



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118401619 A

(43) 申请公布日 2024.07.26

(21) 申请号 202280083330.4

纳赛尔·艾玛艾丽

(22) 申请日 2022.12.15

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限
责任公司 11240

(30) 优先权数据

21214881.1 2021.12.15 EP

专利代理师 张英

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.06.14

(51) Int. Cl.

C09D 5/16 (2006.01)

C09D 7/65 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2022/086178 2022.12.15

B05D 7/00 (2006.01)

C09D 183/06 (2006.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/111191 EN 2023.06.22

(71) 申请人 佐敦有限公司

地址 挪威桑讷菲尤尔

(72) 发明人 阿斯拉·M·艾斯姆耶夫

安娜·玛丽亚·苏佐托克-皮夏切
克

权利要求书2页 说明书38页

(54) 发明名称

防污涂层组合物

(57) 摘要

本发明提供了一种水性防污涂层组合物,其包含(a)水性聚硅氧烷基粘合剂乳液,其中,该乳液包含具有4-1000nm的平均液滴尺寸的聚硅氧烷基粘合剂液滴;和(b)至少一种颜料或填料;其中,相对于作为整体的组合物的总重量,该涂层组合物包含至少10wt%的水。

1. 一种水性防污涂层组合物, 包含:

(a) 水性聚硅氧烷基粘合剂乳液, 其中, 所述乳液包含具有4nm至1000nm的平均液滴尺寸的聚硅氧烷基粘合剂液滴; 和

(b) 至少一种颜料或填料;

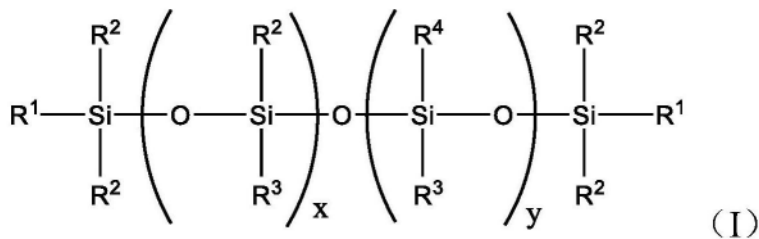
其中, 相对于作为整体的组合物的总重量, 所述涂层组合物包含至少10wt%的水。

2. 根据权利要求1所述的水性防污涂层组合物, 其中, 所述组合物的挥发性有机化合物(VOC)的含量小于80g/L, 优选小于50g/L, 更优选小于25g/L, 甚至更优选为0g/L。

3. 根据权利要求1或2所述的水性防污涂层组合物, 其中, 所述聚硅氧烷基粘合剂液滴的平均尺寸为50-350nm, 优选为100-300nm。

4. 根据权利要求1-3中任一项所述的水性防污涂层组合物, 其中, 所述聚硅氧烷基粘合剂是直链或支链聚硅氧烷基粘合剂。

5. 根据权利要求1-4中任一项所述的水性防污涂层组合物, 其中, 所述聚硅氧烷基粘合剂具有通式(I)



其中

每个 R^1 独立地选自羟基、 C_{1-6} 烷氧基、 C_{1-6} 羟基、含 C_{1-6} 环氧基的基团、 C_{1-6} 胺基、 C_{1-10} 烷基、 C_{6-10} 芳基、 C_{7-10} 烷基芳基或 $\text{O}-\text{Si}(\text{R}^5)_{3-z}(\text{R}^6)_z$;

每个 R^2 独立地选自 C_{1-10} 烷基、 C_{6-10} 芳基、 C_{7-10} 烷基芳基或被聚(环氧烷)取代的 C_{1-6} 烷基和/或如 R^1 所述的基团;

每个 R^3 和 R^4 独立地选自 C_{1-10} 烷基、 C_{6-10} 芳基、 C_{7-10} 烷基芳基或被聚(环氧烷)取代的 C_{1-6} 烷基;

每个 R^5 独立地为可水解基团, 如 C_{1-6} 烷氧基、乙酰氧基、烯氧基或酮氧基;

每个 R^6 独立地选自 C_{1-6} 烷基;

z 为0或1-2的整数;

x 为至少2的整数;

y 为至少2的整数。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的水性防污涂层组合物, 其中, 所述聚硅氧烷基粘合剂的重均分子量为400-150000, 优选为1000-140000, 更优选为5000-130000, 甚至更优选为10000-120000g/mol。

7. 根据权利要求1至6中任一项所述的水性防污涂层组合物, 其中, 所述组合物进一步包含添加剂油, 优选为亲水改性的聚硅氧烷油和/或疏水改性的聚硅氧烷油。

8. 根据权利要求1至7中任一项所述的水性防污涂层组合物, 其中, 所述组合物进一步包含杀生物剂。

9. 根据权利要求1至8中任一项所述的水性防污涂层组合物, 其中, 相对于作为整体的

组合物的总重量,所述组合物包含50-90wt%的所述水性聚硅氧烷基粘合剂乳液。

10.一种制备根据权利要求1至9中任一项所述的水性防污涂层组合物的方法,所述方法包括以下步骤:

(i) 将至少一种颜料或填料分散在水中以产生分散体;以及

随后

(ii) 将步骤(i)中产生的所述分散体与水性聚硅氧烷基粘合剂乳液混合以产生所述涂层组合物。

11.一种涂层体系,其包含至少两个层A和B,其中层A和层B相邻,并且其中层A是有机底漆层,并且其中层B包含根据权利要求1至9中任一项所述的水性防污涂层组合物。

12.根据权利要求11所述的涂层体系,其中,层A为环氧底漆层。

13.根据权利要求11或12所述的涂层体系,其中,层A和/或层B已经固化。

14.一种将水性防污涂层组合物涂覆于基材上的方法,其包括例如通过喷涂将根据权利要求1至9中任一项所定义的水性防污涂层组合物涂覆于基材上并使所述涂层组合物固化。

15.一种基材,其涂覆有根据权利要求1至9中任一项的固化的水性防污涂层组合物或根据权利要求11至13中任一项的涂层体系。

16.根据权利要求15所述的基材,其中,所述基材是海洋结构的表面,优选为在使用时被浸没的海洋结构。

防污涂层组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及防污涂层组合物。特别地,本发明提供了一种水性防污组合物,其包含水性聚硅氧烷基粘合剂乳液。本发明还涉及一种用于制备防污组合物的方法、包括该组合物的涂层体系以及用该涂层组合物涂覆的基材。

背景技术

[0002] 防污涂层用于船舶上,以防止海洋生物污染。它们的工作原理是,防污表面具有非常低的摩擦系数,因此海洋生物附着在表面是具有挑战性的,尤其是当船舶在航行时,并且因此海洋的作用可以将海洋生物从船体冲走。

[0003] 商业船舶(如集装箱船、散货船、油轮、客船)通常在不同的水域运行、从事不同的贸易、进行不同的活动,包括闲置期。具有非常光滑的表面和低表面能的防污涂层,使污垢粘附到表面的机会最小化,从而提供了良好的防污保护。

[0004] 因此,防污涂层的特征在于低表面张力和低弹性模量,使得生物污垢不会粘附在表面上,或者生物污垢通过水对表面的摩擦很容易地被洗掉。

[0005] 这样的涂层通常包括具有反应性(可固化)基团如羟基或甲硅烷基单元的聚硅氧烷基粘合剂,例如WO 2021/105429 A1和WO 2018/134124中所公开的。聚硅氧烷基粘合剂可以在水分和催化剂的存在下水解和缩合。

[0006] 涂层行业不断面临更严格的VOC法规,这限制了防污涂料中使用的有机溶剂的量。防污涂层最常见的涂覆方法是无气喷涂、刷涂或辊涂。重要的是,可以通过标准技术涂覆涂料,这反过来意味着涂层组合物和涂料具有一定的粘度水平,同时将其VOC含量最小化,并仍然实现令人满意的涂覆性能。如果必须添加额外的溶剂以降低涂覆时的粘度,则可能会超过VOC极限。

[0007] 一种实现符合VOC并且更可持续的防污涂料的解决方案是使用水性技术。水性市场可能会增加,以提供更可持续的涂层来满足VOC/HAP法规。水基涂料由于气味低、更容易清洁、干燥更快以及对员工更健康,在内饰市场上很受欢迎。新技术的进步使水性涂层的性能和耐久性在大多数应用中更接近溶剂型涂层。

[0008] 水性涂层描述于例如CN 110358015、CN 109575746、JP 2006193731和CN 111393926中。此外,CN 110643278公开了一种用于船舶的水基低表面能防污涂料,然而粘合剂仍然溶解在有机溶剂(二甲苯)中,并且不在水中乳化。

[0009] 商用船舶通常被至少一层防腐涂料保护,然后被粘结层和防污涂层保护。因此,粘结层是主要用于确保防污涂层与基材的良好粘附性的附加层。通过开发一种直接与防腐层具有良好粘附性的防污涂层,可以设想一种节省时间和资源并且实现更可持续的涂层体系的“少涂一层”体系,因为当涂层数量减少时,VOC将减少。

[0010] 因此,本发明的目的是提供新的防污涂层组合物,其解决至少一些上述问题。除了上述VOC对涂层组合物的要求外,所得防污涂层还应在较低温度、低表面能、高接触角和良好的机械性能下具有良好的涂覆性能,并表现出良好的防污性。与溶剂型防污涂料相比,水

性防污涂料面临的挑战是在较低温度下表现出良好的成膜性能。理想情况下,新涂层将在几种不同的基材上表现出良好的成膜,包括直接在一些防腐底漆上。

[0011] 本发明人出乎意料地发现,本发明的水性防污涂层组合物提供了一种有吸引力的解决方案。特别地,本发明的水性防污涂层组合物令人惊讶地对有机底漆具有良好的粘附性。如上所述,传统的聚硅氧烷基防污涂层对有机底漆的粘附性较差,因此需要通常是聚硅氧烷基涂层和有机涂层之间的混杂物的粘结层。通过能够将防污涂层直接涂覆到有机底漆上,整个涂层体系提供了降低VOC的可能性,因为少使用一层。此外,减少涂层数量有潜力通过简化涂料涂覆工艺来节省时间和金钱,并且提高操作效率。

发明内容

[0012] 从第一方面来看,本发明提供了一种水性防污涂层组合物,其包含:

[0013] (a) 水性聚硅氧烷基粘合剂乳液,其中,该乳液包含平均液滴尺寸为4nm至1000nm的聚硅氧烷基粘合剂液滴;和

[0014] (b) 至少一种颜料或填料;

[0015] 其中,该涂层组合物包含相对于作为整体的组合物的总重量为至少10wt%的水。

[0016] 从另一个方面来看,本发明提供了一种用于制备上文定义的水性防污涂层组合物的方法,该方法包括以下步骤:

[0017] (i) 将至少一种颜料或填料分散在水中以产生分散体;以及随后

[0018] (ii) 将步骤(i)中产生的分散体与水性聚硅氧烷基粘合剂乳液混合以产生该涂层组合物。

[0019] 从另一个方面来看,本发明提供了一种包含至少两个层A和B的涂层体系,其中,层A和层B相邻,并且其中层A是有机底漆层,并且其中层B包括如上文定义的水性防污涂层组合物。

[0020] 从又一个方面来看,本发明提供了一种将水性防污涂层组合物涂覆到基材上的方法,包括例如通过喷涂将上文定义的水性防污涂层组合物涂覆在基材上并使该涂层组合物固化。

[0021] 从再一个方面来看,本发明提供了涂覆有上文所定义的固化的水性防污涂层组合物或上文定义的涂层体系的基材。

[0022] 定义

[0023] 如本文使用的,术语“防污组合物”或“防污涂层组合物”是指当涂覆于表面时提供海洋生物难以永久粘附的防污表面的组合物。

[0024] 如本文使用的,术语“水性组合物”是指包含水作为溶剂的组合物。通常,水形成所用溶剂的至少80%,优选100%的溶剂是水。

[0025] 如本文使用的,术语“粘合剂”或“粘合剂体系”是指组合物的成膜组分。防污组合物的聚硅氧烷基粘合剂是组合物中的主要粘合剂,即它们形成存在的粘合剂的至少50wt%,如至少70wt%、至少75wt%、至少80wt%或至少90wt%。在一个优选的实施方式中,聚硅氧烷基粘合剂形成存在的粘合剂的100wt%。如本文使用的,术语“粘合剂体系”不包括添加剂油。添加剂油在本文中不被认为是成膜组分。

