



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103189454 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 25

(21) 申请号 201180022363. X

(22) 申请日 2011. 03. 02

(30) 优先权数据

PA201070079 2010. 03. 02 DK

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 11. 02

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2011/053130 2011. 03. 02

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/107521 EN 2011. 09. 09

(73) 专利权人 费拜克有限公司

地址 丹麦罗斯基勒

专利权人 恩普若有限公司

(72) 发明人 亨里克·托夫特 耶斯佩森

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限公司
责任公司 11240

代理人 张英 刘书芝

(51) Int. Cl.

C09D 5/16(2006. 01)

C01B 33/158(2006. 01)

C09D 7/12(2006. 01)

B01J 13/00(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101238184 A , 2008. 08. 06, 全文 .

CN 1578816 A , 2005. 02. 09, 全文 .

EP 0529693 B1 , 1995. 12. 27, 全文 .

WO 2004/063292 A2 , 2004. 07. 29, 全文 .

WO 2009/062518 A1 , 2009. 05. 22, 说明书
第 28 页第 24 行、第 12 页第 1-4 行 .

审查员 王臻

权利要求书2页 说明书8页 附图2页

(54) 发明名称

用于防污组合物的负载的凝胶颗粒

(57) 摘要

本发明提供用于船只防污涂料的抛光控制成分,其包含束缚在如气凝胶或有机改性硅酸盐气凝胶的凝胶颗粒中的松脂或其它水降解性聚合物。

1. 一种生产用于防污涂料中抛光控制的负载聚合物的凝胶颗粒的方法, 通过将由松脂或一种或多种松脂衍生物制备的一种或多种水溶性或水降解性聚合物整合到主体凝胶结构而进行, 该方法包括以下步骤:

a. 制备适合的干燥凝胶并随后通过将凝胶颗粒浸没在熔融形式的所述一种或多种水溶性或水降解性聚合物中或浸没在浓缩液形式的所述一种或多种水溶性或水降解性聚合物中将所述一种或多种水溶性或水降解性聚合物吸收到所述凝胶中, 或

b. 制备适合的干燥凝胶并随后将凝胶颗粒浸没在制备所述水溶性或水降解性聚合物所需的一种或多种相应单体的溶液中, 接着进行原位聚合, 或

c. 制备适合的湿凝胶并用所述一种或多种水溶性或水降解性聚合物的饱和溶液交换湿凝胶中的母液, 或

d. 制备具有平衡的疏水性 / 亲水性的凝胶, 该平衡的疏水性 / 亲水性确保在涂料生产过程中凝胶被部分地填充已经溶解在该涂料的粘结剂相中的涂料成分;

然后可选地在加入到涂料制剂前或在进一步涂料加工过程中将通过以上任一步骤 a-d 获得的所述负载聚合物的凝胶颗粒研磨成更细颗粒。

2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述主体凝胶为干凝胶、气凝胶、或冻凝胶。

3. 根据权利要求 2 所述的方法, 其中所述主体凝胶为有机改性硅酸盐气凝胶。

4. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述主体凝胶为通过用由松脂或一种或多种松脂衍生物制备的所述一种或多种水溶性或水降解性聚合物的饱和溶液交换已制备的湿凝胶中的母液制备的湿凝胶。

5. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述主体凝胶结构的制备和一种或多种水溶性或水降解性聚合物的整合两者在亚临界条件下或超临界条件下在高压容器中进行一锅合成, 接着在负载的凝胶颗粒分离前在超临界条件下或在气相中从反应容器中排出溶剂和副产物。

6. 根据前述权利要求任一项所述的方法, 其中所述一种或多种水溶性或水降解性聚合物由相应单体通过聚合原位生成。

7. 根据权利要求 1-5 中任一项所述的方法, 其中生产所述水溶性或水降解性聚合物所需的一种或多种相应单体选自松脂、选自氢化松脂、松香酸和松香酸异构体的松脂衍生物。

8. 根据权利要求 1-5 中任一项所述的方法, 其中所述负载聚合物的凝胶颗粒进一步包含一种或多种杀生物剂。

9. 根据权利要求 8 所述的方法, 其中所述杀生物剂选自 EconealTM、Sea-NineTM 或可溶性吡啶硫酮、或它们的混合物。

10. 根据权利要求 1-5 中任一项所述的方法, 其中所述负载聚合物的凝胶颗粒进一步包含金属颗粒。

11. 根据权利要求 10 所述的方法, 其中所述金属颗粒选自 Ag 或 Cu 颗粒、或它们的混合物。

12. 通过前述权利要求任一项所述的方法获得的负载聚合物的凝胶颗粒。

13. 根据权利要求 12 所述的负载聚合物的凝胶颗粒, 其中所述制备方法包括在超临界条件下的二氧化碳存在下进行的一个或多个步骤。

14. 通过权利要求 1-11 中任一项所述的方法获得的负载聚合物的凝胶颗粒作为防污

涂料中抛光控制成分的用途。

15. 一种用于实现防污涂料抛光控制的方法,所述方法包括在涂料加工过程中将通过权利要求 1-11 任一项所述的方法获得的负载聚合物的凝胶颗粒加入到相应涂料制剂中。

