详细地讨论合适的树脂和稀释剂。

[0109] (i) 树脂

[0110] 如上所述,从海洋涂层中释放防污剂至少有三种普通的机理。自抛光海洋涂层含有作为自抛光共聚物 (SPC) 的树脂。一种示例性的 SPC 涂层包含含有三有机锡部分作为侧链基团的聚合物树脂。在此情况中,三有机锡部分是有效的防污剂。三有机锡部分一旦水解后就能够溶于海水中,这样随着船只在海水中行进,最外部的涂层中的防污剂逐渐消耗,最外层从船壳的表面上除去。因此,暴露出含有其它防污剂的新鲜涂层。需要三有机锡基涂层的替代品,因为这些防污剂对环境造成不利影响。这类替代品通常含有与聚合物主链连接的、水解性质类似于三有机锡部分的侧链基团。聚合物主链上的侧链基团的性质和数目会影响树脂的水解速率。还产生基于丙烯酸铜或丙烯酸锌的自抛光体系。丙烯酸铜通过水解反应以与甲基丙烯酸锌类似的方式裂解,但是甲基丙烯酸锌裂解是通过离子交换的原理,其中锌离子被海水中的钠替代,使聚合物亲水性增强,因此能够溶解于海水,而来自海水盐的氯阴离子与有机锌部分结合。

[0111] 示例性的自抛光共聚物是丙烯酸类树脂(例如聚酯丙烯酸类树脂、环氧丙烯酸类树脂、聚醚丙烯酸类树脂、乙烯基丙烯酸类树脂、苯乙烯/丙烯酸类共聚物树脂、聚氨酯(urethane)丙烯酸类树脂、(甲基)丙烯酸氟烷基酯/(甲基)丙烯酸甲硅烷基酯/(甲基)丙烯酸烷基酯三元共聚物(例如,美国专利第6,767,978号中所描述的,其内容通过参考结合于此)、丙烯酸类乳液树脂和多元醇丙烯酸类树脂),氯乙烯、乙烯基异丁基醚的共聚物,羧酸官能聚合物和它们的组合。例如,羧酸官能聚合物可以是丙烯酸或甲基丙烯酸与一种或多种丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯基团的共聚物,其中一个或多个酸基团已经转化为通式 $-COO-M-OH$ 的基团,其中 M 是二价金属,例如铜、锌、钙、镁或铁。丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯基团可选自:丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯(例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸 1-丙基酯、(甲基)丙烯酸 2-丙基酯、(甲基)丙烯酸 1-丁基酯、(甲基)丙烯酸 2-丁基酯、(甲基)丙烯酸异丁酯和(甲基)丙烯酸叔丁酯),(甲基)丙烯酸环烷基酯(例如(甲基)丙烯酸环己酯)、(甲基)丙烯酸卤代烷基酯(例如(甲基)丙烯酸 2-氯乙酯),(甲基)丙烯酸羟基 $-C_{1-10}-$ 烷基酯(例如(甲基)丙烯酸 2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸 1-羟基-2-丙酯和(甲基)丙烯酸 2-羟基-1-丙酯),(甲基)丙烯酸烷氧基烷基酯(例如(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯和(甲基)丙烯酸乙氧基乙酯),(甲基)丙烯酸苄酯及其取代类似物(例如,苯环被 C_{1-7} 烷基、 C_{1-7} 烷氧基、羟基、硫代基(thio)、氰基、硝基或卤素取代一次、二次或三次的类似物),聚 $-C_{1-5}-$ 氧化烯(甲基)丙烯酸酯(例如聚氧乙烯(甲基)丙烯酸酯和聚氧丙烯(甲基)丙烯酸酯)和苯乙烯(例如苯乙烯和 α -甲基苯乙烯,任选地在 2-、3- 或 4- 位被 C_{1-7} 烷基、 C_{1-7} 烯氧基、 C_{1-7} 烷氧基、羟基、硫代基、氰基、硝基或卤素取代)。在优选的共聚物中包括乙烯基醚,例如乙烯基甲基醚、乙烯基乙基醚、乙烯基丙基醚、乙烯基乙基丁基醚、乙烯基己基醚、乙烯基 2-乙基己基醚和乙烯基环己基醚。氯乙烯和乙烯基异丁基醚是以商品名 **Laroflex®** 由巴斯孚(BASF)出售的商品。在优选的实

施方式中,SPC 海洋涂层和组合物还含有松香。

[0112] 较佳地,在本发明的 SPC 型海洋涂料组合物中,一种或多种自抛光共聚物在组合物中的含量约为 3 重量%至 25 重量%;优选约为 5 重量%至 20 重量%;较优选约为 8 重量%至 16 重量%;更优选约为 10 重量%至 14 重量%。在本发明的海洋涂层的优选实施方式中,一种或多种自抛光共聚物在干燥的和/或固化的涂层中的含量约为 4 重量%至 36 重量%;优选约为 7 重量%至 29 重量%;较优选约为 11 重量%至 23 重量%;更优选约为 14 重量%至 20 重量%。

[0113] 消融性 (ablative) 涂层含有一类树脂,这类树脂在水中的溶解度能达到一定程度,使得能够通过经过涂布的结构与水的接触而逐渐洗去涂层。涂层溶解的速率受到控制,并且取决于树脂的溶解度。示例性的消融性树脂选自:乙烯基树脂、醇酸树脂、环氧树脂、丙烯酸类树脂、聚氨酯树脂、聚酯树脂、乙烯基丙烯酸类树脂、乙烯基酯(例如 C_{2-20} 直链或支链烷酸、烯酸、烷基二烯酸的乙烯基酯)和它们的组合。消融性涂层的功能与自抛光聚合物相当,不同的是,消融性涂层的去除速率是由完整聚合物的性质(包括其亲水性和疏水性的平衡)、而不是由聚合物与相对疏水的侧链基团之间的键的逐渐水解来控制。

[0114] 较佳地,在本发明的消融性海洋涂料组合物中,一种或多种消融性树脂在组合物中的浓度约为 10 重量%至 45 重量%;约为 15 重量%至 40 重量%;优选约为 18 重量%至 35 重量%;更优选约为 21 重量%至 28 重量%。在本发明的干燥的和/或固化的海洋涂层的优选实施方式中,一种或多种消融性树脂在涂层中的浓度约为 14 重量%至 65 重量%;约为 21 重量%至 57 重量%;优选约为 25 重量%至 50 重量%;更优选约为 30 重量%至 40 重量%。

[0115] 浸出涂层是多孔性的,包含由耐水且可溶于水或可分散于水的树脂组成的基质。可分散于水的组分与吸收在孔中的水接触,逐渐被除去,涂层表现出海水可渗透的蜂窝状结构,但是仍然保持硬度方面的机械性质和抗去除性。海水(或淡水)与蜂窝状涂层中含有的防污剂接触的结果是抑制了海洋生物的附着。

[0116] 较佳地,在本发明的浸出海洋涂料组合物中,一种或多种浸出树脂在组合物中的浓度约为 10 重量%至 45 重量%;优选约为 15 重量%至 40 重量%;更优选约为 18 重量%至 35 重量%。在本发明的干燥的和/或固化的海洋涂层的优选实施方式中,一种或多种浸出树脂在涂层中的浓度约为 14 重量%至 64 重量%;优选约为 21 重量%至 57 重量%;更优选约为 25 重量%至 50 重量%。

[0117] 作为有机介质的树脂还可包含松香。例如,合适的松香选自:脂松香,级别为 B、C、D、E、F、FF、G、H、I、J、K、L、M、N、W-G、W-W(根据 ASTM D509 标准规定)的木松香,维格瑞松香(virgin rosin),硬松香(hardrosin),黄色热浸松香(yellow dip rosin),NF 木松香,尾油松香,松脂,精制松香,天然松香的单组分(single constituents of natural rosin)(例如松脂酸、松香亭酸、松香酸、二氢松脂酸、四氢松脂酸、脱氢松脂酸、新松脂酸、海松酸、左旋海松酸(laevopimaric acid)、异海松酸、山达海松酸、长叶松酸、右旋海松酸、异右旋海松酸、右旋海松醛、异右旋海松醛、黄松醇、tatarol、罗汉松酸、扁枝杉烯(phyllocladen)、柳杉酚、铁锈醇、himokiol、泪杉醇、迈诺氧化物、酮基迈诺氧化物、cativinic acid、eperuanic acid 和所有基于松脂酸的二萜结构的其它松香组分)和它们的组合。

[0118] 在各种优选的实施方式中,海洋涂料组合物包含产生消融性涂层的自抛光共聚物

或树脂。

[0119] 上述海洋涂层经设计可以通过防污剂在整个涂层有效寿命内受控制（优选均匀）的释放来调节防污剂的浸出。海洋涂层的寿命通常为 2-5 年，优选为 5-10 年或更长的时间。海洋涂层最佳的设计和性能取决于与船只轮廓和航行路线相关的若干变量。温度、污染强度、盐度、进干船坞间隔、船速和防污活性是影响涂层行为的主要因素。因此，通过从上述罗列中适当地选择组分，本领域技术人员可以对海洋涂料组合物进行定制，产生浸出速率在很宽的范围内的涂层，这样该涂层适用于许多不同类型的船只。