[0026] 如本文使用的,术语“涂料”是指包含本文描述的防污涂层组合物和任选的可供使

用(例如用于喷涂)的溶剂的组合物。因此,防污涂层组合物本身可以是涂料,或者防污涂层组合物可以是浓缩物,向该浓缩物中添加溶剂以产生涂料。

[0027] 如本文使用的,术语“聚硅氧烷”是指包含硅氧烷的聚合物,即-Si-O-重复单元。

[0028] 如本文使用的,术语“聚硅氧烷基粘合剂”是指基于聚合物的总重量,包含至少50wt%,优选至少60wt%且更优选至少70wt%的包含基序-Si-O-的重复单元的粘合剂。基于聚合物的总重量,聚硅氧烷基粘合剂可以包含高达99.99wt%的包含基序-Si-O-的重复单元。重复单元-Si-O-可以以单一序列连接,或者可替代地可以被非硅氧烷部分间断,例如有机基部分。

[0029] 如本文使用的,术语“乳液”是指一种液体的液滴在其中它不可溶或混溶的另一种液体中的精细分散体。在本发明的上下文中,乳液可以被称为“水包油”乳液,即其中,分散相是油,且连续相是水。因此,本发明中使用的乳液也可以称为“水性乳液”,这意味着它们是其中连续相(即溶剂)是水的乳液。理想情况下,溶剂由水组成。

[0030] 如本文使用的,术语“烷基”是指饱和、直链、支链或环状基团。

[0031] 如本文使用的,术语“环烷基”是指环状烷基。

[0032] 如本文使用的,术语“亚烷基”是指二价烷基。

[0033] 如本文使用的,术语“烯基”是指不饱和、直链、支链或环状基团。

[0034] 如本文使用的,术语“芳基”是指包含至少一个芳环的基团。术语芳基包括稠环体系,其中,一个或多个芳环稠合至环烷基环。芳基的一个示例是苯基,即 C_6H_5 。

[0035] 如本文使用的,术语“取代的”是指其中基团中的一个或多个,例如多达6个,更特别地1个、2个、3个、4个、5个或6个氢原子彼此独立地被相应数量的描述的取代基取代的基团。

[0036] 如本文使用的,术语“芳基烷基”是指其中与Si的键是通过烷基部分的基团。

[0037] 如本文使用的,术语“聚醚”是指包含两个或多个被亚烷基单元间断的-O-键的化合物。

[0038] 如本文使用的,术语“聚(环氧烷)”、“聚(氧化烯)”和“聚(亚烷基二醇)”是指包含-亚烷基-O-重复单元的化合物。典型地,亚烷基是乙烯或丙烯。

[0039] 如本文使用的,术语“挥发性有机化合物(VOC)”是指沸点为250°C或更低的化合物。

[0040] 如本文使用的,“防污剂”或“杀生物剂”是指一种生物活性化合物或生物活性化合物的混合物,其防止海洋生物在表面上定居,和/或防止海洋生物生长在表面上和/或促进海洋生物从表面移走。这些术语可以互换使用。

具体实施方式

[0041] 本发明涉及一种水性防污涂层组合物,其包含水性聚硅氧烷基粘合剂乳液和至少一种填料或颜料。

[0042] 聚硅氧烷基粘合剂乳液

[0043] 聚硅氧烷基粘合剂乳液包含平均尺寸为4nm至1000nm的聚硅氧烷基粘合剂液滴。

[0044] 聚硅氧烷基粘合剂

[0045] 本发明的涂层组合物中存在的聚硅氧烷基粘合剂包含至少50wt%的聚硅氧烷部

分,优选大于60wt%的聚硅氧烷部分,并且还更优选大于70wt%的硅酮部分,如99.99wt%或更多的聚硅氧烷部分。典型范围包括聚硅氧烷基粘合剂中50-100wt%的聚硅氧烷部分、60-99.99wt%的聚硅氧烷部分或70-99.99wt%的硅氧烷部分。

[0046] 基于聚硅氧烷基粘合剂的总重量,聚硅氧烷部分被定义为包含基序-Si-O-的重复单元。聚硅氧烷部分的重量百分比(wt%)可以基于聚硅氧烷合成中起始材料的化学计量重量比来确定。替代地,聚硅氧烷含量可以使用诸如IR或NMR的分析技术来确定。

[0047] 通常,聚硅氧烷部分的重量百分比(wt%)基于聚硅氧烷合成中反应性起始材料的摩尔比来计算。如果反应混合物中存在摩尔过量的单体,则不计算这种摩尔过量。仅计算基于反应的化学计量能够反应的那些单体。

[0048] 关于可商购聚硅氧烷基粘合剂中聚硅氧烷部分的重量百分比(wt%)的信息可容易地从供应商处获得。

[0049] 应当理解,聚硅氧烷基粘合剂可以由硅氧烷单元的单一重复序列组成,或者由非硅氧烷部分(例如有机部分)间断。优选的是,聚硅氧烷基粘合剂仅包含Si-O重复单元。

[0050] 有机部分可以包括,例如亚烷基、亚芳基、聚(环氧烷)、酰胺、硫醚或其组合,优选地有机部分可以包含例如,亚烷基、亚芳基、聚(环氧烷)、酰胺或其组合。

[0051] 可固化意指聚硅氧烷基粘合剂包括使交联反应能够在聚硅氧烷基粘合剂分子之间或通过交联剂发生的官能团。

[0052] 聚硅氧烷基粘合剂优选为具有末端和/或侧固化反应性官能团的有机聚硅氧烷。优选每个分子最少有两个固化反应性官能团。固化反应性官能团的示例为硅烷醇、烷氧基、乙酰氧基、烯氧基、酮肟醇、胺氧基、胺、环氧基、乙烯基和/或异氰酸酯。优选的聚硅氧烷基粘合剂包含选自硅烷醇、烷氧基或乙酰氧基的固化反应性官能团。固化反应通常是缩合固化反应。聚硅氧烷基粘合剂任选地包含多于一种类型的固化反应性基团,并且可以例如通过缩合固化和胺/环氧树脂固化来固化。

[0053] 聚硅氧烷基粘合剂可以是直链或支链聚硅氧烷基粘合剂。支链意指聚硅氧烷链是支链的。支链聚硅氧烷基粘合剂还可以包括笼状聚硅氧烷结构,也称为聚硅氧烷树脂。

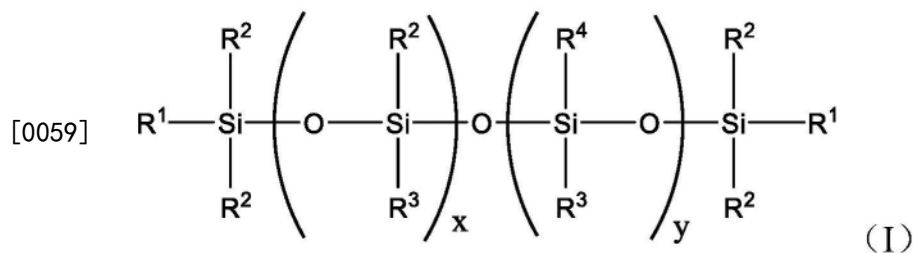
[0054] 在一个优选实施方式中,聚硅氧烷基粘合剂是线性的。

[0055] 聚硅氧烷基粘合剂可以通过亲水基团改性以促进粘合剂在水中乳化的过程。合适的亲水基团的示例可以是醚(例如,聚氧化烯基团,如聚乙二醇和聚丙二醇)、醇(例如,聚(丙三醇))、酰胺(例如,吡咯烷酮、聚乙烯吡咯烷酮、(甲基)丙烯酸酰胺)、酸(例如,羧酸、聚(甲基)丙烯酸)、胺和聚胺(例如,聚乙烯胺、包含胺基团的(甲基)丙烯酸聚合物)。

[0056] 在一个优选的实施方式中,聚硅氧烷基粘合剂已被胺、聚胺或聚醚基团改性。

[0057] 优选地,聚硅氧烷基粘合剂不被改性。

[0058] 存在于本发明的防污涂层组合物中的优选的聚硅氧烷基粘合剂由下式(I)表示:



[0060] 其中

[0061] 每个 R^1 独立地选自羟基、 C_{1-6} -烷氧基、 C_{1-6} -羟基、含 C_{1-6} -环氧基的基团、 C_{1-6} 胺基、 C_{1-10} 烷基、 C_{6-10} 芳基、 C_{7-10} 烷基芳基或 $O-Si(R^5)_{3-z}(R^6)_z$

[0062] 每个 R^2 独立地选自 C_{1-10} 烷基、 C_{6-10} 芳基、 C_{7-10} 烷基芳基或被聚(环氧烷)取代的 C_{1-6} 烷基和/或如针对 R^1 描述的基团；

[0063] 每个 R^3 和 R^4 独立地选自 C_{1-10} 烷基、 C_{6-10} 芳基、 C_{7-10} 烷基芳基或被聚(环氧烷)取代的 C_{1-6} 烷基；

[0064] 每个 R^5 独立地为可水解基团,如 C_{1-6} 烷氧基、乙酰氧基、烯氧基或酮氧基；

[0065] 每个 R^6 独立地选自 C_{1-6} 烷基；

[0066] z 为0或1-2的整数；

[0067] x 为至少2的整数；

[0068] y 为至少2的整数。

[0069] 优选地, R^1 选自羟基和 $O-Si(R^5)_{3-z}(R^6)_z$,其中, R^5 为 C_1-C_6 烷氧基, R^6 为 C_{1-6} 烷基,且 z 为0或1-2的整数。更优选地, R^1 选自羟基和 $O-Si(R^5)_{3-z}(R^6)_z$,其中, R^5 为 C_1-C_3 烷氧基, R^6 为 C_{1-3} 烷基,且 z 为0或1-2的整数。

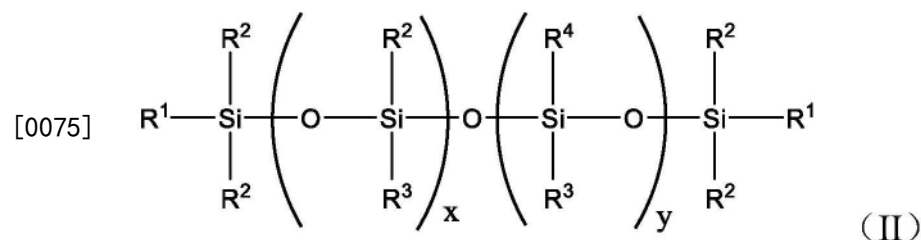
[0070] 优选地, R^2 为 C_{1-10} 烷基、 C_{6-10} 芳基、 C_{7-10} 烷基芳基或 $O-Si(R^5)_{3-z}(R^6)_z$ 。更优选地, R^2 为 C_{1-4} 烷基,还更优选为 C_{1-2} 烷基,又更优选为甲基。优选地,每个 R^2 是相同的。

[0071] 优选地, R^3 为 C_{1-10} 烷基。更优选地, R^3 为 C_{1-4} 烷基,还更优选为 C_{1-2} 烷基,又更优选为甲基。优选地,每个 R^3 是相同的。

[0072] 优选地, R^4 为 C_{1-10} 烷基。更优选地, R^4 为 C_{1-4} 烷基,还更优选为 C_{1-2} 烷基,又更优选为甲基。优选地,每个 R^4 是相同的。

[0073] 还更优选地, R^1 为羟基,且 R^2 、 R^3 和 R^4 各自为甲基。

[0074] 存在于本发明的防污涂层组合物中的另一优选的聚硅氧烷基粘合剂由下式(II)表示:



[0076] 其中

[0077] 每个 R^1 独立地选自羟基、 C_{1-6} -烷氧基或 $O-Si(R^5)_{3-z}(R^6)_z$

[0078] 每个 R^2 至 R^4 为甲基；

[0079] 每个 R^5 独立地为可水解基团,如 C_{1-6} 烷氧基、乙酰氧基、烯氧基或酮氧基；

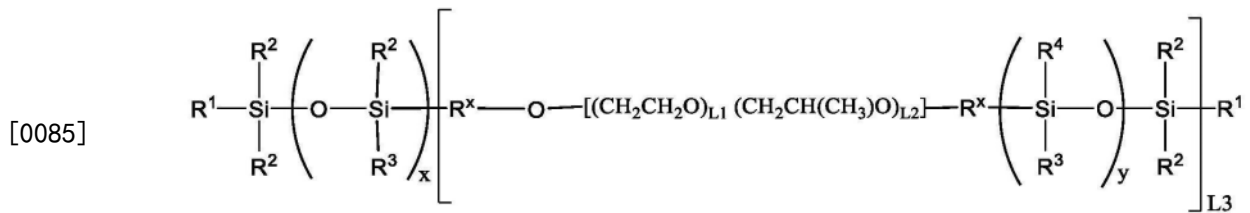
[0080] 每个 R^6 独立地选自 C_{1-6} 烷基；

[0081] z 为0或1-2的整数；

[0082] x 为至少2的整数；

[0083] y 为至少2的整数。

[0084] 存在于本发明的防污涂层组合物中的另一优选的聚硅氧烷基粘合剂由下式(III)表示:



(III)

[0086] 其中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 x 和 y 如针对(I)所定义, R^x 为 C_{2-3} 烷基, 每个 $\text{L}1$ 为0-50, 每个 $\text{L}2$ 为0-50, 条件是 $\text{L}1+\text{L}2$ 为2-50, 优选为4-40, 更优选为4-20, 最优选为4-10, 且 $\text{L}3$ 为1-200, 优选为2-100, 最优选为5-50。聚硅氧烷部分必须形成最少50wt%的分子。

[0087] 优选地, 本发明的聚硅氧烷基粘合剂由式(I)表示。最优选地, 聚硅氧烷基粘合剂为聚二甲基硅氧烷。

[0088] 本领域技术人员将意识到, 聚硅氧烷基粘合剂可以含有少量杂质, 如环状硅氧烷, 这些杂质是聚硅氧烷合成的残留物。从健康、安全和环境方面来看, 优选限制涂层中存在的环状聚硅氧烷的量。在一个优选的实施方式中, 聚硅氧烷基粘合剂含有少于5%的环状聚硅氧烷, 优选少于2%, 更优选少于1%。在一个特别优选的实施方式中, 聚硅氧烷基粘合剂不含环状聚硅氧烷。

[0089] 聚硅氧烷基粘合剂的重均分子量优选为400-150 000g/mol, 更优选为1000-140 000g/mol, 进一步优选为5000-130 000g/mol, 尤其为10 000-120 000g/mol。

[0090] 聚硅氧烷基粘合剂的数均 M_w 优选为400-100 000g/mol, 更优选为1000-80, 000g/mol, 还更优选为2000-70 000g/mol, 尤其为5000-60 000g/mol。

[0091] 替代地, 聚硅氧烷基粘合剂的粘度优选为100-50 000mPas, 优选为200-40000mPas, 尤其为400-30 000mPas。

[0092] 应当理解, 聚硅氧烷基粘合剂液滴形成乳液的分散相。

[0093] 当在室温下通过动态光散射测量时, 聚硅氧烷基粘合剂以平均尺寸为4-1000nm、优选为25-400nm、更优选为50-350nm、如100-300nm的液滴形式存在于乳液中。本上下文中提到的“平均尺寸”是Z平均尺寸, 它将被理解为强度加权平均尺寸。

[0094] 涂层组合物中聚硅氧烷基粘合剂的量优选为涂层组合物总重量的10-90wt%, 更优选为15-70wt%, 进一步优选为20-60wt%。

[0095] 涂层组合物中聚硅氧烷基粘合剂的量优选为涂层组合物总干重的15-95wt%, 更优选为20-90wt%, 进一步优选为30-80wt%。

[0096] 乳液

[0097] 除了聚硅氧烷基粘合剂液滴之外, 乳液还包括水性溶剂(即, 连续相)。应当理解, 水性溶剂是包括水(优选由水组成)的溶剂。

[0098] 因此, 在一个特别优选的实施方式中, 乳液由聚硅氧烷基粘合剂液滴和水组成。

[0099] 相对于作为整体的乳液的总重量, 聚硅氧烷基粘合剂液滴理想地形成30-90wt%的乳液。相对于作为整体的乳液的总重量, 典型的重量百分比(wt%)范围可为35-80wt%, 如40-70wt%。

[0100] 相对于作为整体的乳液的总重量, 溶剂(优选为水)形成乳液的10-70wt%。相对于作为整体的乳液的总重量, 典型的重量百分比(wt%)范围可为20-65wt%, 如30-60wt%。

- [0101] 乳液可以通过本领域中任何合适的已知方法制备。
- [0102] 乳液可以包括乳化剂。乳化剂可以是非离子的、阴离子的、阳离子的或两性的。
- [0103] 非离子乳化剂的示例为烷基苯氧基醚、聚亚烷基二醇、聚氧化烯脱水山梨醇单油酸酯、聚乙烯醇、聚乙烯酯、聚醚硅氧烷和脱水山梨醇硬脂酸酯。优选的非离子乳化剂为聚亚烷基二醇,如聚氧乙烯-聚氧丙烯共聚物。
- [0104] 阴离子乳化剂的示例为烷基-、芳基-、烷芳基-硫酸盐、磺酸盐、磷酸盐、磺基琥珀酸盐、磺基琥珀酰胺酸盐、磺基乙酸盐和氨基酸衍生物。
- [0105] 特别优选的阴离子乳化剂为烷基苯磺酸盐、烷基醚硫酸盐、聚氧乙烯烷基醚硫酸盐、聚氧乙烯烷基苯基醚硫酸盐、烷基萘磺酸盐、不饱和脂族磺酸盐和羟基化脂族磺酸盐。此处提及的烷基可以例举中级和高级烷基,如癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、鲸蜡基、硬脂酰基等。不饱和脂族基团可以例举油烯基、壬烯基和辛炔基。抗衡离子可以例举为钠离子、钾离子、锂离子和铵离子,其中,钠离子通常被使用。
- [0106] 阳离子乳化剂可以例举季铵盐型表面活性剂,如烷基三甲基铵盐,例如十八烷基三甲基氯化铵和十六烷基三甲基氯化铵,以及二烷基二甲基铵盐,例如双十八烷基二甲基氯化铵、双十六烷基二甲基氯化铵和双癸基二甲基氯化铵。
- [0107] 两性表面活性剂可以例举烷基甜菜碱和烷基咪唑啉。
- [0108] 乳液还可以包含交联剂、固化催化剂、消泡剂、防腐剂、pH调节剂和缓冲剂。
- [0109] 合适的可商购乳液的示例包括来自Momentive的Coatosil DRI、来自Dow的Dowsil 8005和Dowsil 8016以及来自Wacker的Powersil 577Plus。
- [0110] 相对于作为整体的组合物的总重量,乳液优选形成50-90wt%的防污涂层组合物。相对于作为整体的组合物的总重量,典型的重量百分比(wt%)范围可为55-85wt%,如60-80wt%。
- [0111] 交联剂和/或固化剂
- [0112] 本发明的聚硅氧烷基粘合剂是可固化的,并且含有固化反应性官能团,如硅烷醇、烷氧基硅烷、酮肟、甲醇、胺、环氧基和/或烷氧基。
- [0113] 优选地,聚硅氧烷基粘合剂含有至少两个固化反应性官能团。任选地,聚硅氧烷基粘合剂包含多于一种类型的固化反应性官能团。优选地,聚硅氧烷基粘合剂包含单一类型的固化反应性官能团。根据聚硅氧烷基粘合剂中存在的固化反应性官能团来选择合适的交联剂和/或固化剂。
- [0114] 在优选的聚硅氧烷基粘合剂中,固化反应性官能团是硅烷醇或烷氧基硅烷。在还更进一步优选的聚硅氧烷基粘合剂中,固化反应性官能团是硅烷醇。
- [0115] 可能需要添加交联剂以获得所需的交联密度。交联剂可以单独添加到涂层组合物中,或者交联剂可以是聚硅氧烷基粘合剂乳液的一部分。优选地,交联剂是聚硅氧烷基粘合剂乳液的一部分。
- [0116] 如果固化反应性官能团是硅烷醇,则优选的交联剂是由下面所示的通式表示的有机硅化合物、其部分水解缩合产物或两者的混合物:
- [0117] R_d-Si-K_{4-d}
- [0118] 其中,
- [0119] 每个R独立地选自1至6个碳原子的单价烃基、被聚(环氧烷)取代的C₁₋₆烷基或结构

为 $(O-(CR^D)_2)_{r1}$ 、 $(O-(CR^D)_2)_{s1}$ 、 $(Si(R^{PP})_2-O)_t$ 、 $(Si(R^{PP})_3)$ 的聚硅氧烷；其中， r' 、 $r1'$ 、 s' 和 $s1'$ 为 0-10 的整数，每个 R^D 独立地选自 H 或 C_{1-4} 烷基，每个 R^{PP} 独立地选自 C_{1-10} 烷基、 C_{6-10} 芳基、 C_{7-10} 烷基芳基，并且 t' 为 1-50 的整数；

[0120] 每个 K 独立地选自可水解基团，如烷氧基；并且 d 为 0、1 或 2，更优选为 0 或 1。

[0121] 这种类型的优选交联剂包括四乙氧基硅烷、乙烯基三(甲基乙基胍基)硅烷、甲基三(甲基乙基胍基)硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷和乙烯基三异丙氧基硅烷及其水解缩合产物。

[0122] 如果固化反应性官能团是二烷氧基或三烷氧基，则通常不需要单独的交联剂。

[0123] 交联剂优选以涂层组合物总干重的 0-10wt%，优选为 2.0-8.0wt% 的量存在。合适的交联剂可商购，如来自 Wacker 的硅酸盐 TES-40WN 和来自 Evonik 的 Dynasylan A。

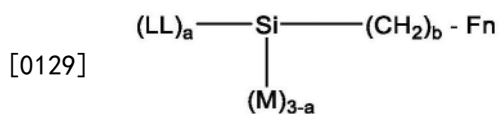
[0124] 如果固化反应性官能团是甲醇，则优选的固化剂是单体异氰酸酯、聚合异氰酸酯和异氰酸酯预聚物。优选的是多异氰酸酯而不是单体异氰酸酯，因为其毒性较低。多异氰酸酯可以例如基于二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI)、甲苯二异氰酸酯 (TDI)、六亚甲基二异氰酸酯 (HDI) 和异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 化学。例如，它们由 Covestro 以商品名 Desmodur 提供，由 Vencorex 以商品名 Tolonate 提供。多异氰酸酯的示例是由 Covestro 提供的 Desmodur N3300、Desmodur 3390BA/SN、Desmodur N3400、Desmodur N3600 Desmodur N75、Desmodur XP2580、Desmodur Z4470、Desmodur XP2565 和 Desmodur VL。

[0125] 可以制备具有不同 NCO 官能度的多异氰酸酯。NCO-官能度是每个多异氰酸酯分子或异氰酸酯预聚物分子的 NCO 基团的量。可以使用具有不同 NCO 官能度的多异氰酸酯固化剂。

[0126] 固化剂优选以相对于羟基的量为 0.8-2.5 当量 (equiv) NCO 基团的量存在，优选为 0.9-2.0 当量，更优选为 0.95-1.7 当量，甚至更优选为 1-1.5 当量。

[0127] 如果固化反应性官能团是胺、环氧树脂或异氰酸酯，则固化剂优选为胺、硫或环氧官能团。

[0128] 固化剂也可以是双重固化剂，其包含例如胺/硫/环氧树脂/异氰酸酯和烷氧基硅烷。优选的双重固化剂由以下通式表示：



[0130] 其中

[0131] LL 独立地选自 1 至 6 个碳原子的未取代的或取代的单价烃基；

[0132] 每个 M 独立地选自可水解基团，如烷氧基；

[0133] a 为 0、1 或 2，优选为 0 或 1；

[0134] b 为 1 至 6 的整数；且

[0135] Fn 为胺、环氧基、缩水甘油醚、异氰酸酯基或硫基团。

[0136] 这种双重固化剂的优选示例包括 3-异氰酸基丙基三甲氧基硅烷、3-异氰酸基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、(3-缩水甘油醚氧丙基)三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷。一种特别优选的固化剂是 3-氨基丙基三乙氧基硅烷，如来自 Evonik 的 Dynasylan AMEO。

[0137] 这种类型的双重固化剂可以用作单独的固化剂或用于封端聚硅氧烷基粘合剂,使得聚硅氧烷基粘合剂的端基在固化反应之前被改性。

[0138] 催化剂组分

[0139] 为了帮助固化过程,本发明的涂层组合物可以包括催化剂组分。催化剂可以是有机或无机的或有机金属催化剂。催化剂组分可以是聚硅氧烷基粘合剂乳液的一部分,或者可以单独添加到涂层组合物中。优选地,如果存在固化催化剂,则固化催化剂是聚硅氧烷基粘合剂乳液的一部分。

[0140] 金属催化剂

[0141] 在一个实施方式中,本发明的涂层组合物包括金属催化剂。可使用的催化剂的代表性示例包括含Sn、Zn、Li、K、Bi、Fe、Ce或Zr的催化剂,例如其盐和有机金属络合物。盐优选为长链羧酸的盐和/或螯合物或有机金属盐。

[0142] 金属催化剂优选为锡(IV)、铋(III)、亚铁(II)、铁(III)、锌(II)、锆(IV),铈(III)、钾或锂化合物。特别优选的是锡(IV)、铋(III)、锌(II)和锂。