16. 一种用于改善防污涂料的抛光速率的方法,所述方法包括在涂料加工过程中将通过权利要求 1-11 任一项所述的方法获得的负载聚合物的凝胶颗粒加入到相应涂料制剂中。

用于防污组合物的负载的凝胶颗粒

技术领域

[0001] 本发明涉及用于船只和静止海洋构筑物的防污组合物和涂料或类似的受控浸出系统的抛光控制成分领域。

背景技术

[0002] 暴露在海水中的船体表面易于聚居动物和植物有机体。称为结垢的生物过程可导致形成造成了一些与远洋船舶的维修、油耗、和可操作性相关的问题的厚且硬的结壳。已经尝试了多种避免结垢的方法,但目前通过使用向海水缓慢释放杀生物剂的所谓防污涂料对抗结垢。

[0003] 当前用于对商船/舰抛光的用于结垢控制的涂料是一种随着时间的推移确保表面的杀生物剂有足够浓度,并使生物膜/生物污垢最小化的重要特征。多数涂料中粘合剂系统抛光比有效污垢消除所需的慢。所需的抛光速率通过在涂料中加入颜料和增充剂/填充剂实现。商用防污涂料中使用 Cu_2O 、氧化亚铜和/或 ZnO 、氧化锌以增强抛光控制。由于 Cu 构成永久杀生物剂进入环境和 Zn 有生物富集性,在涂料中使用杀生物剂的限制已经对 Cu 和 Zn 的使用造成了压力。因此感兴趣的是寻找提供相同有利的抛光速率的合适的 Cu 和 Zn 化合物的替代物。

发明内容

[0004] 为了克服上述提到的用于控制用作结垢控制涂料的抛光过程的已知组合物的限制,本发明提供包含其中束缚有至少一种成分的凝胶的组合物。负载的凝胶颗粒在本申请的上下文中指的是“S”。“S”以控制方式增强抛光(polishing),或由于水解和/或由于合适的机械性质,并带来束缚至少一种成分的受控制的浸出。

[0005] 通常涂料含有涂料成膜成分的粘结剂(binder),其为涂料的成膜成分,和不同种类的颗粒(颜料和/或填充剂),其量至多达到临界颜料体积浓度(也称为 CPVC),其是粘结剂系统润湿所有颜料/颗粒的极限。涂料抛光速率(polishing rate)可认为是涂料成分的去速速率。

[0006] 因此以凝胶颗粒 S 填充涂料将能达到凝胶颗粒 S- 和制剂中包括的其它颗粒 - 开始发生物理接触的极限。因此粘结剂填充 S 颗粒的松散堆积中的空隙。此情况下粘结剂和 S 间的比例为 S 的临界浓度。

[0007] 如果 S 颗粒抛光的更快,即自涂料表面比粘结剂去除的更快,消失的 S 颗粒将在涂料表面生成水通道并因此可以在表面下某深度侵蚀涂料,因此确保足够的抛光速率和因而也确保足够的释放速率,或活性化合物/杀生物剂的浸出。

[0008] 另一种获得大表面的方式是使颗粒在表面溶胀。

[0009] 通过产生以上所述水通道获得更大的表面,如果 S 颗粒含水溶性/水降解性聚合物或粘结剂会是有利的。

[0010] 目前申请人已发现松脂(rosin)、氢化松脂或其水溶性/水降解性聚合衍生物能

够用于此功能。

[0011] 松脂是自长叶松(*Pinus palustris* Miller)和如美国五针松(*Pinus linnae*)的其它种类获得的天然非挥发性树脂物质。它不是聚合物,但为主要含不连续的三环二萜羧酸(松香酸、海松酸和松香酸的结构异构体,见附图 1),和少量非酸成分的混合物。

[0012] 松脂含约 90% 的“松脂酸(rosin acid)”(附图 1)。松脂酸是单羧酸并有典型分子式 $C_{20}H_{30}O_2$ 。重要的松脂酸包括拥有共轭双键的松香酸(及其异构形式),和具有非共轭双键的海松酸。松脂酸分子拥有两个化学活性中心、双键和羧基。

[0013] 松脂酸的双键可以聚合生成例如附图 2 所示的松香酸松脂二聚体。

[0014] 松脂酸分子的双键还能氢化生成氢化松脂—也称为四氢松香酸—其仍包含适合生成酯的羧基,但不含双键。

[0015] 松脂酸(包括氢化松脂)分子的羧基还能与连接剂(linker)反应以形成新的可聚合松脂衍生物。附图 3 示出有环氧基在一个末端和一个丙烯酸酯基在另一末端的 1-3 个碳原子长的连接剂如何与氢化松脂酸的羧基反应以形成连有可聚合丙烯酸酯基的松脂衍生物。相似的衍生物可由松脂本身,即松香酸和其异构体生成。

[0016] 此松脂衍生物可在凝胶中原位聚合因而生成具有接枝松脂部分的丙烯酸酯骨架(主链)。凝胶内的聚合度难以确定,但生成的丙烯酸酯骨架(主链)大概含约 10,000-100,000 个重复松脂酯单元。