[0120] 通常，在高污染强度的区域中以非常低的活动性在低速下运行的船只，例如在新加坡航行的集装箱船，需要浸出速率较快的涂层，例如以每天每平方厘米浸没船壳表面约 1-10 微克防污剂的速率释放上述防污剂的涂层。通常，自抛光或消融性涂层可以 10-30 微米 /10000 海里的速率削减，以释放足量的防污剂，保持船壳清洁。另一方面，在较低至中等污染强度的区域中以非常高的活动性在高速下运行的船只，例如在冰岛航行的沿海渔船，需要浸出速率较慢的涂层，例如涂层削减的速率为 1-3 微米 /10000 海里。

[0121] 本发明的海洋涂料组合物通常调配为漆组合物的形式使用。但是，根据需要，它们可以调配为其它形式使用（例如溶液或可乳化的浓缩液）。用于将本发明的化合物调配为涂料组合物的漆用介质可包括上述树脂以外的其它树脂。例如，可以使用氯乙烯树脂、氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、氯乙烯-乙烯基异丁基醚共聚物、氯化橡胶树脂、氯化聚乙烯树脂、氯化聚丙烯树脂、丙烯酸类树脂、苯乙烯-丁二烯树脂、聚酯树脂、环氧树脂、酚树脂、合成橡胶、硅橡胶、硅树脂、石油树脂、油和脂肪树脂、松香酯树脂、松香皂或松香。

[0122] (ii) 稀释剂

[0123] 在各实施方式中，海洋涂料组合物还含有稀释剂。所述稀释剂选自：醇、脂族烃、脂环族烃、芳族烃、酮、醚醇、酯、氯化烃和它们的组合。通常，稀释剂可用作防污剂的溶剂和 / 或组合物的树脂组分的溶剂。较佳地，稀释剂选自甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇、苯甲醇、石油溶剂油、环己烷、甲苯、二甲苯、甲乙酮、丙酮、甲基异丁基酮、甲基异戊基酮、双丙酮醇、环己酮、2-丁氧基乙醇、丙二醇单甲醚、丁基二甘醇、乙酸甲氧基丙基酯、乙酸正丁酯、乙酸 2-乙氧基乙基酯、二氯甲烷、四氯乙烷、三氯乙烯和它们的组合。

[0124] 较佳地，海洋涂料组合物中稀释剂的浓度约为 5 重量%至 50 重量%；优选约为 20 重量%至 45 重量%；更优选约为 20 重量%至 30 重量%。

[0125] 在本发明的海洋涂料中，通常，在涂料组合物施涂到海洋结构上后稀释剂蒸发。因此，干燥和 / 或固化的海洋涂层具有最低的稀释剂浓度。

[0126] C. 添加剂

[0127] 通常，海洋涂料组合物和海洋涂层中可含有添加剂。添加剂可选自颜料、填料、增量剂、溶胀剂、润湿剂、杀生物剂和它们的组合。例如，颜料可以是有机或无机颜料。通常用于海洋涂层的颜料选自酞菁蓝、汉萨黄、赭石、棕土、喹吖啶酮红、颜料红、酞菁蓝、酞菁绿、花红、碳黑、金红石和锐钛矿型二氧化钛、锌钡白、硫化锌、钛酸铅、氧化锑、氧化锆、硫化钡、铅白、氧化锌、铅化锌白、红色氧化铁、棕色氧化物、铝粉、气相沉积的铝粉、氧化铝粉、镍粉、铜粉、黄铜粉、铬粉、珍珠光泽的珍珠云母粉和珍珠光泽的彩色珍珠云母粉、以及它们的组合。

[0128] 海洋涂料组合物中颜料的浓度约为 1 重量%至 50 重量%；优选约为 10 重量%至

40 重量% ;更优选约为 15 重量%至 35 重量%。本发明的干燥的和 / 或固化的海洋涂层中含有的颜料的浓度约为 1 重量%至 72 重量% ;优选约为 14 重量%至 57 重量% ;更优选约为 21 重量%至 50 重量%。

[0129] 填料是通常具有细粒度、可分散在有机介质中并且在分散后不会立即沉降的材料。示例性的填料选自碳酸钙、氧化铁、高岭土、粘土、二氧化钛、三水合氧化铝、叶蜡石、石英、二氧化硅、煅制二氧化硅、沉淀二氧化硅、硅酸盐、硫酸钡、氧化锑、云母、硫酸钙、氢氧化镁、长石、霞石正长岩、碳黑填充剂、钛酸盐、滑石、石膏、硅石、硅灰石、甘蔗渣、椰子壳 / 纤维、软木、谷物、棉花基材料 (cotton-based)、filsonite、坚果壳粉 (nutshell flour), 稻壳、剑麻 / 大麻、大豆、淀粉木粉和它们的组合。

[0130] 海洋涂料组合中填料的浓度约为 1 重量%至 35 重量% ;优选约为 2 重量%至 22 重量% ;更优选约为 2 重量%至 5 重量%。本发明的干燥的和 / 或固化的海洋涂层中含有的填料的浓度约为 1 重量%至 50 重量% ;优选约为 3 重量%至 32 重量% ;更优选约为 3 重量%至 7 重量%。

[0131] 溶胀剂是在与液体接触时体积增大的化合物。较佳地, 消融性海洋涂料组合中包含溶胀剂是因为存在溶胀剂有助于涂层削减, 这是因为与水接触时溶胀剂能够帮助涂层“剥落”。合适的溶胀剂选自改性的膨润土、高岭土、蒙脱石 (montmorillonite) 膨润土、粘土云母 (白云母)、chlorite (绿泥石) (hectonite), 非碱性铝硅酸镁、石英、二氧化硅、高硅 (high silica)、硅酸钠 (soda silicate)、铝硅酸镁 (magnesia aluminosilicate)、硼硅酸钠 (sodaborosilicate)、聚碳硅烷 (polycarbonsilane)、聚钛碳硅烷 (polytitanocarbosilane)、聚硅氮烷、雪硅钙石、硅酸钶、硅灰石、硅酸铝钾、羟磷灰石、磷酸氢钙、五磷酸钼、磷酸银、硫酸钙、碘酸钙、金云母、黑云母、羟基碳酸钠铝、石棉、玄武岩石棉、加工矿物纤维、火山岩、凹凸棒石 (atapulgitite)、煅铝矾土和它们的组合。在优选的实施方式中, 海洋涂层以及干燥的和 / 或固化的海洋涂料组合包含可以商品名 **Bentone SD®** 从 NL 化学品公司 (NL Chemicals) 购得的改性膨润土。通常, 海洋涂料组合中包含的溶胀剂的浓度最高约为 5 重量% ;优选约为 0.1 重量%至 3 重量% ;更优选约为 0.5 重量%至 2 重量%。

[0132] 润湿剂是能够降低液体表面张力从而使液体更容易铺展在固体表面上或渗透入固体表面中的物质。示例性的润湿剂选自不饱和聚胺酰胺的盐和低分子量酸聚合物的溶液、多磷酸钠、磷酸芳基酯或磷酸烷基酯、低分子量聚 (丙烯酸) 的盐、磺化聚乙烯的盐、聚 (乙烯基 - 膦酸) 的盐、聚 (马来酸) 的盐、马来酸与烯烃的共聚物的盐、以及它们的组合。在优选的实施方式中, 干燥的和 / 或固化的海洋涂层以及海洋涂料组合包含以商品名 **Anti-Terra®-U** 从 BYK 化学公司 (BYK Chemie) 购得的不饱和聚胺酰胺的盐和低分子量酸聚合物的溶液。**Anti-Terra®-U** 除了用作润湿剂外, 还可以用作反絮凝颜料的分散剂。该物质通过空间相互作用稳定了颜料, 并且平衡了颜料的电荷。

[0133] 如果情况需要, 本发明的含有金属螯合物或金属盐防污剂的海洋涂料组合可还包含其它已知的无机或有机防污剂。这类防污剂包括, 例如, 氧化亚铜、硫氰化铜、氢氧化铜、三水合硝酸铜 (II)、环烷酸铜、金属铜、各种锡化合物和二硫代氨基甲酸衍生物, 例如一硫化四甲基秋兰姆 (tetramethylthiuram monosulfide)、二硫化四甲基秋兰姆 (tetramethylthiuramdisulfide)、二 - (二甲基二硫代氨基甲酸) 锌、亚乙基 - 二 (二硫代

氨基甲酸) 锌、亚乙基-二(二硫代氨基甲酸) 锰和二(二甲基二硫代氨基甲酸) 铜、以及它们的组合。

[0134] 通常,海洋涂料组合物包含有机介质如树脂和上述稀释剂与添加剂。优选的用于配制消融性和自抛光共聚物 (SPC) 海洋涂料组合物的配方示于下表 1 中。

[0135] 表 1. 海洋漆组合物

[0136] 消融性

CU	材料	百分数
爱可有机公司(Acros Organics)	氧化亚铜	35.0-45.0
阿德瑞驰(Aldrich)	氧化锌	8.0-15.0
拜尔(Bayer)	氧化铁(填料)	1.5-3.0
NL 化学公司(NL Chemicals)	Bentone® SD	0.5-1.2
罗门哈斯(Rohm & Haas)	Metamare® B175	18.0-25.0
Byk 化学公司(Byk Chemie)	Antitera®-U	0.5-01.5
阿德瑞驰(Aldrich)	混合溶剂	20-3

[0138] 消融性

无金属	材料	百分数
阿德瑞驰(Aldrich)	氧化亚铜	0.00
	氧化锌	35.0-50.0
NL 化学公司(NL Chemicals)	Bentone® SD	0.5-2.0
罗门哈斯(Rohm & Haas)	Metamare® B175	20.0-35.0
Byk 化学公司(Byk Chemie)	Antitera®-U	0.4-0.9
阿德瑞驰(Aldrich)	混合溶剂	30.0-45.0