[0143] 阴离子有机自由基的示例包括甲醇盐、乙醇盐、正丙醇盐、异丙醇盐、正丁醇盐、异丁醇盐、仲丁醇盐、叔丁醇盐、三乙醇胺化产物和2-乙基己基氧化物自由基;羧酸根自由基如乙酸盐、甲酸盐、正辛酸盐、2-乙基己酸盐、2,4,4-三甲基戊酸盐、2,2,4-三甲基戊酸盐、6-甲基庚酸盐、油酸盐、蓖麻酸盐、棕榈酸盐、己酸盐、十六烷酸盐、2-乙基己酸盐、苯甲酸盐、1,4-二苯甲酸盐、硬脂酸盐、丙烯酸盐、月桂酸盐、甲基丙烯酸盐、2-羧基乙基丙烯酸盐、草酸盐、10-十一碳烯酸盐、十二烷酸盐、柠檬酸盐、3-氧代戊酸盐、3-氧代丁酸盐、新癸酸盐自由基;酰胺自由基如二甲基酰胺、二乙基酰胺、乙基甲基酰胺、和二丙基酰胺自由基;乳酸盐自由基;三烷基甲硅烷氧基自由基,更特别是三甲基甲硅烷氧基和三乙基甲硅烷氧基自由基,以及碳酸根自由基($O-CO-OR'$)和氨基甲酸根自由基($O-CO-NR'2$),其中, R' 可以相同或不同,并且是单价或二价,任选取代的烃自由基,此外可以是氢、三甲氧基甲硅烷基丙基,三乙氧基甲硅烷基丙基、二甲氧基甲基甲硅烷基丙基、二乙氧基甲基甲硅烷基丙基、N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-2-氨基乙基、N-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-2-氨基乙基、N-[3-(二甲氧基甲基甲硅烷基)丙基]-2-氨基乙基或N-[3-(二乙氧基甲基甲硅烷基)丙基]-2-氨基乙基自由基。

[0144] 金属化合物的示例为二乙酸二丁基锡、二月桂酸二辛基锡、二月桂酸二丁基锡、二丁基锡氧化物、2-乙基己酸铋(III)、新癸酸铋(III)、乙酸铋(III)、辛酸铋(III)、乙酸亚铁(II)、叔丁醇铁(III)、柠檬酸铁(III)、乳酸亚铁(II)、草酸亚铁(II)、草酸铁(III)、2-乙基己酸铁(III)、乙酸锌(II)、甲酸盐(II)、苯甲酸盐(II)、2-乙基己酸盐(II)、新癸酸铈(III)、正辛酸锌(II)、硬脂酸锌(II)、锌(II)乙醇盐、丙烯酸盐(II)、甲基丙烯酸盐(II)、环烷酸锌(II)、草酸锌(II)、10-十一碳烯酸锌(II)、3-氧代戊酸锌(II)、3-氧代丁酸锌(II)、乙酸锆(IV)、2-乙基己酸锆(IV)、乳酸锆(IV)、正丁醇锆(IV)、叔丁醇锆(IV)、异丙醇锆(IV)、正丙醇锆(IV)、2-羧乙基丙烯酸盐(IV)、四(二乙基酰胺)锆(IV)、四(乙基甲基酰胺)锆(IV)、双(二乙基柠檬酸)-二正丙醇锆(IV)。

[0145] 金属螯合物化合物的示例为2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮酸铋(III)、乙酰基丙酮酸铋(III)、乙酰基丙酮酸铁(II)、乙酰基丙酮酸铁(III)、2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮酸铁(III)、2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮酸铁(II)、六氟乙酰基丙酮酸锌(II)、1,3-二苯基-

1,3-丙二酮酸锌(II)、1-苯基-5-甲基-1,3-己二酮酸锌(II)、1,3-环己二酮酸锌(II)、2-乙酰基环己酮酸锌(II)、2-乙酰基-1,3-环己二酮酸锌(II)、乙基水杨酸锌(II)、二乙基丙二酸锌(II)、乙基乙酰乙酸锌(II)、苄基水杨酸锌(II)、乙酰基丙酮酸锌(II)、和2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮酸锌(II)、乙酰基丙酮酸锡(II)、乙酰基丙酮酸锆(IV)、2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮酸锆(IV)、三氟乙酰基丙酮酸锆(IV)、和六氟乙酰基丙酮酸锆(IV)。

[0146] 合适的锡催化剂的示例为二月桂酸二丁基锡、二辛酸二丁基锡、二乙酸二丁基锡和二月桂酸二辛基锡。可商购的锡催化剂的示例包括来自BNT Chemicals的BNT-CAT 400和BNT-CAT 500、来自PMC Organometallics的FASCAT 4202和来自DOW的Metatin Katalysator 702。

[0147] 合适的锂催化剂的示例为2-乙基己酸锂和新癸酸锂。可商购的锂催化剂的示例包括由Borchers制造的Borchers Deca Lithium 2。

[0148] 合适的钾催化剂的示例为2-乙基己酸钾和新癸酸钾。可商购的钾催化剂的示例包括由Borchers公司生产的15% PotassiumHex-Cem®EU和来自TIB Chemicals公司的TIB KAT K30。

[0149] 合适的锌催化剂的示例为2-乙基己酸锌、环烷酸锌和硬脂酸锌。可商购的锌催化剂的示例包括来自King Industries的K-KAT XK-672和K-KAT670以及来自Borchers的Borchi Kat 22。

[0150] 合适的铋催化剂的示例为有机铋化合物,如2-乙基己酸铋、辛酸铋和新癸酸铋。商业有机铋催化剂的示例为来自Borchers的Borchi Kat 24和Borchi Kat 315。来自King Industries的K-KAT XK-651、来自Reaxis的Reaxis C739E50和来自TIB Chemicals的TIB KAT 716。

[0151] 合适的铈催化剂的示例为新癸酸铈(III)。

[0152] 其他合适的催化剂为铁催化剂如硬脂酸铁和2-乙基己酸铁,以及锆催化剂如环烷酸锆、锆酸四丁酯、锆酸四基(2-乙基己基)酯、锆酸三乙醇胺、锆酸四(异丙烯氧基)酯、四丁酮酸锆、四丙酮酸锆和四异丙酮酸锆。另外合适的催化剂为锆酸酯。

[0153] 在一个优选的实施方式中,金属催化剂为锡、锌和/或铈催化剂。

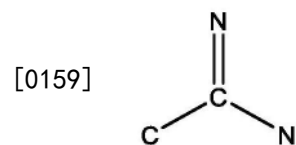
[0154] 在一个优选的实施方式中,催化剂为不含锡的。

[0155] 优选地,基于涂层组合物的总干重,金属催化剂以0.05-5.0wt%,更优选为0.1-2.0wt%的量存在于本发明的涂层组合物中。

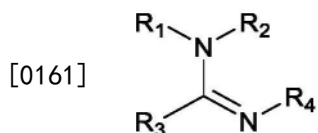
[0156] 有机催化剂

[0157] 催化剂也可以是有机的,如低分子量脒或低分子量胺化合物如氨基硅烷。术语“低分子量”意指其分子量小于1000g/mol,如50-500g/mol,优选为100-400g/mol。

[0158] 合适的脒是包含以下基序的化合物:



[0160] 优选地,脒由以下通式表示:



[0162] 其中, R_1 、 R_2 、 R_4 各自独立地选自氢、单价有机基团、单价杂有机基团及其组合;

[0163] R_3 为单价有机基团、单价杂有机基团及其组合;

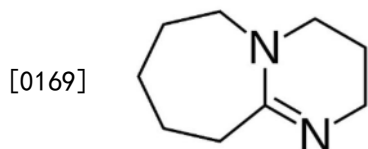
[0164] 和/或其中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 中的任意两个或多个可以任选地结合在一起以形成环结构。

[0165] R_1 、 R_2 和 R_4 优选为氢或C1-6烷基或苯基。

[0166] R_3 为C₁₋₆烷基或苯基。

[0167] 还更优选地, R_2+R_4 一起形成环和/或 R_1+R_3 一起形成环。这样的环优选为脂肪族5-7元环。

[0168] 优选的选择包括环状脒, 优选为双环脒如1,8-二氮杂二环-5.4.0-7-十一碳烯(DBU)。DBU的化学结构如下所示:



[0170] 催化剂也可以是低分子量有机胺化合物, 如三乙胺、环胺、四甲基乙二胺、1,4-亚乙基哌嗪和五甲基二亚乙基三胺。

[0171] 然而, 优选的胺为氨基硅烷如氨基烷基三烷氧基硅烷如3-氨基丙基三乙氧基硅烷或3-氨基丙基三甲氧基硅烷, 或双(烷基三烷氧基甲硅烷基)胺优选包括双(3-丙基三甲氧基甲硅烷基)胺或双(3-丙基三乙氧基甲硅烷基)胺。另一种选择为N,N-二丁基氨基甲基三乙氧基硅烷。

[0172] 合适的氨基硅烷为通式(IV)或(V)

[0173] (IV) $Y-R_{(4-z)}SiX_z$

[0174] 其中, z 为1至3的整数,

[0175] (V) $Y-R_{(3-y)}R^1SiX_y$

[0176] 其中, y 为1至2的整数,

[0177] 每个R为具有1-12个C原子的烃基, 任选地含有醚或氨基接头,

[0178] R^1 为具有1至12个C原子的烃基;

[0179] 每个X独立地表示烷氧基。

[0180] Y为与R结合的氨基。

[0181] Y基团可以结合到链R的任何部分。

[0182] 氨基优选为N-二-C1-6-烷基或 NH_2 。

[0183] 尤其优选的是, 如果X为C1-6烷氧基, 尤其是甲氧基或乙氧基。如果存在两个或三个烷氧基, 也是尤其优选的。因此, z 理想地为2或3, 尤其为3。

[0184] 下标 y 优选为2。

[0185] R^1 优选为C1-4烷基, 如甲基。

[0186] R为具有多达12个碳原子的烃基。烃基是指仅包含C和H原子的基团。它可以包含亚

烷基链或亚烷基链与环如苯基或环己基环的组合。术语“任选含有醚或氨基接头”意味着碳链可以被链中的-O-或-NH-基团间断。

[0187] R优选为具有2至8个C原子的未取代(显然不是Y)、无支链的烷基链。

[0188] 因此,优选的硅烷通式具有结构(VI)

[0189] (VI) $Y'-R'(4-z)SiX'_z$

[0190] 其中, z' 为2至3的整数,

[0191] R' 为任选含有醚或氨基接头的具有2至8个C原子的未取代的无支链烷基链,

[0192] Y' 为与 R' 基团结合的氨基官能团,并且

[0193] X' 表示烷氧基。

[0194] 这种硅烷的示例的许多代表为由Degussa在Rheinfelden制造并以Dynasytan (R) D的品牌名称销售的产品,由Momentive制造的Silquest (R) 硅烷和由Wacker制造的GENOSIL (R) 硅氧烷。

[0195] 优选的氨基硅烷包括氨基丙基三甲氧基硅烷(Dynasytan AMMO; Silquest A-1110)、氨基丙基三乙氧基硅烷(Dynasytan AMEO)或N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷(Dynasytan DAMO、Silquest A-1120)、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、三氨基-官能三甲氧基硅烷(Silquest A-1130)、双(γ -三甲氧基甲硅烷基丙基)胺(Silquest A-1170)、N-乙基- γ -氨基异丁基三甲氧基硅烷(Silquest A-Link 15)、N-苯基- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷(Silquest Y-9669)、4-氨基-3,3-二甲基丁基三甲氧基硅烷(Silquest Y-11637)、(N-环己基氨基甲基)三乙氧基硅烷(Genosil XL 926)、(N-苯基氨基甲基)三甲氧基硅烷(Genosil XL 973)及其混合物。

[0196] 其他感兴趣的特定硅烷包括3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(氨基乙基)-氨基丙基三甲氧基硅烷 $H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 、3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-(2-氨基乙基氨基)丙基甲基二甲氧基硅烷($H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2SiCH_3(OCH_3)_2$)。

[0197] 应当理解,如果粘合剂包括硅酮反应性基团如Si-OH基团、Si-OR(烷氧基)基团等,则由于硅烷基团能够与聚硅氧烷基粘合剂反应,氨基硅烷可以同时起催化剂和交联剂的作用。

[0198] 存在于涂层组合物中的有机催化剂的量可以为涂层组合物(干重)的0.05-5.0wt%,优选为0.1-4.0wt%,如0.1-2.0wt%,更优选为0.1-1.0wt%。

[0199] 添加剂油

[0200] 本发明的涂层组合物可以包含添加剂油。这些添加剂油不包含任何固化反应性基团,因此添加剂油在固化反应中旨在是非反应性的。根据粘合剂体系的固化机理,添加剂油上的官能团应选择为使它们在聚硅氧烷基粘合剂的固化反应中不发生反应。添加剂油旨在是在涂层膜中是游离的,从而它们可以迁移到涂层膜的表面并改善涂层膜的防污性能。