[0017] 以这种方式固定的松脂将固定在非水性介质中的凝胶中。但是,当暴露于 pH 8.2 的海水中时酯链接基将缓慢水解并释放松脂。凝胶负载可实现至多 95 重量 % 的松脂丙烯酸酯含量。

[0018] 由于松脂在水中的低溶解性,其作为粘结剂系统的一部分已用于防污涂料多年。由于其在涂料常用溶剂中的良好的溶解性,松脂将作为在涂料膜形成中的粘结剂相中的一个整合部分的结尾,并因此显著影响涂料膜的抛光速率。

[0019] 然而,根据本发明引入松脂不仅作为粘结剂系统的一部分,还通过用以上所述松脂或其聚合衍生物填充或负载所述凝胶颗粒 S 作为涂料固体颗粒相的一部分。松脂可通过几种不同方式聚合,例如通过酸催化剂、加热、UV 照射或通过自由基引发聚合。

[0020] 当负载的颗粒暴露在海水中,不仅凝胶颗粒自身影响抛光行为,而且在凝胶颗粒内的松脂或水溶性 / 水降解性聚合物也可参与抛光过程。

[0021] 申请人先前在 PCT 申请 W02009062975 中已描述了当加入气凝胶时对涂料性质的有利影响。这些凝胶可束缚多种活性化合物的混合物。在 W02009062975 中详述了典型活性成分 / 活性化合物太大以致其释放主要由凝胶网破裂决定。这些化合物的典型尺寸为 1-2nm。

[0022] 根据本发明情况大为不同,由于松脂是分子量约 300 道尔顿的并因此比在 W02009062975 中所述的束缚的成分和化合物的尺寸更小的天然物质。

[0023] 取决于对涂料制剂中不同成分的亲和性,松脂、松脂聚合物或水降解性聚合物通常能够从湿凝胶结构浸出。为了控制这样的聚合物的束缚,可使用本发明所关注的不同方法。通过应用聚合松脂或松脂衍生物,最终的、干燥凝胶颗粒 S 的微孔变成“阻塞的”,其阻止任何少量非聚合物物质泄漏,直到凝胶结构自身被抛光到足以暴露新的凝胶颗粒层。

[0024] 因此本发明的第一方面涉及通过整合由松脂或一种或多种松脂衍生物制备的一

种或多种水溶性或水降解性聚合物到主体凝胶结构生产用于防污涂料中抛光控制的负载聚合物的凝胶颗粒的方法,该方法包括以下步骤:

[0025] a. 制备适合的干燥凝胶(dry gel)并随后通过将凝胶颗粒浸没在相应熔化的聚合物中或所述聚合物的浓缩液中将所述一种或多种水溶性或水降解性聚合物吸收到凝胶中,或

[0026] b. 制备适合的干燥凝胶并随后将凝胶颗粒浸没在生产所述水溶性或水降解性聚合物所需的一种或多种相应单体的溶液中,接着原位进行聚合,或

[0027] c. 制备适合的湿凝胶(醇凝胶)并用所述一种或多种水溶性或水降解性聚合物的饱和溶液交换湿凝胶中的母液,或

[0028] d. 制备平衡疏水性/亲水性的凝胶,其确保在涂料生产过程中凝胶被部分地填充已经溶解在涂料粘结剂相中的涂料成分例如所述水溶性或水降解性聚合物,

[0029] 可选地这些步骤后接着在加入到涂料制剂前或在进一步涂料加工过程中研磨通过任何以上步骤 a-d 获得的负载聚合物的凝胶颗粒为更细的颗粒。

[0030] 在本发明的一种实施方式中主体凝胶为潮湿形式。在不同实施方式中主体凝胶为干燥形式如干凝胶(xerogel)、气凝胶、冻凝胶(cryogel)或有机改性硅酸盐气凝胶(aeromosil)。

[0031] 本发明也允许主体凝胶结构的制备和一种或多种水溶性或水降解性聚合物的整合两者在亚临界条件下或超临界条件下在高压容器中进行一锅合成(one pot synthesis),接着在负载的凝胶颗粒分离前从超临界条件下或在气相中从反应容器中排出溶剂和副产物。

[0032] 本发明还涉及通过本发明以上所述方法获得的负载聚合物的凝胶颗粒,以及负载聚合物的凝胶颗粒,其中制备方法包括在超临界条件的二氧化碳存在下进行的一个或多个步骤。

[0033] 通过任意以上方法的凝胶中负载松脂或一种或多种水溶性或水降解性聚合物将显著影响最终涂料的抛光性能和表面溶胀。

[0034] 取决于所讨论的涂料的要求,凝胶可以为气凝胶、冻凝胶、干凝胶(xerogel)或有机改性硅酸盐气凝胶。

[0035] 现在负载聚合物的颗粒可以达所需抛光速率的浓度在涂料中用作复合颜料/粘结剂成分。在与其它涂料成分混合前,在加入到涂料制剂前或在进一步涂料加工过程中将通过以上任一步骤获得的凝胶颗粒研磨成更细的颗粒。

[0036] 由于水降解性聚合物在水中缓慢水解,如上所述凝胶颗粒将为水渗透进入表面提供途径。凝胶结构可以控制水渗透到水降解性聚合物的最佳表面区域,其允许控制所述聚合物的溶解速率。