[0140] SPC 型

铜	材料	百分数
布兰德努实验室(Brand NU Labs)	氧化亚铜	35.0-45.0
阿德瑞驰(Aldrich)	氧化锌	8.0-12.5
拜尔(Bayer)	氧化铁(填料)	2.5-5.0
阿德瑞驰(Aldrich)	松香	8.0-15.0
	丙烯酸类树脂	5.0-10.0
巴斯孚(BASF)	增量树脂(Ext. Resin) (Laroflex®型)	3.0-6.0
阿德瑞驰(Aldrich)	混合溶剂	20.0-30.0

[0142] SPC 型

[0143]

无金属	材料	百分数
阿德瑞驰(Aldrich)	氧化亚铜	0.00
	氧化锌	1.0-3.5
拜尔(Bayer)	氧化铁(填料)	15.0-28.0
阿德瑞驰(Aldrich)	松香	5.0-15.0
	丙烯酸类树脂	5.0-15.0
巴斯孚(BASF)	增量树脂 (Laroflex®型)	3.0-8.0
阿德瑞驰(Aldrich)	混合溶剂	40.0-50.0

[0144] D. 海洋涂层的制备

[0145] 通过向溶解在包含磷酸三甲苯酯的溶剂混合物中的聚合物树脂（不包含木松香）溶液中加入润湿剂（例如Antiterra®-U）制备表1所述的海洋涂料组合物。用高速分配器在1000rpm的转速下将混合物混合5分钟。然后，在混合情况下缓慢加入金属氧化物和膨润土。在组分加料完成后，在3000rpm的转速下继续混合35分钟。使用水浴将温度保持在45℃以下。测量组合物中含有的固体的粒度，在沉降（letdown）阶段，向容器中加入在溶剂混合物中的木松香溶液和剩余溶剂，在2000rpm的转速下混合15分钟。沉降阶段是在研磨完成后加入其它溶剂的阶段。通常，在初始高速混合阶段向混合物中加入小于总体积的溶剂，因为如果有过量的溶剂存在，则固体组分的混合非常困难并且难以有效地进行。

[0146] 当防污剂是粉末时，在其结合到涂料组合物中之前，需要先减小粒度。例如，在各实施方式中，HMTBA-Zn的平均粒度约为450微米，HMTBA-Cu的平均粒度约为350微米。希望将这些防污剂的粒度减小到能在漆中产生令人满意的分散体。因此，可以研磨防污剂颗粒，使较大的颗粒破碎。特别地，可以通过喷射磨使粉末化的防污剂达到所需的上述粒度。

[0147] 可以使用例如球磨机、砾磨机、辊磨机或砂磨机依据本领域众所周知的方法制备本发明的海洋涂料组合物。此外，上述海洋涂料组合物可含有本领域常用的增塑剂、着色颜料、增量颜料、有机溶剂等。

[0148] 本发明的海洋涂料组合物可用作除了含防污剂的海洋涂料组合物外，还包括表面底漆、填料和底漆的涂层体系的一部分。如本领域技术人员已知的，根据要涂布的海洋结构的情况，决定必须或需要的底漆和填料系列。例如，如果表面情况是粗糙的，并且/或者表面具有许多凹痕，则必须先施涂底漆、然后是填料、砂纸打磨，然后施涂另一种相容的底漆，再接着施涂海洋涂料组合物的外涂层。另外，根据要涂布的材料，施涂步骤的顺序和合适涂料组合物的选择是本领域的公知常识。

[0149] 例如，底漆可以是以下类型：(1) 酚类 / 聚乙烯基丁缩醛 (PVB)，酸固化的，单组分和双组分组合物；(2) 双组分冷固化环氧组合物；和 (3) 硅酸锌单组分和双组分组合物。单组分组合物是组合物中存在一种成膜剂的底漆组合物。双组分组合物是符合以下特征的底漆组合物：两种成膜组分分别位于各自的容器中，将其混合以制备底漆组合物。填料组合物应选择为可与要涂布的基材相容。

[0150] 通常，对于由钢、玻璃纤维和塑料制成的海洋结构元件，可以使用上述SPC和消融性海洋涂层涂布水线以上和以下的结构。如果海洋结构元件由钢制成，则将海洋涂层的第一涂层施涂到接近白色的经过喷砂处理的钢表面上。较佳地，将海洋涂料组合物施涂到海

洋结构元件的可入水部分。在施涂到海洋水下结构时,优选防污剂均匀地分散在整个组合物中。这些施涂方法最终提供干燥且固化的海洋涂层,该涂层具有均匀的防污剂分布。

[0151] 在本发明的各方面中,涉及包括用上述防污剂处理过的结构元件的海洋结构。可以通过使防污剂与海洋结构的表面或孔接触来用防污剂处理海洋结构。下文更详细地描述了可以进行处理的海洋结构。上述用防污剂进行的处理提供无孔、挠性以及能耐受破裂、剥离或其它变形的表面。一旦干燥后,海洋结构的涂层包含的金属螯合物或金属盐的浓度约为 0.07 重量%至 70 重量%;优选约为 0.15 重量%至 35 重量%。更佳地,海洋结构的涂层中金属螯合物或金属盐的浓度约为 0.15 重量%至 15 重量%。

[0152] E. 污损生物

[0153] 本发明的海洋涂层能够有效地抑制水下结构被各种生物体污损。具体地,它们能有效地防止如下文所述的生物体的附着和繁殖,并且能提供长期防污性质。

[0154] 通常,藤壶、管虫、海藻、海草、褐色和红色苔藓是在海水和淡海水中导致出现污损问题的主要生物体。斑马贝是在温带和亚热带淡水中导致出现污损问题的生物体。

[0155] 污损生物是那些附着在水接触表面上的生物体。这些生物体包括,例如下文所述的藤壶(蔓足纲(Cirripedia)成员)、管虫、海贝、斑马贝、水螅体、外肛苔藓虫、成管(tube-building)的片脚类动物、牡蛎、海苔藓、软体动物、贝类、浒苔属、牡蛎属、贻贝(mytilus)、海鞘、软泥;海草和海藻,例如海莴苣,石莼,海洋绿藻类、红色和褐色苔藓。本发明考虑抑制其它水生生物体的附着,否则这些生物体往往容易固定在水下表面上。这些生物体可包括淡水和海水环境和生物体。

[0156] 藤壶属于节肢动物门(phylum Arthropoda)、甲壳亚门(subphylum Crustacea)、蔓足纲。不同于其它甲壳类生物,藤壶都是海洋生物,并且都是固着的。全世界有 600 多种藤壶,许多是有色生物,例如红色、橙色、紫色、粉色和斑纹状的。大部分藤壶的直径为几厘米,一些相当大。大部分藤壶在潮间带发现。那些生活在浅水区的藤壶是典型的污损橡胶实形物(balanids)或共生物。

[0157] 据报导印度洋中有二十二种藤壶。其中七种常附着在测试实施例 2 所述的防污涂层的效力的测试板上和港口设施中。它们是纹藤壶(Balanus amphitrite amphitrite)、网纹藤壶(Balanus amphitrite communis)、Balanus variegatus、Megabalanus antillensis、马来小藤壶(Chthamalus malayensis)、白条小藤壶(Chthamalus withersi)和茗荷(Lepas anatifora)。所有这些物种都具有广泛的地理分布区。所有小藤壶物种(Chthamalus species)、茗荷物种(Lepas species)和纹藤壶(B. amphitrite)都喜欢接近正常盐度的水。

[0158] 海洋海藻的尺寸各不相同,从几毫米直径的单细胞生物体到长度为 30 米的高度组织化的植物。所有具有光合活性能力的海藻都含有色素叶绿素,其包含在称为叶绿体的细胞内含物中。单海藻细胞可含有一个或多个叶绿体。微海藻(硅藻)是海洋结构被污染时在其表面上形成的膜的主要组分,并且影响这些膜的生态性质。

[0159] 硅藻属于硅藻纲。许多底栖硅藻的主要性质是它们能够永久地附着在表面上。在污损海洋结构的生物体的至少一部分是硅藻时,硅藻对生态和经济都有着重要影响。例如,控制以下属(杜氏藻(Dunaliella)、菱形藻(Nitzschia)、骨条藻(Skeletonema)、角毛藻(Chaetoceros))和种(杜氏盐藻(Dunaliella tertiolecta)、中肋骨条藻(Skeletonema

costatum)) 的硅藻是非常重要的。

[0160] 水下海洋结构可以是与淡水、盐水、河水、淡海水、海水或其它水体接触的任何表面,包括例如船只表面(例如船壳(ship hulls)、艇壳(boat hulls)、潜水艇壳、船桨、船舵、龙骨、中插板、鳍板、水翼)、甲板表面、浮标(buoys)、桥墩、码头、突堤、渔网、冷却系统表面、冷却水进水管或排放管、航海信标、浮标(floating beacons)、浮式防波堤、船坞、管、管道、储罐、发电站的水管、沿海工业设备、围鱼结构、水中构造、港口设施、桥、号钟、铅锤、轮系、起货设备、挖泥船、管道、泵、阀门、电线、缆索、绳索、阶梯、浮筒、应答器、天线、驳船、潜望镜、通气管、火炮装置、炮筒、发射管(launch tubes)、潜道、鱼雷和深水炸弹。