[0201] 合适的添加剂油的示例为亲水改性的聚硅氧烷油和疏水改性的聚硅氧烷油。也可以使用其他添加剂油如石油油、聚烯烃油、聚芳族油、氟树脂如聚四氟乙烯或含流体氟化烷基或烷氧基的聚合物、或如W02013024106A1中公开的羊毛脂和羊毛脂衍生物以及其他甾醇(多种)和/或甾醇衍生物(多种)、或如W02016004961A1中公开的聚(氧化烯)改性醇如聚(氧化烯)改性的甾醇、或其组合。

[0202] 任选存在于本发明的涂层组合物中的另一种添加剂油是如W02014131695中描述的氟化两亲性聚合物/低聚物。

[0203] 合适的添加剂油也可以基于具有聚硅氧烷侧链和聚醚或含氮亲水基团的甲基丙烯酸酯共聚物,如W02019101912 A1和W02019101920 A1中描述的。

[0204] 优选地,添加剂油是亲水改性的聚硅氧烷油和/或疏水改性的聚硅氧烷油。亲水改性的聚硅氧烷油和疏水改性的聚硅氧烷油可以组合使用。合适的亲水改性的聚硅氧烷油和疏水改性的聚硅氧烷油在下面更详细地描述。

[0205] 亲水改性的聚硅氧烷油

[0206] 本发明的涂层组合物可以另外包含亲水改性的聚硅氧烷。应当理解,该组分不同于上述的聚硅氧烷基粘合剂。

[0207] 应当理解,亲水改性的聚硅氧烷不包含可在相关固化温度(0-40°C)下与粘合剂反应的固化反应性基团,如Si-OH基团、Si-OR(烷氧基)基团等,因此亲水改性的聚硅氧烷在固化反应中旨在是非反应性的,特别是对于粘合剂组分而言。通常,该组分不被视为粘合剂体系的一部分。亲水改性的聚硅氧烷上的官能团应选择为使得根据固化机理,它们在固化反应中不发生反应。

[0208] 优选地,亲水改性的聚硅氧烷不包含可在相关固化温度(0-40°C)下与粘合剂反应的硅酮反应性基团,如Si-OH基团、Si-OR(烷氧基)基团等。

[0209] 亲水改性的聚硅氧烷由于在同一分子中同时含有亲水性和亲脂性基团,因此被广泛用作表面活性剂和乳化剂。根据本发明的亲水改性的聚硅氧烷是用亲水基团改性的聚硅氧烷,以使其与具有相同数量的聚硅氧烷单元的相应的未取代的聚硅氧烷相比更具亲水性。本领域技术人员将理解,“亲水性”是指对水具有亲和力的物质或基团。亲水性可以通过用亲水基团如醚(例如,聚氧化烯基团,如聚乙二醇和聚丙二醇)、醇(例如,聚(丙三醇))、酰胺(例如,吡咯烷酮、聚乙烯吡咯烷酮、(甲基)丙烯酸酰胺)、酸(例如,羧酸、聚(甲基)丙烯酸)、胺(例如,聚乙烯胺、包含胺基团的(甲基)丙烯酸聚合物)改性而获得。通常,亲水改性的聚硅氧烷是油。

[0210] 在一个优选的实施方式中,亲水性基团是非离子的。

[0211] 本文中的“非离子”意指亲水改性的聚硅氧烷不含任何盐部分;特别地,它通常不包含任何金属阳离子。

[0212] 非离子亲水改性的聚硅氧烷的亲水性可以根据HLB(亲水-亲脂平衡)参数来确定。如果本发明的亲水改性的聚硅氧烷是非离子的,则HLB(亲水-亲脂平衡)在1-12,优选为1.0-10,更优选为1.0-8.0,最优选为2.0-7.0的范围内。在一个特定的实施方式中,非离子亲水改性的聚硅氧烷的HLB在3.0-6.0的范围内。

[0213] HLB通常根据Griffin模型使用方程“wt%亲水基团”/5来确定(参考文献:Griffin,W.C.Calculation of HLB values of non-ionic surfactants, J.Soc.Cosmet.Chem.1954,5,249-256)。HLB参数是非离子表面活性剂的公认参数,并且可容易地从可商购的亲水改性的聚硅氧烷供应商处获得。表面活性剂HLB值越高,其亲水性就越强。亲水基团的wt%是指亲水改性的聚硅氧烷中亲水基团的wt%。

[0214] 亲水改性的聚硅氧烷的一个功能是促进任何杀生物剂的溶解和运输到涂层膜的表面。此外,众所周知,在涂层-水界面处形成水合层对于防污垢性能是重要的。

[0215] 如果亲水改性的聚硅氧烷的亲水性过高,例如由于分子中的大量亲水基团,这可能由于过高的浸出速率而导致杀生物剂(多种)和亲水改性的聚硅氧烷的早期耗尽。高亲水性也将导致与聚硅氧烷基粘合剂基质的相容性差,尤其是如果使用高油量(大于10wt. %),则导致膜均匀性差和粘附性差。

[0216] 控制杀生物剂和亲水改性的聚硅氧烷的浸出速率的方法包括亲水改性的聚硅氧烷的分子量、亲水性和与粘合剂的混溶性。极低分子量的亲水改性的聚硅氧烷倾向于允许高浸出速率,而过高的分子量可能不允许杀生物剂和亲水改性的聚硅氧烷的浸出达到所需速率。

[0217] 因此,在优选的实施方式中,亲水改性的聚硅氧烷的数均分子量(Mn)在500-18,000g/mol的范围内,如在1000-16,000g/mol的范围内,特别是在2000-15,050g/mol或4000-15,050g/mol的范围内。亲水改性的聚硅氧烷的其他合适的Mn范围包括500-15,000g/mol、1,000-13,000g/mol或3,000-10,000g/mol。本文所指的数均分子量(Mn)值对应于实验获得的值(例如通过GPC),相对于聚苯乙烯标准物测量的。下面的实验部分给出了该方法。

[0218] 在优选的实施方式中,亲水改性的聚硅氧烷的重均分子量(Mw)为1,000-50,000g/mol,优选在2,000-45,000g/mol、3,000-42,000g/mol、4,000-40,000g/mol或5,000-40,000g/mol的范围内。进一步合适的范围包括5,000-30,000g/mol,例如5,000-25,000g/mol或10,000-20,000g/mol。本文所指的重均分子量(Mw)值对应于实验获得的值(例如通过GPC),相对于聚苯乙烯标准物测量的。

[0219] 如果亲水改性的聚硅氧烷的粘度在20-4,000mPa·s的范围内,例如在30-3,000mPa·s的范围内,特别是在50-2,500mPa·s的范围内,也是优选的。

[0220] 特别感兴趣的是那些亲水改性的聚硅氧烷,其中,亲水部分的相对重量为亲水改性的聚硅氧烷的总重量的5%或更多(例如5-60%),如6%或更多(例如6-50%),特别是10%或更多(例如10-40%)。

[0221] 亲水部分的wt. %可以基于亲水改性的聚硅氧烷合成中起始材料的化学计量比来计算,或者可以使用诸如IR或NMR的分析技术来确定。

[0222] 如果反应物存在摩尔过量,则在测定亲水部分的wt. %时不计算这种摩尔过量。仅计算基于反应的化学计量能够反应的那些单体。

[0223] 亲水改性的聚硅氧烷可以含有少量杂质,如环状硅氧烷,如D4、D5和D6环硅氧烷,它们是聚硅氧烷合成的残留物,其中,名称(D4、D5和D6)是指环状聚硅氧烷中重复Si-O单元的数量(即,环状聚硅氧烷中分别有4、5或6个重复Si-O单元)。从健康、安全和环境方面来看,优选限制涂层组合中存在的环状聚硅氧烷的量。在一个优选的实施方式中,亲水改性的聚硅氧烷含有少于5%的环状聚硅氧烷,优选少于2%,更优选少于1%。在一个特别优选的实施方式中,亲水改性的聚硅氧烷不含环状聚硅氧烷。

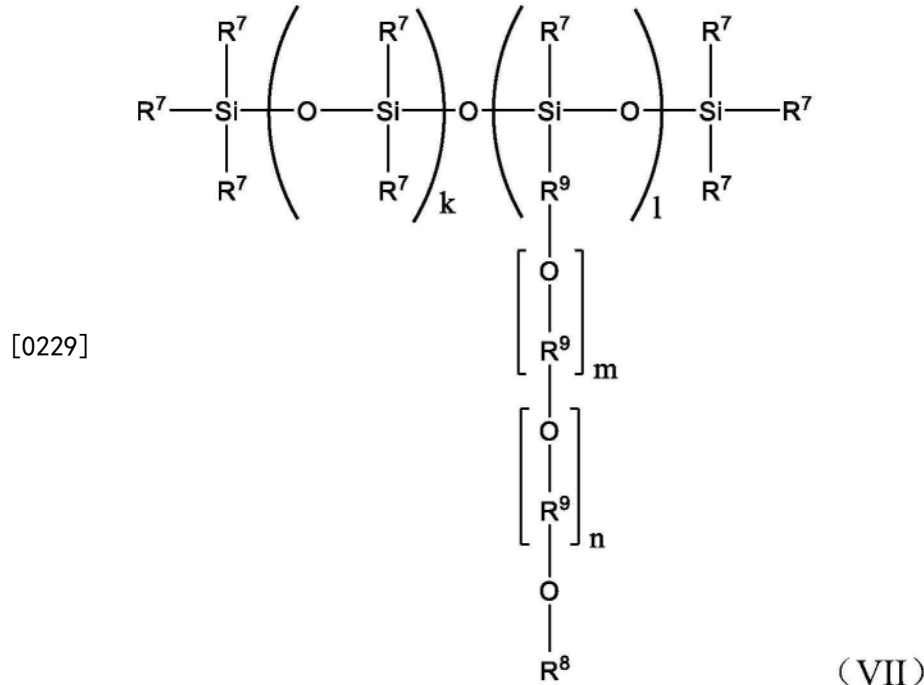
[0224] 在一个优选的实施方式中,亲水改性的聚硅氧烷是聚醚改性的聚硅氧烷。

[0225] 优选地,聚醚基团包括至少3个重复单元,如至少5个重复单元。在许多感兴趣的实施方式中,低聚物或聚合物包括5-100个重复单元,如5-50、或8-50、或8-20个重复单元。

[0226] 在一些优选的实施方式中,聚醚基团(即,低聚物或聚合物基团)的数均分子量(n)在100-2500g/mol的范围内,如在200-2000g/mol的范围内,特别是在300-2000g/mol的范围内,或在400-1000g/mol的范围内。

[0227] 特别感兴趣的是那些聚醚改性的聚硅氧烷,其中,聚醚部分的相对重量为聚醚改性的聚硅氧烷的总重量的5%或更多(例如5-60%),如6%或更多(例如6-50%),特别是10%或更多(例如10-40%)。

[0228] 在本文的一个变体中,聚醚改性的聚硅氧烷是具有接枝到其上的聚(氧化烯)链的聚硅氧烷。这种聚醚改性的聚硅氧烷的结构说明性示例是式(VII):



[0230] 其中,每个 R^7 独立地选自 C_{1-5} -烷基(包括直链或支链烃基)和芳基(例如,苯基($-\text{C}_6\text{H}_5$)),特别是甲基;

[0231] 每个 R^8 独立地选自 $-\text{H}$ 、 C_{1-4} -烷基(例如, $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)、苯基($-\text{C}_6\text{H}_5$)和 C_{1-4} -烷基羰基(例如 $-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$ 和 $-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$),特别是 $-\text{H}$ 、甲基和 $-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$;

[0232] 每个 R^9 独立地选自 C_{2-5} -亚烷基(例如 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$)、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),特别是选自 C_{2-5} -亚烷基如 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$;

[0233] k 为0-240、 l 为1-60且 $k+l$ 为1-240;且

[0234] n 为0-50、 m 为0-50且 $m+n$ 为1-50。

[0235] 特别地, R^7 为甲基;

[0236] 每个 R^8 独立地选自 $-\text{H}$ 或 C_{1-4} -烷基或 $-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$;

[0237] 每个 R^9 为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、或 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$;