[0037] 所用的水溶性/水降解性聚合物与在可接受杀生物剂目录上的适合的有机杀生物剂混合,诸如,例如,EconeTM、Sea-NineTM或可溶性吡啶硫酮。从而杀生物剂的释放速率与涂料中水溶性/水降解性聚合物的溶解和凝胶颗粒的分布相关。此外凝胶自身可部分填充可接受的杀生物剂,以此增强杀生物效果。

[0038] 因此本发明也涉及将通过本发明方法获得的负载聚合物的凝胶颗粒作为防污涂料中的抛光控制成分的用途。

[0039] 另一方面本发明也涉及在防污涂料中用于实现抛光控制的方法,该方法包括在涂料加工过程中将通过本发明方法获得的负载聚合物的凝胶颗粒加入到相应涂料制剂中。

[0040] 又一方面本发明也涉及用于改善防污涂料的抛光速率的方法,该方法包括在涂料加工过程中将通过本发明方法获得的负载聚合物的凝胶颗粒加入到相应涂料制剂中。

附图说明

[0041] 附图 1 示出为单羧酸并有典型分子式 $C_{20}H_{30}O_2$ 的所谓“松脂酸”。重要的松脂酸包括具有共轭双键的松香酸和具有非共轭双键的海松酸。松脂酸是松脂的主要成分。

[0042] 附图 2 示出两分子松香酸通过聚合反应转化为二聚体。

[0043] 附图 3 示出一端有环氧基和在另一端有丙烯酸酯基的 1-3 个碳原子长的连接剂如何与氢化松脂酸(四氢松香酸)的羧基反应以形成连有可聚合丙烯酸酯基的松脂衍生物(单体)。附图 3 进一步示出此松脂衍生物如何聚合从而生成具有接枝松脂部分的丙烯酸酯骨架。凝胶的聚合度难以确定,但生成的丙烯酸骨架大概含约 10,000-100,000 个重复松脂酯单元。

具体实施方式

[0044] 定义

[0045] 本发明所用的术语“溶胶(sol)”是指经过水解和缩合反应的各种反应物的溶液。产生的氧化物物质的分子量不断增大。随着这些物质的增大,它们开始互相连接为三维网状物。

[0046] 本发明所用的术语“醇凝胶(alcogel)”是指可以从它自己的原始容器中移出并能自立的湿凝胶。醇凝胶由两部分组成,固体部分和液体部分。固体部分通过连接的氧化物颗粒的三维网状物形成。液体部分(溶胶的原溶剂)填满固体部分周围的空余空间。醇凝胶的液体和固体部分占有相同的表观体积。

[0047] 本发明所用的术语“超临界流体”是指超过临界压力和临界温度的物质。超临界流体拥有一些和液体(密度、导热性)一样的性质和一些和气体(填满其容器,没有表面张力)一样的性质。

[0048] 本发明所用的术语“气凝胶”是指当醇凝胶的液体部分不破坏固体部分地被移除后的残余部分。液体部分的移除可以通过如超临界萃取实现。如果生产的正确,气凝胶保持醇凝胶原来的形状和至少 50% (通常 >85%) 醇凝胶的体积。

[0049] 本发明所用的术语“干凝胶(xerogel)”是指醇凝胶的液体部分通过蒸发,或类似方法移除后的残余部分。干凝胶可保持它们的原始形状,但经常破裂。一些干凝胶干燥过程中的皱缩通常很严重(~ 90%)。

[0050] 本发明所用的术语“冻凝胶”是指在冷冻醇凝胶并一直保持醇凝胶冷冻通过蒸发移除醇凝胶的前述液体部分后的残余部分。冻凝胶可保持它们的原始形状,但经常破裂。一些冻凝胶干燥过程中的皱缩非常严重。在醇凝胶中加入适合的表面活性剂可以缓解此问题。

[0051] 本发明所用的术语“有机改性硅酸盐气凝胶(Aeromosil)”是指有机改性硅酸盐气凝胶(Organically Modified Silicate Aerogel),可通过用柔性、含有机物的聚合物如聚

二甲硅氧烷(PDMS)改性硅酸盐气凝胶结构获得。

[0052] 本发明的空凝胶(empty gel)一般具有 0.05 至 0.8g/cm³范围的密度。负载凝胶时密度将依负载化合物的量和性质增大。典型的负载的凝胶的密度将低于 2.0g/cm³。

[0053] 气凝胶中松脂和其它化合物的吸收使凝胶密度明显大于纯的气凝胶,但它们明显不同于由相同的起始凝胶通过完全塌陷制备的致密玻璃薄膜,由于此薄膜的密度类似于相应的玻璃,即 2.2 至 4.8g/cm³。

[0054] 本发明所用的术语“松脂”包括主要由松香酸及其异构体,或是精制饱和的(即氢化)反应产物的氢化松脂组成的物质。为本发明的目的,松脂也可在羧基上被功能化以获得可聚合单体,包括松香酸及其异构体的酯和酰胺。