[0161] 抑制水下海洋结构污损的方法使用上述海洋涂料组合物和海洋涂层。此外,这些组合物可有效地最大程度地减少上述污损生物体对水下海洋结构的污损。

[0162] 通过上述本发明的详细描述,显然在不背离本发明范围的情况下可以进行修改和变化。此外,应理解本发明给出的所有实施例都是非限制性实施例。

实施例

[0163] 给出以下非限制性实施例是为了说明本发明。本领域技术人员应理解,由于本发明人根据所描述的方法已经能够很好地实施方式本发明,所以可以认为实施例中揭示的技术是构成本发明实施方式的实施例。但是,本领域技术人员根据本发明所揭示的内容应理解,在不背离本发明精神和范围的情况下,可以对所揭示的具体实施方式进行许多变化,而仍然获得类似的结果。

[0164] 实施例 1

[0165] EC_{50} 的确定

[0166] 根据 Rittschof 等描述的方法(Biofouling, 1992, 第 6 卷, 第 115-122 页)确定藤壶金星幼虫(barnacle cyprid)的 EC_{50} (即在指定的条件下,预期可以导致给定的生物体群的指定效应为 50%的防污剂浓度)。在此情况中,指定效应是指还没有沉降和附着在陪替培养皿上的金星幼虫。因此,在所附的数据中,“沉降”一栏表示已经沉降和附着在陪替培养皿表面上的金星幼虫的总数目,“非沉降”一栏表示仍然在海水中游动尚未沉降到陪替培养皿表面上的金星幼虫的总数目。

[0167] 简而言之,藤壶成虫在实验室中培养,在自然环境中产卵。幼虫在人造培养体系中采集和生长,直到它们达到金星幼虫阶段,此时幼虫有能力附着到表面上。在附着后,金星幼虫转变为针头藤壶(pinhead barnacle),因此能够永久地附着在表面上。Rittschof D, Clare AS, Gerhart DJ, Avelin Mary, Bonavetura J(1991) 生物活性物质的藤壶体外试验(Barnacle in vitro assays for biologically active substances);使用大量培养的纹藤壶(Balanus amphitrite amphitrite)的毒性和沉降测试(toxicity and settlement assays using mass cultured Balanus amphitrite amphitrite) Darwin. Biofouling(1992)6:115-122。

[0168] EC_{50} 数据总结如下:

[0169] HMTBA-Zn EC_{50} 5.7×10^{-3} 毫克/毫升

[0170] HMTBA-Cu EC_{50} 1.8×10^{-3} 毫克/毫升

[0171] 这些数据表明这两种化合物作为藤壶金星幼虫沉降的抑制剂都具有生物活性。

HMTBA-Zn 和 HMTBA-Cu 化合物在加入的水平下能够溶于海水中,因此浓度表示为每毫升海水加入的固体 HMTBA-Zn 和 HMTBA-Cu 的毫克数。采集各浓度的五次重复测试(例如 a-e)和对照样的数据。在 0.1 毫克/毫升,两种化合物都表现出对金星幼虫的毒性效应,结果所有金星幼虫死亡,因此没有观察到沉降。在 0.01 毫克/毫升和更高的浓度时,金星幼虫仍然保持正常的外观,表现出正常的游动行为,表明没有不利影响。确定 EC_{50} 值的 HMTBA-Zn 和 HMTBA-Cu 数据分别表示在表 2 和表 3 中。

[0172] 表 2. HMTBA-Zn 的藤壶金星幼虫试验数据, EC_{50} 计算值

[0173] HMTBA-Zn

[0174]

浓度	沉降	未沉降	总和	沉降%
对照 a	57	5	96	59
b	63	21	84	75
c	49	7	56	88
d	20	14	34	59
e	48	6	54	89
总和	237	53	324	73
			SD	14.57
			SE	6.52
0.1 毫克/毫升 a	0	92	92	0
b	0	69	69	0
c	0	63	63	0
d	0	58	58	0
e	0	64	64	0
总和	0	346	346	0
			SD	0.00
			SE	0.00
0.01 毫克/毫升 a	21	49	70	30
b	19	54	73	26
c	29	44	73	40
d	16	34	50	32
c	14	26	40	35
总和	99	207	306	32
			SD	5.17
			SE	2.31
0.001 毫克/毫升 a	49	30	79	62
b	49	14	63	78
c	36	16	52	69
d	26	38	64	41
e	27	37	64	42
总和	187	135	322	58
			SD	16.47
			SE	7.36
1e-4 毫克/毫升 a	37	28	65	57
b	31	21	52	60
c	41	12	53	77
d	38	25	63	60
e	44	36	80	55
总和	191	122	313	61
			SD	8.93
			SE	3.99

[0175] 概率分析:藤壶沉降对 HMTBA-Zn

[0176] 输入数据

[0177]

剂量	测试数目	响应数目
.1	346	346
.01	306	207
.001	322	135
.0001	313	122
.00001	312	97

[0178] 对照响应的比例 = .27

[0179] 斜率 = 1.564077

[0180] 截距 = 8.512927

[0181] 偏差斜率 (VARIANCE SLOPE) = 1.513248E-02

[0182] LOG. ED₅₀ = -2.246007

[0183] 95%置信区间 = -2.14908 至 2.356471

[0184] 偏差 LOG. ED₅₀ = 2.704283e⁻⁰³

[0185] CHI² = 43.8671DF = 3

[0186] 95%置信区间 = 7.094474e⁻⁰³ 至 4.40078e⁻⁰³

[0187] EC₅₀ = 5.675354e⁻⁰³

[0188] 表 3. HMTBA-Cu 的藤壶金星幼虫试验数据, EC₅₀ 计算值

[0189]

浓度	沉降	未沉降	总和	沉降%
对照				
A	54	12	66	82
B	51	17	68	75
C	42	19	61	69
D	64	11	75	85
E	49	16	65	75
总和	260	75	335	78
			SD	6.43
			SE	2.87
0.1 毫克/毫升				
A	0	69	69	0

[0190]

B	0	94	94	0
C	0	54	54	0
D	0	59	59	0
E	0	38	38	0
总和	0	314	314	0
			SD	0.00
			SE	0.00
0.01 毫克/毫升				
A	8	79	87	9
B	4	66	70	6
C	5	59	64	8
D	8	25	33	24
C	5	56	61	8
总和	30	285	315	10
			SD	7.49
			SE	3.35
0.001 毫克/毫升				
A	23	27	50	46
B	44	34	78	56
C	31	42	73	42
D	41	34	75	55
E	34	18	52	65
总和	173	155	328	53
			SD	9.05
			SE	4.05
1e-4 毫克/毫升				
A	21	11	32	66
B	46	12	58	79
C	49	29	78	63
D	43	16	59	73
E	54	21	75	72
总和	213	89	302	71
			SD	6.49
			SE	2.90
1e-5 毫克/毫升				
A	46	14	60	77
B	48	21	69	70
C	42	15	57	74
D	54	25	79	68
E	51	11	62	82
总和	241	86	327	74
			SD	5.63
			SE	2.52

[0191] 概率分析:藤壶沉降对 HMTBA-Cu

[0192] 输入数据

[0193]

剂量	测试数目	响应数目
.1	314	314
.01	315	285
.001	328	155
.0001	302	89
.00001	327	86

[0194] 对照响应的比例 = .22

[0195] 斜率 = 1.567059

[0196] 截距 = 9.303154

[0197] 偏差斜率 = 1.357022E-02

[0198] $\text{LOG. ED}_{50} = -2.746008$

[0199] 95%置信区间 = -2.657091 至 2.844901

[0200] 偏差 $\text{LOG. ED}_{50} = 2.229857\text{e}^{-03}$

[0201] $\text{CHI}^2 = 9.710464\text{DF} = 3$

[0202] 95%置信区间 = 2.202464e^{-03} 至 1.429222e^{-03}

[0203] $\text{EC}_{50} = 1.794702\text{e}^{-03}$

[0204] 实施例 2

[0205] 污渍测试

[0206] HMTBA-Cu 和 HMTBA-Zn 以粉末的形式由诺华丝国际股份有限公司提供。发现所提供的粉末粒度太大 (HMTBA-Zn 和 HMTBA-Cu 的平均粒度分别约为 450 微米和 350 微米), 难以在漆中产生令人满意的分散体, 手动进一步研磨, 使大颗粒破碎。向铜自抛光共聚物 (CUSP) 漆、铜消融性 (CUAB) 漆、无铜自抛光 (MFSP) 和无铜消融性 (MFAB) 漆中分别以 1、3、5 和 10% (w/w) 的浓度加入化合物 (HMTBA-Cu 和 HMTBA-Zn)。将配制的漆施涂在 PVC 测试板 (3 英寸 × 10 英寸, 1/8 英寸厚) 上, 干燥, 运输到位于印度 Tuticorin 的 Sacred Heart Marine Research Centre (SHMRC) 的海洋研究中心。将测试板安装在位于公海中的浮台上的框架上, 然后在 3 英尺深的海水中浸没 6 个月、9 个月或 12 个月。

[0207] 在暴露阶段完成后, 从海水中取出测试板, 装入盛海水的容器中运输到岸上的实验室。通过数字成像和物理检测涂布的表面来评价测试板。对测试板表面和四周的藤壶进行计数。当表面受到严重污渍时, 依据 ASTM D-3623 所描述的方法评估被藤壶污渍物覆盖的测试板表面区域。将测试板放回到浮台上, 再次全部浸没。在测试过程中, 将测试板从海水中取出不超过 10 分钟。