[0238] k 为0-240、 l 为1-60且 $k+l$ 为1-240;且

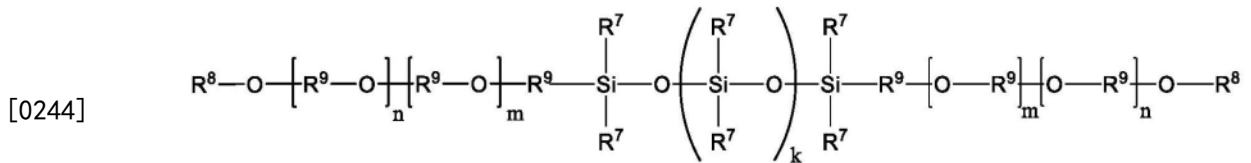
[0239] n 为0-50、 m 为0-50且 $m+n$ 为1-50。

[0240] 如果所有 R^7 基团是相同的,则是优选的。

[0241] 这种类型的可商购聚醚改性聚硅氧烷的示例为来自ShinEtsu的KF352A、KF353、KF945、KF6012、KF6017。来自DOW的XIAMETER OFX-5220、DOWSIL OFX-5247、XIAMETER OFX-5329、XIAMETER OFX-5330。

[0242] 在其另一个变体中,聚醚改性的聚硅氧烷是在其主链中掺入聚(氧化烯)链的聚硅氧烷。

[0243] 这种亲水改性的聚硅氧烷的结构示例性示例为式(VIII):



(VIII)

[0245] 其中,每个 R^7 独立地选自 C_{1-5} 烷基(包括直链或支链烃基)和芳基(例如,苯基($-\text{C}_6\text{H}_5$)),特别是甲基;

[0246] 每个 R^8 独立地选自 $-\text{H}$ 、 C_{1-4} 烷基(例如, $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)、苯基($-\text{C}_6\text{H}_5$)和 C_{1-4} 烷基羰基(例如, $-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$ 、 $\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$ 和 $-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$),特别是 $-\text{H}$ 、甲基和 $-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$;

[0247] 每个 R^9 独立地选自 C_{2-5} 亚烷基(例如 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$)、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),特别地选自 C_{2-5} 亚烷基如 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$;

[0248] k为0-240;

[0249] 且n为0-50、m为0-50且m+n为1-50。

[0250] 特别地,其中, R^7 为甲基;

[0251] 每个 R^8 独立地选自 $-\text{H}$ 或 C_{1-4} -烷基或 $-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$;

[0252] 每个 R^9 为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$;

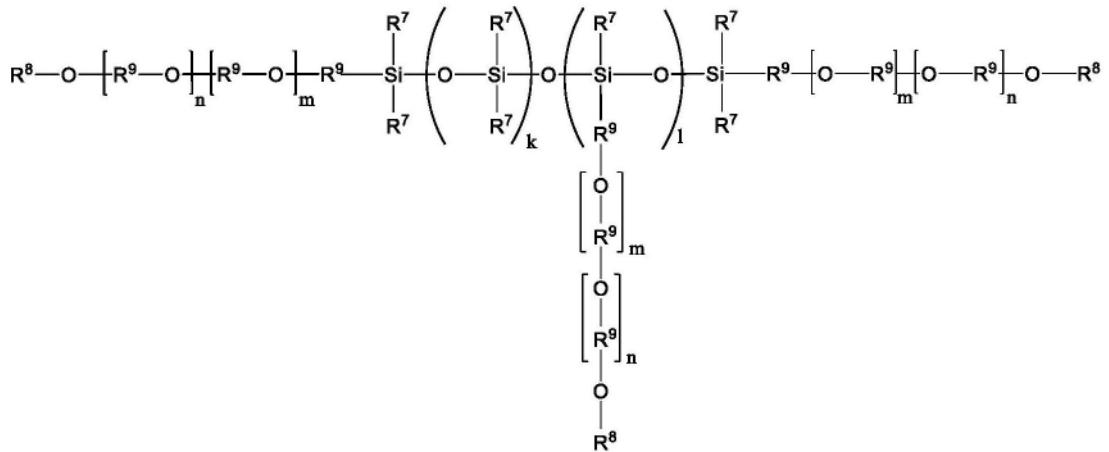
[0253] k为0-240;

[0254] 且n为0-50、m为0-50且m+n为1-50。

[0255] 如果所有 R^7 基团是相同的,则是优选的。

[0256] 这种类型的可商购亲水改性的聚硅氧烷的示例为来自DOW的DOWSIL 2-8692和XIAMETER OFX-3667。

[0257] 还在另一个变体中,聚醚改性的聚硅氧烷是在其主链中掺入聚氧化烯链并具有接枝到其上的聚氧化烯链的聚硅氧烷。这种亲水改性的聚硅氧烷的结构示例性示例为式(IX):



[0258]

(IX)

[0259] 其中,每个 R^7 独立地选自 C_{1-5} 烷基(包括直链或支链烷基)和芳基(例如,苯基($-\text{C}_6\text{H}_5$)),特别是甲基;

[0260] 每个 R^8 独立地选自 $-\text{H}$ 、 C_{1-4} 烷基(例如, $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)、苯基($-\text{C}_6\text{H}_5$)和 C_{1-4} 烷基羰基(例如 $-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$ 和 $-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$),特别是 $-\text{H}$ 、甲基和 $-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$;

[0261] 每个 R^9 独立地选自 C_{2-5} 亚烷基(例如 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$)、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),特别地选自 C_{2-5} 亚烷基如 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$;

[0262] k 为0-240、 l 为1-60且 $k+l$ 为1-240;

[0263] n 为0-50、 m 为0-50且 $m+n$ 为1-50。

[0264] 特别地, R^7 为甲基;

[0265] 每个 R^8 为 $-\text{H}$ 或 C_{1-4} 烷基或 $-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$;

[0266] 每个 R^9 为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、或 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$;

[0267] k 为0-240、 l 为1-60且 $k+l$ 为1-240;

[0268] n 为0-50、 m 为0-50且 $m+n$ 为1-50。

[0269] 在上述结构(VII)、(VIII)和(IX)中,基团 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 等可能存在于两个可能的方向中的任何一个。同样,应当理解,出现 k 和 l 次的段通常随机分布在聚硅氧烷结构中。

[0270] 在这些实施方式和变体中,聚醚或聚(氧化烯)优选选自聚氧乙烯、聚氧丙烯和聚(氧乙烯-共-氧丙烯),其有时称为聚乙二醇、聚丙二醇和聚(乙二醇-共-丙二醇)。因此,在上述结构(VII)、(VIII)和(IX)中,连接两个氧原子的每个 R^9 优选地选自 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$,而连接硅原子和氧原子的每个 R^9 优选选自 C_{2-5} 烷基。

[0271] 在上述结构(VII)、(VIII)和(IX)的一些实施方式中, R^8 优选不是氢。

[0272] 应当理解,一种或多种聚醚改性的聚硅氧烷可以是不同类型的,例如上述类型中的两种或多种。

[0273] 在另一个优选的实施方式中,亲水改性的聚硅氧烷包括聚甘油基团或吡咯烷酮基团。

[0274] 若存在,亲水改性的聚硅氧烷优选以相对于组合物的总干重为1.0-30wt%,更优

选为2.0-20wt%，最优选为4-15wt%的量存在。

[0275] 若存在，亲水改性的聚硅氧烷优选以相对于涂层组合物总重量为0.5-25wt%，更优选为1.0-20wt%，最优选为3-15wt%的量存在。

[0276] 虽然存在多于一种的亲水改性的聚硅氧烷的混合物在本发明的范围内，但仅存在单一亲水改性的聚硅氧烷是优选的。在存在两种或多种不同类型的亲水改性的聚硅氧烷的情况下，以上引用的这些wt%范围是指亲水改性的聚硅氧烷组分的总和。

[0277] 疏水改性的聚硅氧烷油

[0278] 本发明的涂层组合物任选地进一步包含疏水改性的聚硅氧烷油。应当理解，疏水改性的聚硅氧烷不包含可在相关固化温度(0-40°C)下与粘合剂反应的固化反应性基团，如Si-OH基团、Si-OR(烷氧基)基团等，因此疏水改性的聚硅氧烷在固化反应中旨在是非反应性的，特别是对于粘合剂组分而言。通常，该组分不被视为粘合剂体系的一部分。疏水改性的聚硅氧烷上的官能团应选择为使得根据固化机理，它们在固化反应中不发生反应。

[0279] 优选地，疏水改性的聚硅氧烷不包含可在相关固化温度(0-40°C)下与粘合剂反应的硅酮反应性基团，如Si-OH基团、Si-OR(烷氧基)基团等。

[0280] 根据本发明的疏水改性的聚硅氧烷是用疏水基团改性的聚硅氧烷，以使其与具有相同数量的聚硅氧烷单元的相应的未取代的聚硅氧烷相比更具疏水性。本领域技术人员将理解，“疏水性”是指拒水物质或基团，即对水不具有亲和力。疏水性可以通过用疏水基团如烷基、环烷基和芳基进行改性来获得。通常，疏水改性的聚硅氧烷是油。

[0281] 优选的疏水改性的聚硅氧烷是甲基苯基官能的聚硅氧烷和甲基芳基官能的聚硅氧烷。

[0282] 若存在，疏水改性的聚硅氧烷优选以相对于组合物的总干重为2.5-30wt%，更优选为5-25wt%的量存在。

[0283] 若存在，疏水改性的聚硅氧烷优选以相对于作为整体的组合物的总干重为1.0-30wt. %，更优选为4-20wt. %的量存在。

[0284] 虽然存在多于一种的疏水改性的聚硅氧烷的混合物在本发明的范围内，但仅存在单一疏水改性的聚硅氧烷是优选的。在存在两种或多种不同类型的疏水改性的聚硅氧烷的情况下，以上引用的这些wt%范围是指疏水改性的聚硅氧烷组分的总和。

[0285] 在一个实施方式中，防污涂层组合物包含亲水改性的聚硅氧烷和疏水改性的聚硅氧烷的混合物。在该实施方式中，亲水改性的聚硅氧烷和疏水改性的聚硅氧烷中的每一种可以以相对于组合物的总干重为2.5-20wt%，如5-15wt%的量单独存在。

[0286] 防污剂/杀生物剂

[0287] 本发明的防污涂层组合物可以进一步包含防污剂/杀生物剂。

[0288] 术语防污剂(antifouling agent)、生物活性化合物、防污剂(antifoulant)、杀生物剂、毒物在工业中用于描述起到防止表面上的海洋污染作用的已知化合物。因此，这些术语在这里可以互换使用。若存在，防污剂可以是无机的、有机金属的或有机的。优选地，若存在，防污剂是有机金属防污剂。合适的防污剂可商购。

[0289] 无机防污剂的示例包括铜和铜化合物，如铜氧化物，例如氧化亚铜和氧化铜；铜合金，例如铜镍合金；铜盐，例如硫氰酸铜和硫化铜。

[0290] 有机金属防污剂的示例包括吡啶硫酮锌；有机铜化合物，如吡啶硫酮锌、乙酸铜、

二(4,4,4-三氟乙酰乙酸乙酯)铜、环烷酸铜、羟基喹啉铜、壬基苯酚磺酸铜、双(乙二胺)双(十二烷基苯磺酸)铜和双(五氯酚)铜;二硫代氨基甲酸酯化合物如双(二甲基二硫代氨基甲酸酯)锌[福美锌]、亚乙基双(二硫代氨基甲酸酯)锌[代森锌]、亚乙基双(二硫代氨基甲酸酯)锰[代森锰]和与锌盐络合的亚乙基双(二硫代氨基甲酸酯)锰[代森锰锌]。

[0291] 有机防污剂的示例包括杂环化合物,如2-(叔丁基氨基)-4-(环丙基氨基)-6-(甲硫基)-1,3,5-三嗪[cybutryne]、4,5-二氯-2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮[DCOIT]、包封的4,5-二氯-2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮[DCOIT]、1,2-苯并异噻唑啉-3-酮、2-(氰硫基甲硫基)-1,3-苯并噻唑[苯并噻唑]和2,3,5,6-四氯-4-(甲基磺酰基)吡啶;脲衍生物如3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲[敌草隆];羧酸、磺酸和亚磺酸的酰胺和酰亚胺,如N-(二氯氟甲硫基)邻苯二甲酰亚胺、N-二氯氟甲硫基-N',N'-二甲基-N-苯基磺酰胺[抑菌灵]、N-二氟甲硫基-N',N'-二甲基-N-对甲苯基磺酰胺[对甲抑菌灵]和N-(2,4,6-三氯苯基)马来酰亚胺;其他有机化合物,如吡啶-三苯基硼烷[TPBP]、胺-三苯基硼烷、3-碘-2-丙炔基N-丁基氨基甲酸酯[碘克威]、2,4,5,6-四氯间苯二甲腈、对((二碘甲基)磺酰基)甲苯和4-溴-2-(4-氯苯基)-5-(三氟甲基)-1H-吡咯-3-腈[溴代吡咯腈]和季铵盐。

[0292] 防污剂的其他示例包括四烷基卤化磷、胍衍生物、含咪唑的化合物如4-[1-(2,3-二甲基苯基)乙基]-1H咪唑[美托咪定]及其衍生物、大环内酯包括阿维菌素及其衍生物如伊维菌素、多杀菌素及其衍生物如刺糖菌素、辣椒素及其衍生物如苯基辣椒素,以及酶如氧化酶、蛋白水解酶、半细胞水解酶、纤维素水解酶、脂肪水解酶和淀粉水解活性酶。