[0055] 本发明所用的术语“水降解性聚合物”是指含有与水接触随着时间将水解的化学基团的聚合物如聚丙烯酸酯和异丁烯酸酯。典型的化学基包括酯和酰胺基团。

[0056] 本发明所用的术语“抛光速率”可认为是当着涂覆的表面暴露在海水时涂料成分的移除速率。

[0057] 对于防污涂料的理想抛光速率由产品针对的船或游船的类型决定。因此持续航行的船一般需要低抛光速率,而快艇市场需要高抛光速率。根据本发明,可生产在最终的防污涂料中允许有非常宽的抛光速率范围的负载聚合物的凝胶颗粒,这解决了船、游艇、小艇、船舶、浮标、近海建筑物和任何其它应防止其结垢的固定和非固定的水下物体和海洋构筑物的广阔范围的需要。

[0058] 发明的详细说明

[0059] 根据本发明某些分子如松脂、氢化松脂、水降解性松脂衍生物和 / 或其水降解性聚合物或其它水降解性聚合物被可束缚到凝胶颗粒(如气凝胶或有机改性硅酸盐气凝胶)中。

[0060] 所得凝胶颗粒可加入到防污组合物如涂料中以控制所述组合物的抛光速率。根据本发明其它成分将被束缚到凝胶颗粒中,诸如对最终生产的含凝胶颗粒的涂料的性质有利影响的杀生物剂和 / 或金属颗粒。

[0061] 在一种优选的实施方式中本发明的凝胶颗粒用于防污涂料中以提供抛光控制。

[0062] 因此第一方面本发明涉及生产在防污涂料中用于抛光控制的负载聚合物的凝胶颗粒的方法,通过将由松脂或一种或多种松脂衍生物制备的一种或多种水溶性或水降解性聚合物整合到主体凝胶结构进行,该方法包括以下步骤:

[0063] a. 制备适合的干燥凝胶并随后通过将凝胶颗粒浸没在相应熔化的聚合物或所述聚合物的浓缩液将所述一种或多种水溶性或水降解性聚合物吸收到凝胶中,或

[0064] b. 制备适合的干燥凝胶并随后将凝胶颗粒浸没在生产所述水溶性或水降解性聚合物所需的一种或多种相应可聚合单体的溶液中,接着原位进行聚合,或

[0065] c. 制备适合的湿凝胶(醇凝胶)和用所述一种或多种水溶性或水降解性聚合物的饱和溶液交换湿凝胶中的母液,或

[0066] d. 制备具有平衡的疏水性 / 亲水性的凝胶,该平衡的疏水性 / 亲水性将确保在涂料生产过程中凝胶被部分地填充例如溶解在涂料粘结剂相中的所述水溶性或水降解性聚合物的涂料成分;

[0067] 可选地接着在加入到涂料制剂前或在进一步涂料加工过程中将通过以上任一步

骤 a-d 获得的负载聚合物的凝胶颗粒研磨成更细颗粒。

[0068] 在本发明一种具体实施方式中通过制备适合的干燥凝胶并随后通过将凝胶浸没在熔化的聚合物中或所述聚合物的浓缩液中将所述相应一种或多种水溶性或水降解性聚合物吸收到凝胶中进行束缚。

[0069] 在本发明一种优选的实施方式中一种或多种水溶性或水降解性聚合物具有聚丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸酯骨架(主链)。

[0070] 在本发明另一种具体实施方式中通过制备适合的干燥凝胶并随后将所述凝胶浸没在生产所述水溶性或水降解性聚合物所需的相应一种或多种单体的溶液中,接着在原地进行聚合来进行束缚。

[0071] 在本发明另一种实施方式中通过用相应的一种或多种水溶性或水降解性聚合物的饱和溶液交换已制备的湿凝胶(醇凝胶)中的母液来进行束缚。

[0072] 在本发明又一实施方式中束缚通过以下进行:制备具有平衡疏水性/亲水性的凝胶,该平衡疏水性/亲水性将确保在涂料生产过程中凝胶被部分地填充相应的一种或多种水溶性或水降解性聚合物,所述一种或多种水溶性或水降解性聚合物已溶解在涂料粘结剂相中。

[0073] 在一种具体实施方式中本发明也允许主体凝胶结构的制备和一种或多种水溶性或水降解性聚合物的整合两者在亚临界条件下或超临界条件下在高压容器中进行一锅合成,接着在负载的凝胶颗粒分离前超临界条件下或在气相从反应容器中排出溶剂和副产物。

[0074] 在本发明一种优选的实施方式中生产所述水溶性或水降解性聚合物所需的一种或多种相应单体选自松脂、松脂衍生物如氢化松脂,或松香酸和松香酸的异构体。

[0075] 在又一本发明优选实施方式中,生产所述水溶性或水降解性聚合物所需的一种或多种相应单体包含可聚合丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯官能团或基团。

[0076] 在本发明一种实施方式中相应单体中的一种是松脂。在一种不同实施方式中相应单体中的一种是氢化松脂。在一种不同实施方式中相应单体中的一种是在羧基上衍生以包括具有所附可聚合丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基的连接剂的氢化松脂。在一种不同实施方式中相应单体中的一种选自松香酸和松香酸的异构体。