[0208] 藤壶计数数据总结在表 4-5、图 1-2 中, 并且在本文中进行了图解说明。

[0209] 六个月浸没测试

[0210] 如下文所述从原始数据中提取报告数据, 显示为各测试配方的两个副本测试板的总藤壶计数。在表 4 中, 显示了从各组的副本测试板的四个板表面得到的数据的平均偏差和标准偏差。在此评价中不考虑沿边缘的藤壶计数, 原因是预期的不均匀涂布和固有的藤壶首先附着在边缘的倾向。另外, 沿着边缘的涂层容易受损, 或者不均匀。因此, 为了评价的目的, 仅仅考虑平坦区域的涂布表面。

[0211] 因为所有 MFSP 系列（无金属自抛光涂层）的测试配方都被藤壶完全覆盖，所以这些测试板不包括在此评价中。MFSP 涂层中有 5% 锌万亩定（ZincOmadine，吡啶硫酮的锌盐）时发现了类似的情况，其中表面完全被藤壶覆盖。

[0212] HMTBA-Cu 和 HMTBA-Zn 对暴露于海洋生物体 6 个月后的铜自抛光和无金属消融性涂层都表现出明显的效力。在这两种涂层体系中，与所有浓度的 HMTBA-Cu 和 HMTBA-Zn 化合物相比，漆负对照和正对照（锌万亩定）具有明显增加的沉降。在铜消融性涂层中，5% 的 HMTBA-Zn 优于 HMTBA-Cu、锌万亩定和负对照。

[0213] 锌万亩定用作此系列测试的正对照。重要的是需注意在印度 Tuticorin 处在整年中污损一直发生，沉降的程度对于相同涂层体系通常是相同的。

[0214] 表 4. 在各种海洋漆涂层中各浓度的 HMTBA-Cu 和 HMTBA-Zn 对藤壶沉降的影响（6 个月静态浸没测试试验结果）。

[0215]

化学物质	涂层	浓度 (%)	总藤壶计数	平均± SD
HMTBA-Zn	CUSP	0	46	11.5±9.4
		1	1	0.3±0.4
		3	0	0
		5	0	0
		10	2	0.5±0.9
	CUAB	0	223	55.8±56.4
		1	123	30.8±11.6
		3	52	13.0±10.7
		5	1	0.3±0.4
		10	101	25.3±2.9
	MFAB	0	6	1.5±1.9
		1	0	0
		3	3	0.8±1.3
		5	1	0.3±0.4
		10	7	1.8±1.3
HMTBA-Cu	CUSP	0	46	11.5±9.4
		1	4	1.0±1.7
		3	6	1.5±2.6
		5	8	2.0±2.4
		10	9	2.3±1.9
	CUAB	0	673	168.0±195.0
		1	472	118.0±158.0
		3	170	42.5±21.1
		5	126	31.4±46.4
		10	123	30.8±12.9
	MFAB	0	6	1.5±2.1
		1	8	2.0±2.4
		3	13	3.3±4.5
		5	11	2.8±4.2
		10	4	1.0±1.7
锌万亩定	CUSP	5	33	8.3±4.0
	CUAB	5	167	41.8±23.3
	MFAB	5	113	28±15.0

[0216] 九个月浸没测试

[0217] 表 5 总结了 9 个月浸没测试的防污数据,该浸没测试按照上述 6 个月测试中所述的步骤进行。

[0218] 表 5 :在各种海洋漆涂层中各浓度的 HMTBA-Cu、HMTBA-Zn、甲硫氨酸铜和甲硫氨酸锌对藤壶沉降的影响 (在印度洋中进行的 9 个月静态浸没测试的结果)。

[0219]

CUSP 漆		
	LS 平均藤壶	标准误差
负对照	169.2	27.3
HMTBA-Zn	3	27.3
HMTBA-Cu	16	27.3
甲硫氨酸铜	0.5	27.3
甲硫氨酸锌	0.5	27.3
MFAB 漆		
负对照	6.5	16.8
HMTBA-Zn	1.5	16.8
HMTBA-Cu	1.25	16.8
甲硫氨酸铜	6.25	16.8
甲硫氨酸锌	8	16.8

[0220] “LS 平均藤壶”表示藤壶平均值 (means) 的最小二乘方。

[0221] 十二个月浸没测试

[0222] 按照上述六个月测试中所述的方法进行十二个月浸没测试。图 1 显示了 CUAB 漆中 HMTBA-Cu(图 1b) 和 HMTBA-Zn(图 1c) 的防污活性,而图 2 显示了 CUSP 漆中 HMTBA-Cu(图 2b) 和 HMTBA-Zn(图 2c) 的防污活性。

[0223] 十五个月浸没测试

[0224] 以下是在印度洋中进行的 15 个月静态浸没测试的结果。使用了两种不同的漆: CuAB(即铜消融性漆)和 CuSP(即铜自抛光漆)。如上所述进行该测试,不同的是,使用的防污剂是三水合硝酸铜(II)。对于表 6 和 7,◆表示在藤壶表面上形成黄色海绵体,•表示在藤壶表面上形成红色海绵体,○表示在藤壶表面上形成黑色海绵体,-表示在所有测试的板中漆是粘性的。

[0225] 表 6 :CuAB 海洋涂层中各种浓度的三水合硝酸铜(II)对藤壶沉降的影响(在印度洋中进行的 15 个月静态浸没测试的结果)。

[0226]

测试板编号	板面	涂布的表 面上的藤 壶的数目	被藤壶污 损的表 面的 %	边缘	最大直 径, 毫 米	牡蛎 数目	管虫 数目
				藤壶数目			
Cu AB 三水合硝 酸铜(II) 5%	A	27	-	3	10	-	-
	B♦	25	-	3	10	1	-
Cu AB 三水合硝酸 铜(II) 5%	A♦	93	-	-	11	1	-
	B	30	-	3	9	-	-
Cu AB 对照漆	A♦	-	95	-	11	3	1
	B♦。	-	95	-	11	3	-
Cu AB 对照漆	A♦。	-	90	-	12	-	-
	B♦。	-	95	-	12	1	-

[0227] 表 7 :CuSP 海洋涂层中各种浓度的三水合硝酸铜 (II) 对藤壶沉降的影响 (在印度洋中进行的 15 个月静态浸没测试的结果)。

[0228]

测试板编号	板面	涂布的表 面上的藤 壶的数目	被藤壶污 损的表 面的 %	边缘	最大直 径, 毫 米	牡蛎 数目	管虫 数目
				藤壶数目			
Cu SP 三水合硝酸 铜(II) 5%	A♦	-	50	-	10	-	-
	B	84	-	-	11	-	-
Cu SP 三水合硝酸 铜(II) 5%	A♦	-	40	-	11	-	2
	B♦	-	60	-	10	2	1
Cu SP 对照漆	A	-	100	-	13	-	1
	B♦♦	-	75	-	11	2	-
Cu SP 对照漆	A♦	-	60	-	12	-	-
	B♦	-	95	-	12	1	-

[0229] 五个月淡水浸没测试

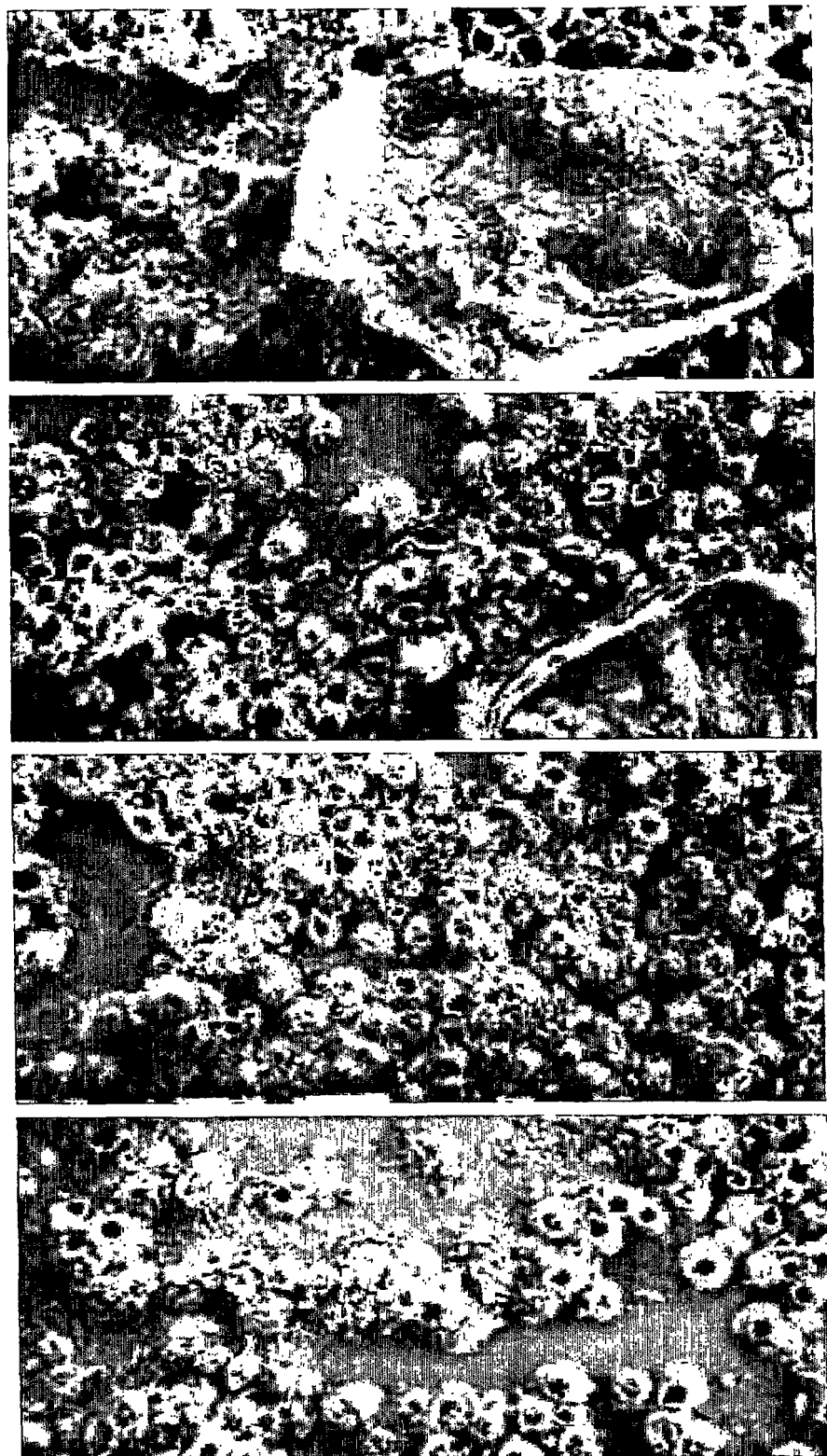
[0230] 在淡水中进行类似于以上所述的浸没测试。图 3 显示了 CUSP 漆中 HMTBA-Cu (图 3A) 和 HMTBA-Zn (图 3B) 的防污活性。图 4 显示了 CUAB 漆中 HMTBA-Cu (图 4A) 和 HMTBA-Zn (图 4B) 的防污活性。