[0293] 优选的防污剂为吡啶硫酮锌、吡啶硫酮铜、亚乙基双(二硫代氨基甲酸酯)锌[代森锌]、4,5-二氯-2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮[DCOIT]和包封的4,5-二氯-2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮[DCOIT]。特别优选的防污剂为吡啶硫酮锌和吡啶硫酮铜,特别是吡啶硫酮铜。

[0294] 若存在,杀生物剂可以形成总涂层组合物的0.5-20wt%,优选为0.75-10wt%,如1-5wt%。

[0295] 若存在,相对于涂层组合物的总干重,杀生物剂可以形成0.5-20wt%,优选为1.0-15wt%,更优选为2.0-12wt%。

[0296] 颜料和填料

[0297] 本发明的涂层组合物包含至少一种填料或颜料。颜料(多种)可以是无机颜料、有机颜料或其混合物。无机颜料是优选的。颜料可以进行表面处理。

[0298] 颜料的代表性示例包括黑色氧化铁、红色氧化铁、黄色氧化铁、二氧化钛、氧化锌、炭黑、石墨、红色钼酸盐、黄色钼酸盐、硫化锌、氧化铋、磺基硅酸铝钠、喹吡啶酮、酞菁蓝、酞菁绿、阴丹酮蓝、氧化钴铝、咪唑二恶嗪、异吲哚啉橙、双乙酰乙酰邻联甲苯胺、苯并咪唑酮、喹啉酮黄、异吲哚啉黄、四氯异吲哚啉酮和喹啉酮黄、金属薄片材料(例如铝薄片)。优选的颜料是黑色氧化铁、红色氧化铁、黄色氧化铁、酞菁蓝和二氧化钛。在一个优选的实施方式中,用硅酮化合物、锆化合物或锌化合物对二氧化钛进行表面处理。

[0299] 可用于根据本发明的涂层组合物的填料的示例为氧化锌、硫酸钡、硫酸钙、碳酸钙、白云石(Microdol)、云母、硅石或硅酸盐(如滑石、长石、瓷土和霞石正长岩),包括气相二氧化硅、膨润土和其他粘土,以及固体硅酮树脂,其通常为缩合支链聚硅氧烷。一些填料如气相二氧化硅可能对涂层组合物具有增稠作用。

[0300] 优选的填料的一个示例是气相二氧化硅填料。气相二氧化硅填料可以具有未处理

的表面或疏水改性的表面。优选地,气相二氧化硅填料具有疏水改性的表面。可商购的气相二氧化硅填料的示例为来自Cabot的TS-610、TS-530、EH-5、H-5和M-5,和来自Evonik的Aerosil® R972、Aerosil® R974、Aerosil® R976、Aerosil® R104、Aerosil® R202、Aerosil® R208、Aerosil® R805、Aerosil® R812、Aerosil® 816、Aerosil® R7200、Aerosil® R8200、Aerosil® R9200、Aerosil® R711。

[0301] 基于涂层组合物的总重量,至少一种填料或颜料的量优选在0.05-25wt%的范围内,更优选为0.1-15wt%,还更优选为0.5-10wt%。

[0302] 基于涂层组合物的总干重,至少一种填料或颜料的量优选在0.1-30wt%的范围内,更优选为0.5-20wt%,还更优选为1.0-15wt%。

[0303] 添加剂

[0304] 本发明的涂层组合物任选地包含一种或多种添加剂。可存在于本发明的涂层组合物中的添加剂的示例包括增强剂、流变改性剂如触变剂、增稠剂和防沉剂、分散剂、润湿剂、聚结剂、增量剂、表面活性剂、粘合剂、增塑剂和染料。

[0305] 作为流变改性剂,可以使用适用于水性制剂的触变剂,如纤维素增稠剂、黄原胶、瓜尔胶、有机改性的粘土如膨润土、锂皂石和凹凸棒石粘土、基于蓖麻油和蓖麻油衍生物的有机蜡触变剂、聚酰胺蜡、基于氨基甲酸酯的流变改性剂和气相二氧化硅。

[0306] 优选地,触变剂、增稠剂和防沉剂各自以基于组合物的总干重为0-10wt%,更优选为0.1-6wt%,还更优选为0.1-2.0wt%的量存在于本发明的组合物中。

[0307] 可任选地包括聚结剂。在水性涂层组合物中,所施加的湿产品是不均匀的,而相反溶剂型组合物在施加时是均匀的。为了形成膜,聚硅氧烷基粘合剂乳液液滴必须聚结。凝聚剂在水相中有助于这一过程。合适的聚结剂的示例为酯醇、苯甲醇、丙二醇单甲醚(PM)、丙二醇丙醚(PnP)、二丙二醇正丁基醚(DPnB)、丙二醇苯基醚(PPh)、三丙二醇正丁醚(TPnB)、乙二醇丙醚(EP)、乙二醇丁醚(EB)、二丙酮醇(DAA)和二丙二醇甲基醚(DPM)。

[0308] 为了改善或促进颜料、填料和杀生物剂的分散,可能希望掺入与水性涂层组合物相容的润湿/分散添加剂。

[0309] 合适的分散剂的示例为聚亚烷基二醇、聚丙烯酰胺、聚醚羧酸盐和聚羧酸盐。

[0310] 溶剂

[0311] 本发明的防污涂层组合物是水性组合物,即包含水作为溶剂的组合物。

[0312] 本发明的防污涂层组合物优选包括水作为唯一溶剂,即溶剂由水组成。因此,涂层组合物因此优选不含有有机溶剂和/或稀释剂。

[0313] 可以存在少量的有机共溶剂,如酮、醇、乙二醇醚或其他可溶于水或与水混溶的含氧溶剂。

[0314] 相对于作为整体的组合物的总重量,涂层组合物包含至少10wt%的水。优选地,相对于作为整体的组合物的总重量,组合物包含10-60wt%的水,更优选为20-50wt%,例如30-45wt%。

[0315] 组合物和涂料

[0316] 本发明还涉及一种制备如上文描述的防污涂层组合物的方法,该方法包括以下步骤:

[0317] (i) 将至少一种颜料或填料分散在水中以产生分散体;以及随后

[0318] (ii) 将步骤(i)中产生的分散体与水性聚硅氧烷基粘合剂乳液混合以产生该涂层组合物。

[0319] 本文描述的组合物可以以合适的浓度制备,用于例如喷涂。在这种情况下,组合物本身就是涂料。替代地,组合物可以是用于制备涂料的浓缩物。在这种情况下,将另外的溶剂和任选的其他组分添加到本文描述的组合物中以形成涂料。优选的溶剂如上文关于组合物描述。

[0320] 在混合之后,并且任选地在添加溶剂之后,优选将防污涂层组合物或涂料填充到容器中。合适的容器包括罐、圆桶和缸。

[0321] 防污涂层组合物可以以一包、两包或三包的形式提供。优选地,组合物以一包的形式提供。

[0322] 本发明的防污涂层组合物和涂料的固含量优选为40-90wt%,更优选为50-80wt%,还更优选为55-70wt%。

[0323] 优选地,本发明的防污涂层组合物和涂料的挥发性有机化合物(VOC)含量小于80g/L,更优选为小于50g/L,例如小于25g/L,例如为0g/L。VOC含量可以计算(ASTM D5201-05A)或测量(US EPA方法24或ISO 11890-1)。

[0324] 本发明的涂层组合物可涂覆于设计用于聚硅氧烷基防污涂层的任何预处理涂层。然而,优选地,涂层组合物直接涂覆在防腐有机底漆层的顶部上。有机底漆层可以基于环氧树脂、改性环氧树脂(如用聚乙烯醇缩丁醛改性的)、聚氨酯、丙烯酸、乙烯基、聚硅氧烷、硅酸盐和氯化橡胶。优选地,底漆层是环氧基底漆或乙烯基底漆或其组合。

[0325] 根据本发明的涂层组合物可以涂覆于一层或两层或更多层中。优选地,将根据本发明的涂层组合物涂覆在一层中。

[0326] 因此,在另一个实施方式中,本发明涉及一种包含至少两个层A和B的涂层体系,其中,层A和层B相邻,并且其中层A是有机底漆层,并且其中层B包括本发明的水性防污涂层组合物。

[0327] 有机底漆层优选为环氧底漆层。这样的环氧底漆在本领域中是众所周知的,并且可以在商业上购买。

[0328] 本发明的防污组合物对有机底漆具有良好的粘附性。因此,通常不需要使用硅酮-有机杂合粘结层。这意味着整个涂层体系将少涂一层和具有更低的VOC。因此,在优选的实施方式中,本发明的涂层体系不包括粘结层。

[0329] 在一个实施方式中,如上文定义的涂层体系包含层A和B,其中,层A和/或层B已经固化。

[0330] 本发明的涂层组合物的涂层中每一个的干膜厚度优选为50-500 μm ,更优选为100-400 μm ,最优选为150-300 μm 。

[0331] 本发明的防污涂层组合物通常将在20-90%,优选为30-85%,更优选为40-80%的湿度下固化。

[0332] 本发明还涉及涂覆有如上文定义的固化的水性防污涂层的基材,以及将水性防污涂层组合物施加到基材的方法,包括例如通过喷涂将如本文定义的水性防污涂层组合物涂覆到基材并使该涂层组合物固化。

[0333] 基材通常是海洋结构的表面,优选为在使用时被浸没的海洋结构。这样的表面可

以任选地具有涂覆在其上的有机底漆层。

[0334] 本发明的防污涂层组合物和涂料可以涂覆于任何受到海洋污染的制品表面的全部或部分。表面可能是永久地或间歇地在水下(例如,通过潮汐运动、不同的货物装载或涌动)。制品表面通常是船体或诸如石油平台或浮标的固定海洋物体的表面。涂层组合物和涂料的涂覆可以通过任何方便的方式来完成,例如通过喷涂(例如,用刷子或辊)或更优选地将涂层喷涂到制品上。通常,表面需要与海水分离才能进行涂覆。涂层的涂覆可以如本领域中常规已知的那样实现。在涂覆涂层之后,优选将其干燥和/或固化。

[0335] 涂覆

[0336] 本发明的防污涂层通常涂覆于海洋结构的表面,优选涂覆于使用时被浸没的海洋结构的部分。典型的海洋结构包括船舶(包括但不限于船只、游艇、摩托艇、汽艇、远洋班轮、拖船、油轮、集装箱船和其他货船、潜艇和所有类型的海军船舶)、管道、岸上和离岸机械、所有类型的建筑物和物体,如桥墩、桩、桥梁下部结构、水力设施和结构、水下油井结构、渔网及其他水产养殖设施以及浮标等。基材的表面可以是“原生”表面(如钢表面)或已在其上涂有有机底漆层的表面。

[0337] 实施例

[0338] 材料

成分	用途	性能
Coatosil DRI	粘合剂	参见表 1
Dowsil 8005	粘合剂	参见表 1
[0339] Dowsil 8016	粘合剂	参见表 1
Powersil 577 Plus	粘合剂	参见表 1
疏水改性的聚硅氧烷油	添加剂油	甲基苯基改性的聚硅氧烷(参见表 3)

	亲水改性的聚硅氧烷油	添加剂油	PEG 改性的聚硅氧烷 (参见表 2)
	吡啶硫酮铜	杀生物剂、科隆生命科学公司的清洁生物	比重 1.82g/cm ³
	溴代吡咯脒	杀生物剂, 4-溴-2-(4-氯苯基)-5-(三氟甲基)-1H-吡咯-3-甲脒 (来自杨森的 Econeal)	比重 1.71 g/cm ³
	代森锌	杀生物剂, 乙烷-1,2-二基双(二硫代氨基甲酸酯)锌	比重 1.96 g/cm ³
	美托咪定	杀生物剂, <i>RS</i> (-4-[1-(2,3-二甲基苯基)乙基]-3 <i>H</i> -咪唑	
	Cu ₂ O	杀生物剂, 来自 Nordox 的氧化亚铜	比重 5.8 g/cm ³
	CuSCN	杀生物剂	比重 2.84 g/cm ³
[0340]	Cu 金属	杀生物剂	比重 8.9 g/cm ³
	SeaNine 211	杀生物剂, 来自 Lanxess 的(4,5-二氯-2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮)	固含量: 30 wt.%在二甲苯中
	SeaNine Ultra	杀生物剂, 来自 Lanxess 的(包封的 4,5-二氯-2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮)	
	Microdol (白云石)	填料	
	氧化铁红 (wt.%)	颜料	
	表面活性剂	多功能双子表面活性剂 (磺酰基 AD01)	
	分散剂	水中丙烯酸聚合物的钠盐 (Dispex AA4140)	
	流变改性剂	非离子型聚氨酯流变改性剂 (Acrysol™ RM 5000)	非离子型聚氨酯流变改性剂
	水	溶剂	
	B0.5: α, ω-羟基聚二甲基硅氧烷,	粘合剂	Mw 24238 g/mol, 粘度 440 mPas
	B20: α, ω-羟基聚二甲基硅氧烷,	粘合剂	Mw 98279, 粘度 22050 mPas
[0341]	疏水性二氧化硅	添加剂	
	触变剂	添加剂	
	二甲苯	溶剂	
	1-甲氧基-2-丙醇	溶剂	