[0077] 在又一实施方式中相应单体是包括可水解基如酯或酰胺的基于松脂的产物或衍生物。

[0078] 在本发明一种实施方式中水溶性或水降解性聚合物由一种或多种相应单体通过聚合在原地生成。

[0079] 另一方面本发明也涉及通过本发明以上所述方法获得的负载聚合物的凝胶颗粒,以及负载聚合物的凝胶颗粒,其中制备方法包括在超临界条件的二氧化碳存在下进行的一个或多个步骤。

[0080] 在本发明一种实施方式中负载聚合物的凝胶颗粒进一步包含一种或多种杀生物剂,诸如,例如,EconeaTM、Sea-NineTM或可溶性吡啶硫酮类(吡硫鎓类,Pyrithiones)。

[0081] 在本发明另一种实施方式中负载聚合物的凝胶颗粒进一步包含金属颗粒,诸如银和/或铜的颗粒。

[0082] 另一方面本发明还涉及将通过本发明方法获得的负载聚合物的凝胶颗粒作为防

污涂料中的抛光控制成分的用途。

[0083] 在一种具体实施方式中将通过本发明方法获得的负载聚合物的凝胶颗粒用作游艇或其它类型私人船只的防污涂料中的抛光控制成分。

[0084] 在另一种具体实施方式中将通过本发明方法获得的负载聚合物的凝胶颗粒用作商业船舶和船只的防污涂料中的抛光控制成分。

[0085] 在另一种具体实施方式中将通过本发明方法获得的负载聚合物的凝胶颗粒用作浮标、近海构筑物和任何其它水下物体的防污涂料中的抛光控制成分。

[0086] 在另一种具体实施方式中将通过本发明方法获得的负载聚合物的凝胶颗粒用作其它种类的暴露或浸没在海水中的固定和非固定的海洋构筑物的防污涂料中的抛光控制成分。

[0087] 在另一种具体实施方式中将通过本发明方法获得的负载聚合物的凝胶颗粒用于设计用来转移或抽取非饮用水(如来自电厂的冷水、废水、污水等)的设备(包括泵和储罐)的管道和其它部件的防污涂料中的抛光控制成分。

[0088] 另一方面本发明还涉及实现防污涂料抛光控制的方法,该方法包括在涂料生产过程中将通过本发明方法获得的负载聚合物的凝胶颗粒加入到相应涂料制剂中。

[0089] 又一方面本发明还涉及改善防污涂料抛速率的方法,该方法包括在涂料生产过程中将通过本发明方法获得的负载聚合物的凝胶颗粒加入到相应涂料配制品。

[0090] 通过以下非限制性实施例将在以下举例说明本发明。

[0091] 实施例 1

[0092] 将 20.25g 氢化松脂溶解在 100ml 干甲基乙基酮(MEK)中,并加入 72mg 氢醌和 360mg 溴化四甲铵。将 11.6g 甲基丙烯酸缩水甘油酯溶液溶解到 10ml 干 MEK 中,并在室温缓慢加入到反应混合物。将反应混合物置于氮气环境下。搅拌 15min 后温度升高到 80℃并放置反应混合物 24 小时。

[0093] 冷却后通过真空蒸馏去除 MEK。蜡状黄色物质重新溶解在二氯甲烷中,并用 5% 的氢氧化钠水溶液洗涤,然后用盐溶液和最后用水洗涤。二氯甲烷溶液通过硫酸钠干燥并通过真空蒸馏去除溶剂。产率是 82%。

[0094] 实施例 2

[0095] 描述了由 TMOS 制备气凝胶:

[0096] 85ml TMOS (原硅酸四甲酯,四甲基硅烷)与 400ml 甲醇用磁力搅拌器混合 15min,然后加入 50ml 0.5% 氨水溶液。凝胶剧烈搅拌 2 分钟后进行静置不搅拌,并另外凝胶化 15 分钟。

[0097] 将 300g 的所制备的凝胶切成片,并放入 500 毫升的高压流容器(flow vessel)。让甲醇以约 1/2ml/分流动几天后以便除去水份,将温度提高到 40℃并将反应容器以 3 巴/分钟的速度用甲醇逐渐加压到 100 巴。

[0098] 反应器以 6-7g CO₂/分钟的速率在 100 巴压力和 40℃下用 CO₂流通 9 小时。此后,CO₂气在几小时内缓慢放出,自容器中收集剩余的干亲水性二氧化硅气溶胶。

[0099] 为了制备更疏水的气凝胶,采用与上述相同的方法 MTMS (甲基三甲氧基硅烷)可以部分地用作替代 TMOS。

[0100] 实施例 3

[0101] 破碎实施例 2 中制备的材料以制备低于 1cm^3 的小块,并将其浸没到松脂单体和百分之几的 AIBN 作为聚合引发剂的二氯甲烷溶液中。蒸发溶剂后,加入二甲苯并加热悬浮物质到 85°C 。聚合进行约 15 分钟。冷却该物质并用二甲苯洗涤几次以去除未反应的松脂单体,和如果需要在使用前真空干燥。