[0231] 当引用本发明或本发明优选实施方式的要素时,“一个”、“一种”、“这种”和“所述”是指一个或多个要素。术语“包含”、“包括”和“具有”是指包括的,表示除了所述的要素外还可以包括其它要素。

[0232] 从以上所述可以看出本发明的若干目的获得实现,得到其它有益的结果。

[0233] 对于在不背离本发明范围的情况下可以对上述组合物和方法进行各种改变,是指所有上述说明中包括的内容应该解释为说明性而非限制性的意义。

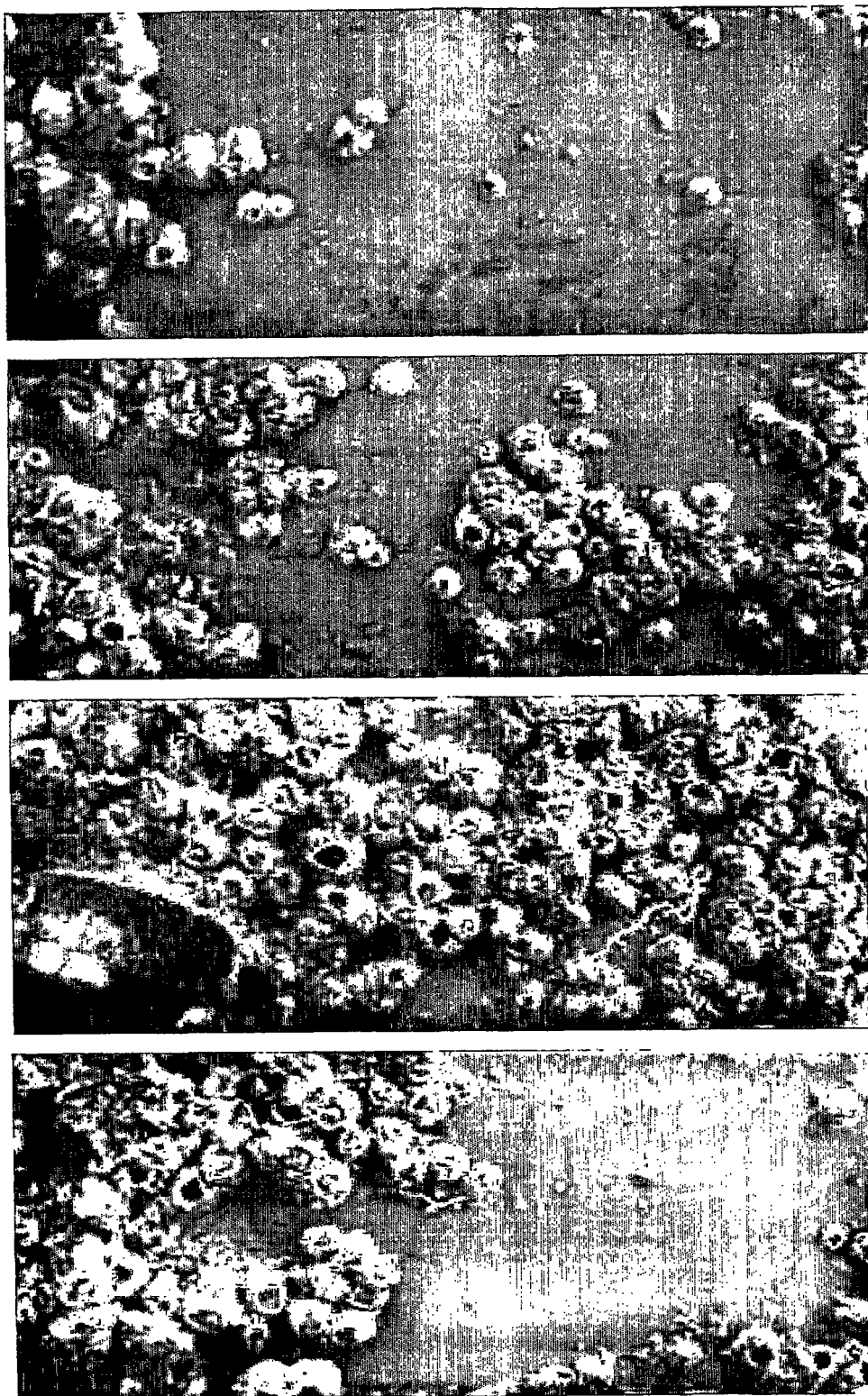
在印度洋中静态浸没12个月



对照-铜消融性漆(CuAB)

图 1A

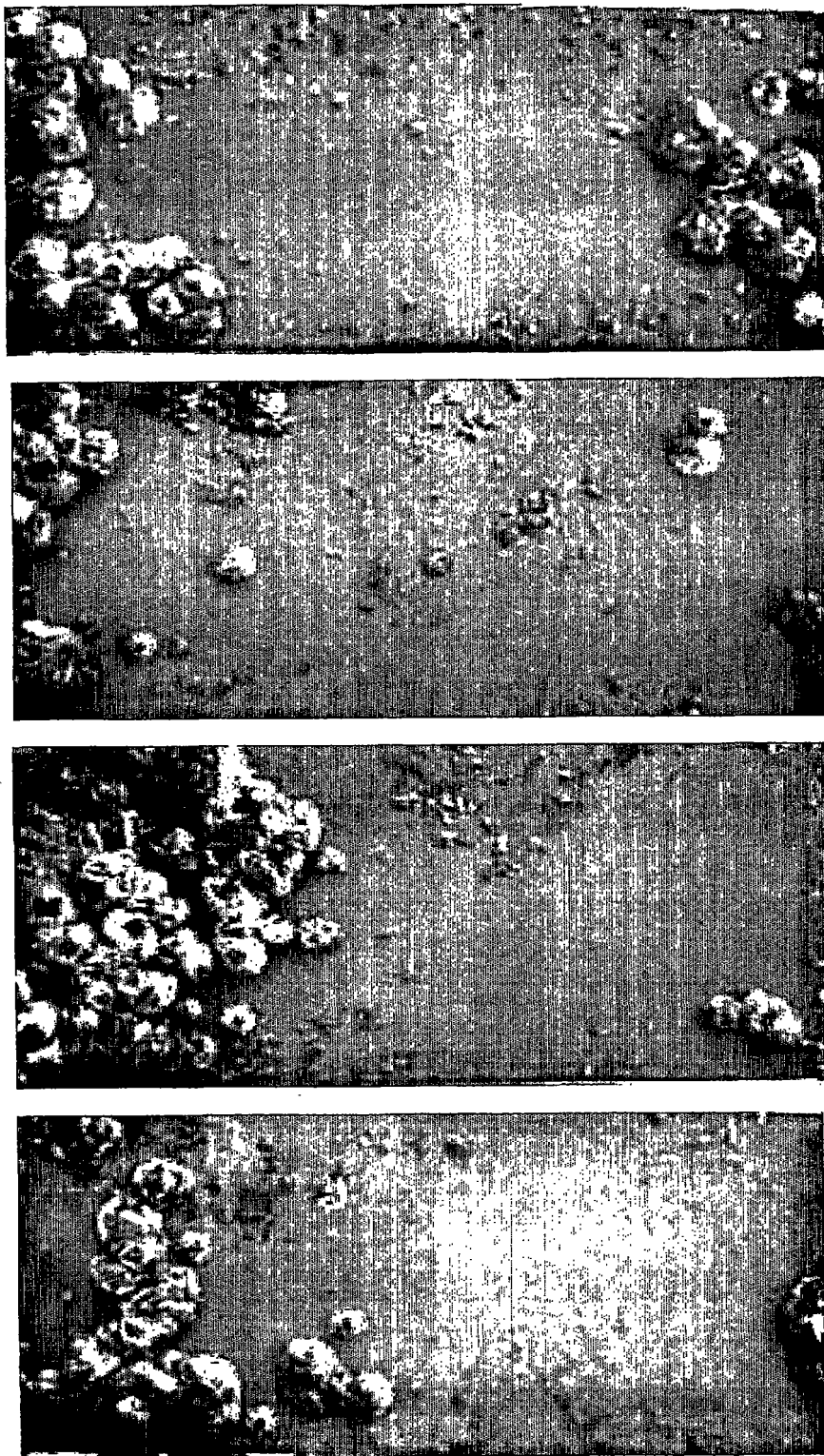
在印度洋中静态浸没12个月



在铜消融性漆(CuAB)中包含5%的HMTBA-Cu

图 1B

在印度洋中静态浸没12个月



在铜消融性漆CuAB中包含5%HMTBA-Zn

图 1C

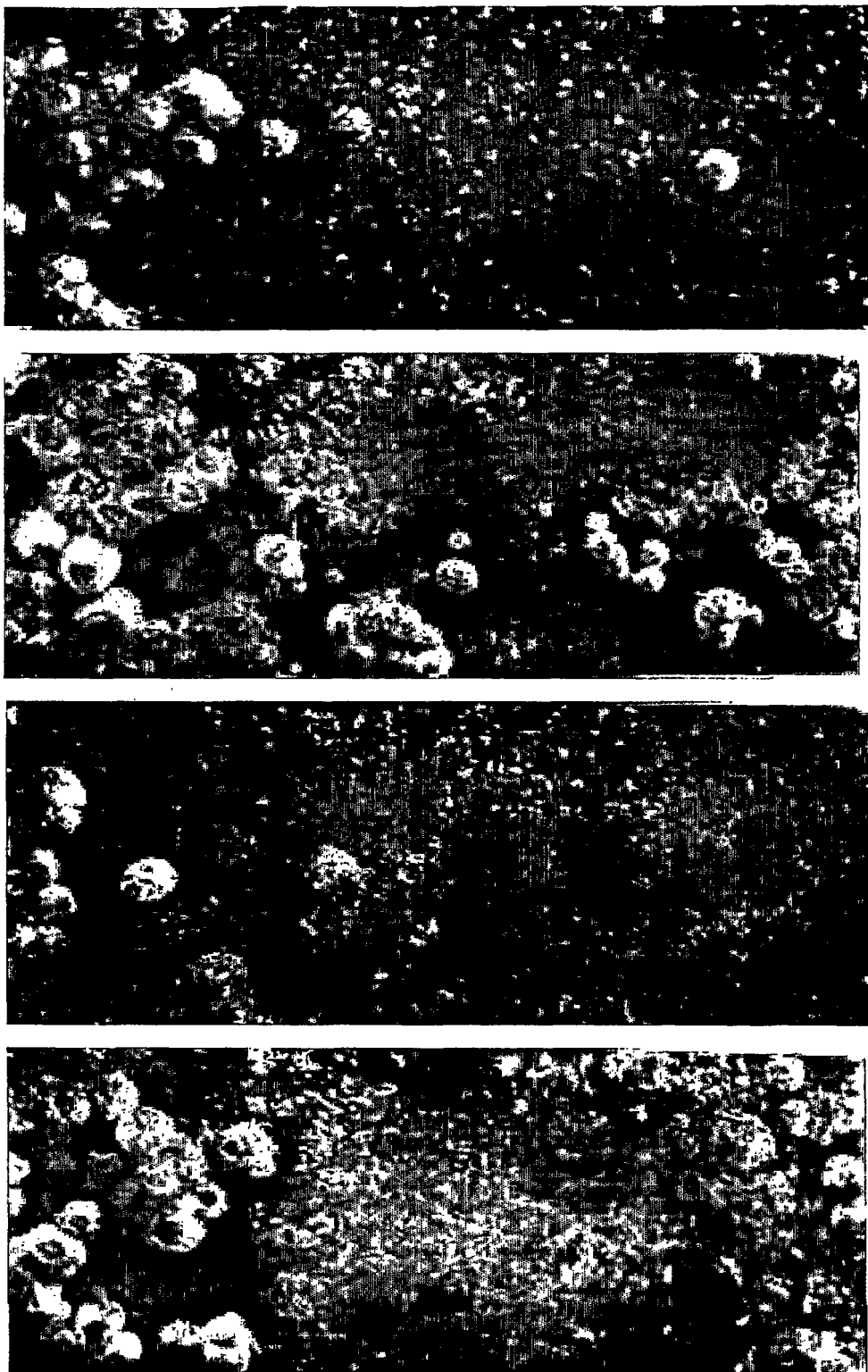
在印度洋中静态浸没12个月



对照-铜自抛光漆(CuSP)