[0102] 实施例 4

[0103] 如实施例 2 所描述的,由 TMOS 制备气凝胶。破碎材料以制备低于 1cm^3 的小块,并与丙酮中的松脂和基于松脂的单体溶液一起放入容器。将容器加热到 60°C 在此可获得丙酮中的松脂溶液。保持容器温度在 60°C 和 80°C 之间不超过 4 小时。自松脂中分离负载的凝胶和如果需要在使用前真空干燥。

[0104] 实施例 5a

[0105] 如实施例 2 所述由 TMOS 制备气凝胶。破碎材料以制备低于 1cm^3 的小块,并放入有过量基于松脂单体和 EconeTM (一种有机杀生物剂) 混合物的容器。自熔融松脂中分离填充的凝胶。将具有填充的凝胶的容器加热到 140°C 并保持此温度不超过 4 小时。

[0106] 实施例 5b

[0107] 以 Sea-NineTM 作为杀生物剂进行实施例 4a 的步骤。

[0108] 实施例 6a

[0109] 如实施例 2 所描述的,由 TMOS 制备气凝胶。破碎材料以制备低于 1cm^3 的小块,并与丙酮中的基于松脂单体和 EconeTM 溶液一起放入(一种有机杀生物剂)到容器。将容器加热到约 52°C 在此获得松脂和 EconeTM 的丙酮溶液。容器保持此温度约 4 小时。自松脂溶液中分离填充的凝胶和在使用前真空干燥。

[0110] 实施例 6b

[0111] 以 Sea-NineTM 作为杀生物剂进行实施例 5a 的步骤。

[0112] 实施例 7

[0113] 如实施例 5a,但容器以亚临界或超临界二氧化碳作为溶剂加压。溶剂和可能的共溶剂优选在容器冷却后以气体排出。

[0114] 实施例 8

[0115] 按参考文献¹的详细描述制备有机改性硅酸盐气凝胶,但替代 Pd-二亚胺(Pd-diiminate),加入基于松脂的单体和杀生物剂。所有反应组分直接在有搅拌磁铁的 10ml 高压反应容器以表 1 所描述的量混合到一起。将反应器加热到 40°C 并采用约 500 压力的 CO_2 。反应共持续 48h。通过在这几小时内缓慢释放压力移除未反应成分和副产物,自反应器中收集含基质的负载松脂的微酸性有机改性硅酸盐气凝胶。