图 2A

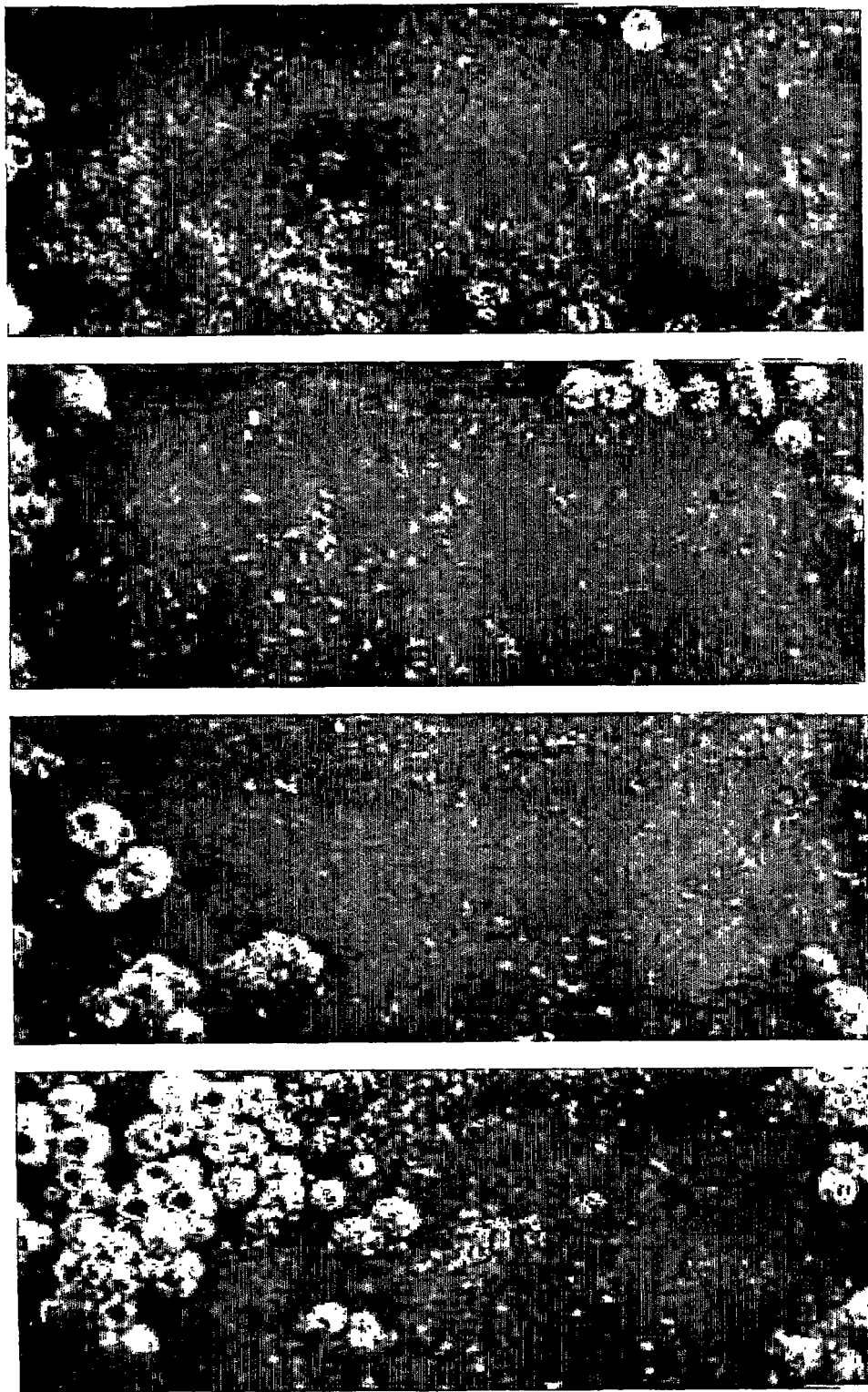
在印度洋中静态浸没12个月



在铜自抛光漆(CuSP)中包含5%的HMTBA-Cu

图 2B

在印度洋中静态浸没12个月



在铜自抛光漆(CuSP)中包含5%的HMTBA-Zn

图 2C

处于美国伊里湖中5个月

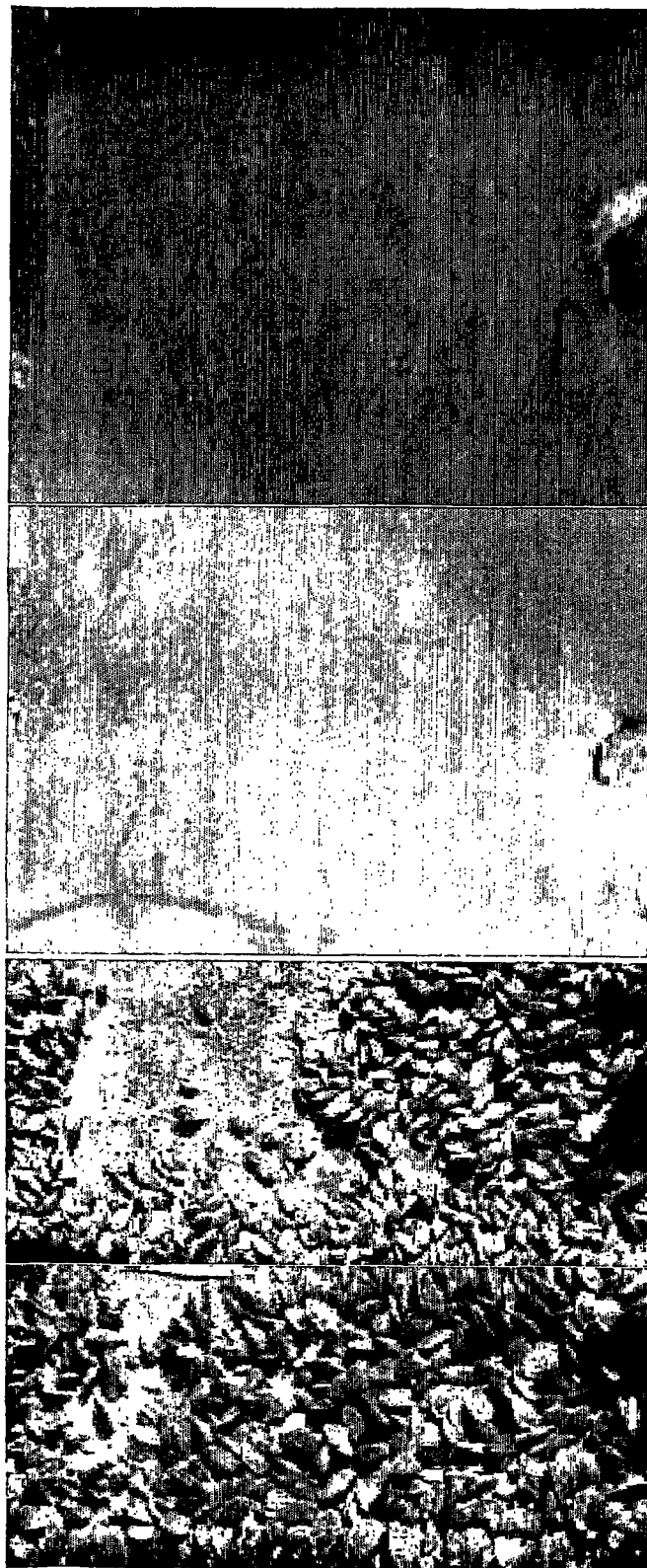


未上漆的对照

在铜自抛光漆 (CuSP) 中包含5%的HMTBA-Cu

图 3A

处于美国伊里湖中5个月

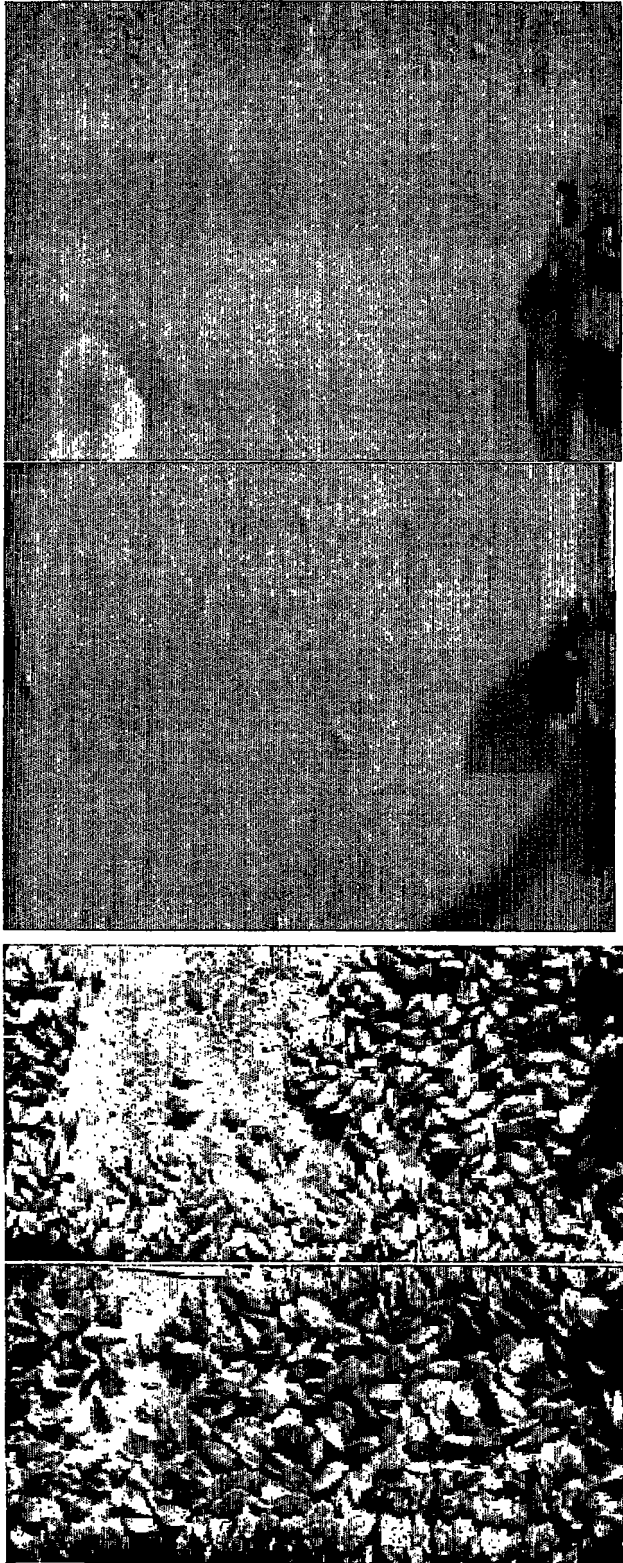


在铜自抛光漆 (CuSP) 中包含5%的HMTBA-Zn

未上漆的对照

图 3B

处于美国伊里湖中5个月

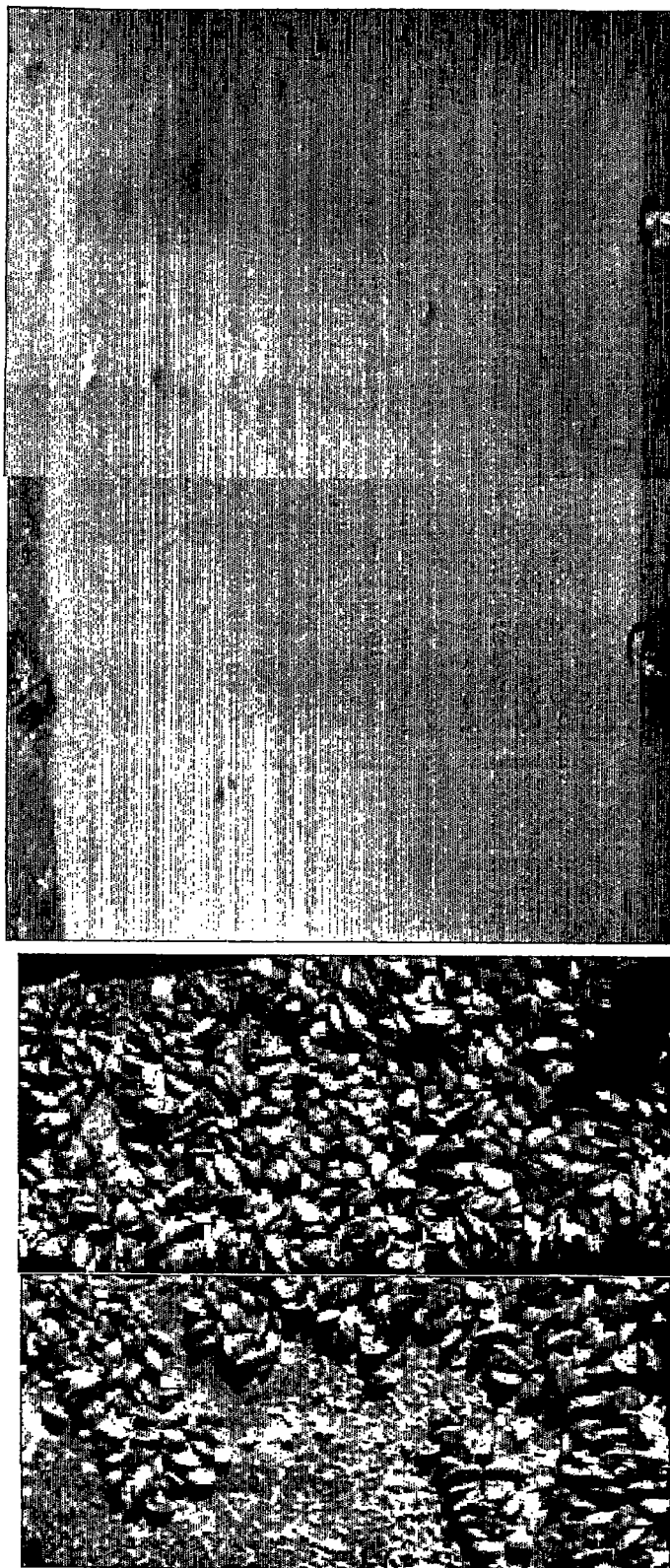


未上漆的对照

在铜消融性漆 (CuAB) 中包含5%的HMTBA-Cu

图 4A

处于美国伊里湖中5个月



在铜消融性漆 (CuAB) 中包含5%的HMTBA-Zn

未上漆的对照

图 4B