[0116] ¹Jespersen H. T. et al, J. of Supercritical Fluids 46(2008)178 - 184

[0117] 表 1

[0118] TMOS :1.79g

[0119] 甲酸 :2.14g

[0120] PDMS-S14 :0.71g

[0121] 松脂 :0-5g

[0122] 杀生物剂 :0-5g。

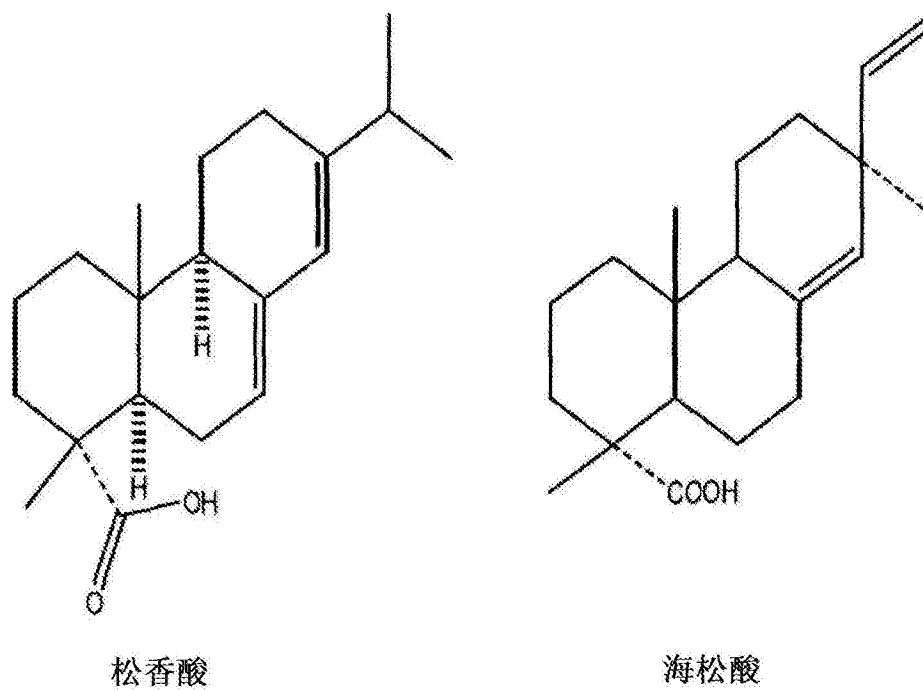


图 1

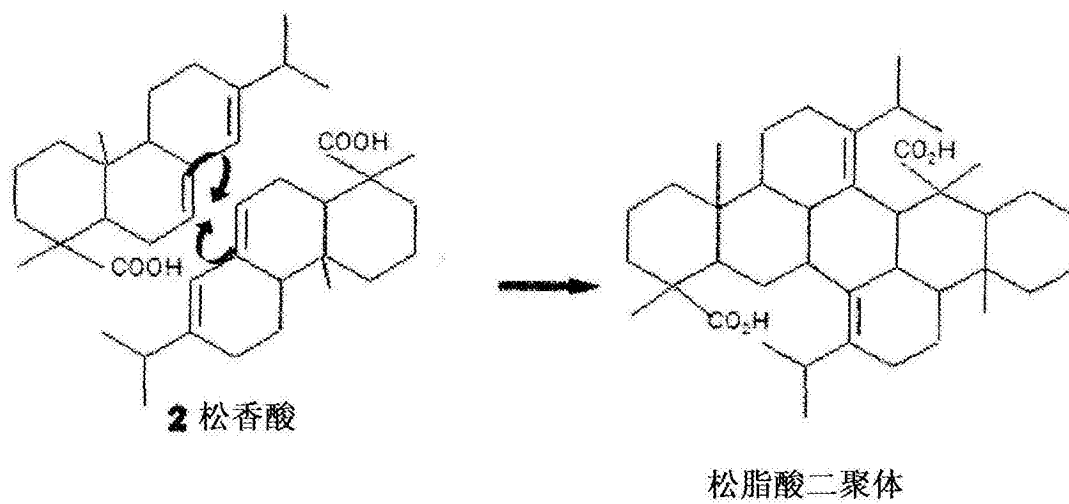


图 2

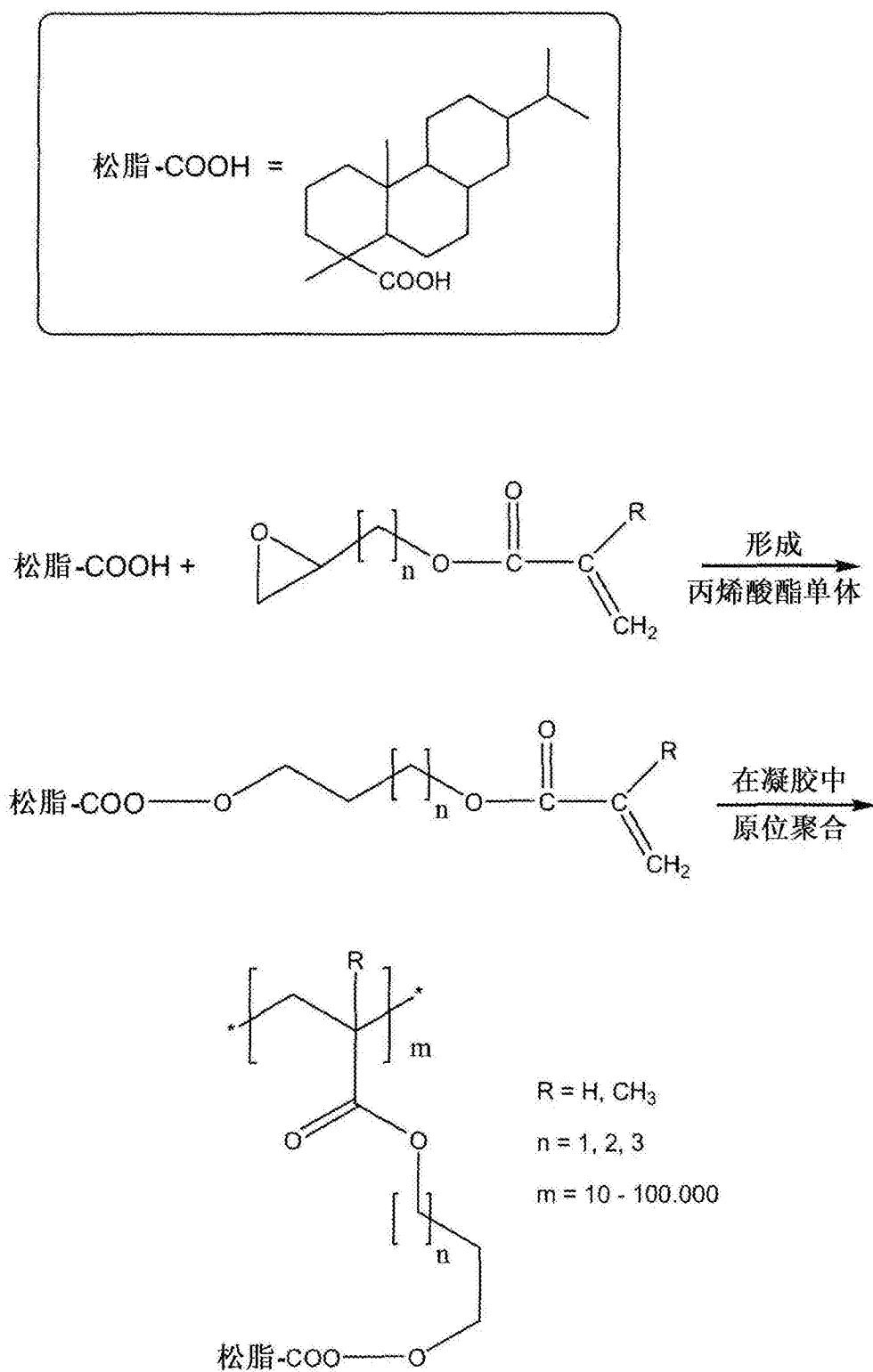


图 3