[0342] 表1:乳液的性质

	Coatosil DRI	Dowsil 8005	Dowsil 8016	Powersil 577 Plus
Tg (°C)	-41	NA	NA	NA
重量固体 (%)	45	45.9	60	57
溶剂	水	水	水	水
密度 (g/cm ³)	1.16	1-1.05	1	0.99
[0343] (液滴) 粒度 (Z 平均值, nm)	148	264	157	NA
动态粘度 (cps)	20	750	15	2300000
pH	10.5 - 11.5	10.5 - 11.5	9 - 10	6.2
CA 水 (°)	76.06±7.48	92.73±9.03	82.32±2.4	96.4±12.11
表面自由能 [mN/m]	28.83±9.22	17.98±6.97	35.52±1.87	17.45±5.91

[0344] 表2: 亲水改性的聚硅氧烷的性能

亲水改性的聚硅氧烷	亲水性基团	PEG ¹ 数量	PEG的 Wt%	末端/侧基 PEG ¹	Mn	MW	PDI
[0345] 1	PEG ¹	4	20.4	T+P	7440	15557	2.09
2	PEG ¹	2	5.0	T	10114	20474	2.02
3	PEG ¹	2	25	T	12112	21992	1.82
4	PEG ¹	9		P	2046	18027	8.81
5	PEG ¹	2		T	2849	3425	1.20
6	PEG ¹	5	23.5	P	2587	7460	4.84

[0346] ¹聚乙二醇

[0347] 表3: 疏水改性的聚硅氧烷的性能

疏水改性的聚硅氧烷 ¹	Mn	Mw	PDI
[0348] 疏水改性的聚硅氧烷1	2805	5811	2.07
疏水改性的聚硅氧烷2	4092	7008	1.71
疏水改性的聚硅氧烷3	1715	2650	1.55

[0349] ¹甲基苯基改性的聚硅氧烷

[0350] 测定方法

[0351] 粒度测量

[0352] 乳液的粒径使用Malvern Zetasizer Nano S ZEN 1600 (Malvern Panalytical Ltd, UK) 在室温下以173°的恒定角度在633nm的波长下测定。

[0353] 聚合物平均分子量分布的测定

[0354] 通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 对亲水和疏水改性的聚硅氧烷油进行表征。分子量分布 (MWD) 使用Malvern OmniseC Resolve and Reveal体系测定, 该体系具有两个串联的来自Agilent的PLgel 5 μ m混合-D柱。柱通过使用窄聚苯乙烯标准的常规校准进行校准。分析条件如下表4所示。

[0355] 表4

[0356]	检测器	RI
	波长	640 nm
	流动池容积	12 μ l
	柱设置	Agilent PLgel 5 μ m 混合-D, 串联的 2 个柱
	流动相	THF
	流速	1 ml/min
	进样量	100 μ l
	自动进样器温度	25°C
	柱箱温度	35°C
	检测器烘箱温度	35°C
	数据处理	Omnisec 5.1
	校准标准	Agilent 聚苯乙烯培养基 Easi 小瓶 (4 ml) 红色、黄色和绿色

[0357] 通过将相当于25mg干聚合物的一定量的疏水或亲水改性的聚硅氧烷溶解在5ml的THF中来制备样品。在取样用于GPC测量之前,将样品在室温下保持最少3小时。分析前,将样品通过0.45 μ m尼龙过滤器进行过滤。报道了重均分子量 (Mw) 和数均分子重量 (Mn)。

[0358] 接触角和表面自由能测量

[0359] 使用间隙为300 μ m的薄膜涂布机将纯粘合剂直接涂覆到PVC面板上。这些面板通过液滴形状分析仪用于静态接触角和表面自由能测量。在每个涂层上测量5个不同的点,并记录平均值。

[0360] VOC

[0361] VOC含量可以计算 (ASTM D5201-05A) 或测量 (US EPA方法24或ISO 11890-1)。本发明实施例中的所有涂层组合物都具有通过ASTM D5201-05A计算的0g/L的VOC。

[0362] 防污性能测试

[0363] 在规定条件下,使用无空气喷涂,将PVC面板涂覆来自Jotun A/S的第一Jotacote通用N10底漆涂层(双组分聚胺固化的环氧基底漆)和第二Safeguard Plus涂层(双组份聚酰胺固化的环氧乙烯基底漆)。使用具有300 μ m间隙的薄膜涂布机将本发明和比较例的涂层组合物涂覆到预涂有有机底漆的PVC面板上。

[0364] 这些面板用于新加坡木筏的静态防污性能测试,这些面板被淹没在海面下方0.3-1.3m处。使用如下所示的比例通过目视检查对面板进行评估。

[0365] 表5. 基于污垢覆盖面积百分比的污垢评级。

评级	说明	污垢覆盖的面积
5	优异	0-10%
4	良好	11-20%
3	相当好	21-30%
2	差	31-50%
1	极差	大于50%

[0367] 粘附性测试

[0368] 实施例1-72的粘附性测试

[0369] 在规定条件下,使用无空气喷涂,将PVC面板涂覆来自Jotun A/S的Jotacote通用N10底漆涂层(双组分聚胺固化的环氧基底漆)或来自Jotun A/S的Safeguard Plus底漆涂层(双组份聚酰胺固化的环氧乙烯基底漆)。使用具有300 μm 间隙的薄膜涂布机将本发明和比较例的涂层组合物涂覆到预涂面板上。将面板在室温下放置48小时。然后,在评估之前,将面板暴露在25 $^{\circ}\text{C}$ 的海水中,将面板从海水中取出,并在室温下放置24小时。使用基于ISO 2409未经授权的摘要的划格法来评估粘附性能。使用切割工具在垂直和水平方向上形成6条平行的切割线。然后用柔软的刷子非常轻柔地清洁表面。然后,基于下表评估粘附性。

[0370] 表6. 粘附性测试结果的分类。

评级	说明	划格法测试后涂层被去除的百分比
0	优异	无缺陷和分层
1	非常好	0-5%
2	良好	6-15%
3	相当好	16-35%
4	差	36-65%
5	极差	>65%

[0371] 实施例73-79的粘附性测试

[0372] 在规定条件下,使用无空气喷涂,将PVC面板涂覆来自Jotun A/S的Safeguard Plus(双组分聚酰胺固化的乙烯基环氧底漆)底漆的涂层。

[0373] 使用具有300 μm 间隙的薄膜涂布机将本发明的涂层组合物的第一层涂覆到预涂覆的面板上。在涂覆第一层后,将面板在室温下保持4天,然后使用间隙为300 μm 的薄膜涂布机涂覆第二涂层。在3天后,将面板暴露在20 $^{\circ}\text{C}$ 的海水中。在评估之前,将面板从水中取出并在室温下保持24小时。根据上述实施例1-72描述的方法评估粘附性。

[0374] 实施例80和81的粘附性测试

[0375] 使用无空气喷涂,将PVC面板涂覆双组分胺固化的水性环氧基底漆涂层,达到湿膜厚度为300 μm 。将面板在室温下干燥48小时。使用具有300 μm 间隙的薄膜涂布机将本发明实施例的涂层组合物涂覆到预涂面板上。将面板在室温下放置48小时。然后,在评估之前,将面板暴露在20 $^{\circ}\text{C}$ 的海水中,将面板从海水中取出,并在室温下放置24小时。根据上述实施例1-72描述的方法评估粘附性。

[0376] 暴露后涂膜性能的测试

[0377] 应用ISO 4628-1和ISO 4628-2以通过评估裂纹和起泡程度来评估涂膜的降解(表7)。将涂层组合物以300 μm 的WFT涂覆在预涂有Safeguard Plus底漆的PVC面板上。将面板在室温下放置48小时,然后在52 $^{\circ}\text{C}$ 下放置24小时。然后,将面板暴露在40 $^{\circ}\text{C}$ 的海水中。在每次评估之前,将面板从海水中取出,在室温下放置24小时,然后在52 $^{\circ}\text{C}$ 下放置24个小时。

[0378] 表7. 涂膜的降解。

评级	裂纹密度	起泡密度	裂纹尺寸
0	无, 即无可检测的裂纹/起泡		放大 10 倍下不可见
1	极少数, 即少量, 几乎不明显数量的裂纹/起泡		仅在放大倍数高达 10 倍的情况下可见
2	少数, 即少量, 但明显数量的裂纹/起泡		正常视力下刚刚可见
3	中等数量的裂纹/起泡		正常视力下清晰可见
4	非常大量的裂纹/起泡		大裂纹, 宽度通常高达 1 mm
5	密集型裂纹/起泡		非常大的裂纹, 宽度通常大于 1 mm

[0381] 涂料的制备

[0382] 为了制备组分B, 加入吡啶硫酮铜(若存在), 水和分散剂, 并用溶解器逐渐混合15分钟。之后加入Microdol、表面活性剂和更多的水并混合15分钟。然后, 加入氧化铁红和水并混合60-90分钟。所有成分都经过良好的研磨, 用刮板细度仪确保研磨的细度。研磨的目标细度 $<40\mu\text{m}$ 。

[0383] 之后, 将组分A(聚硅氧烷-粘合剂乳液)添加到组分B中并混合2-3分钟, 在最后阶段添加组分C(添加剂油)并再混合2-3分钟。

[0384] 在所有制备的实施例中, 在计算PVC时不考虑组分C(添加剂油)。

[0385] 所有实施例都具有均匀和固体膜形成。

[0386] 表8: 示例性涂层组合物(量以wt.%给出)

	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	实施 例 6	实施 例 7	实施 例 8	实施 例 9	实施 例 10
组分 A										
Coatosil DRI	74.20	74.20	74.20	74.20	74.20	74.20	74.20	74.20	74.20	74.20
组分 B										
水	4.02	4.02	4.02	4.02	4.02	4.02	4.02	4.02	4.02	4.02
分散剂	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12
Microdol	2.88	2.88	2.88	2.88	2.88	2.88	2.88	2.88	2.88	2.88
表面活性剂	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
氧化铁红	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98
吡啶硫酮铜	1.73	1.73	1.73	1.73	1.73	1.73	1.73	1.73	1.73	1.73
组分 C										
<i>疏水油</i>										
疏水改性的聚 硅氧烷 1	10	10	10							
疏水改性的聚 硅氧烷 2				10	10	10				
疏水改性的聚 硅氧烷 3							10	10	10	
<i>亲水油</i>										
亲水改性的聚 硅氧烷 1	5			5			5			
亲水改性的聚 硅氧烷 2		5			5			5		
亲水改性的聚 硅氧烷 3			5			5			5	
总计 (wt.%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
PVC (%)	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
测试结果										
污垢评级 (3 个 月)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4

[0387] [0389] 比较例1:将未涂覆的PVC面板与表8中的测试面板同时浸入水中,3个月后的污垢评级为1。

[0390] 表9:示例性涂层组合物(量以wt.%给出)

	实施 例 11	实施 例 12	实施 例 13	实施 例 14	实施 例 15	实施 例 16	实施 例 17	实施 例 18	实施 例 19
组分 A									
Coatosil DRI	73	73	73	73	73	73	73	73	88
组分 B									
水	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6
分散剂	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
Microdol	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1
表面活性剂	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
氧化铁红	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
[0391] 吡啉硫酮铜	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
组分 C									
<i>疏水油</i>									
疏水改性的聚硅 氧烷 1	10	10	10						
疏水改性的聚硅 氧烷 2				10	10	10			
疏水改性的聚硅 氧烷 3							10	10	
<i>亲水油</i>									-
亲水改性的聚硅 氧烷 1	5			5					
亲水改性的聚硅 氧烷 2		5			5		5		
亲水改性的聚硅 氧烷 3			5			5		5	
[0392] 总计 (wt.%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
PVC (%)	4	4	4	4	4	4	4	4	4
测试结果									
污垢评级 (1 个 月)	5	5	5	5	4	4	5	5	3

[0393] 比较例2:将未涂覆的PVC面板与表9中的测试面板同时浸入水中,1个月后的污垢评级为1。

[0394] 表10:示例性涂层组合物(量以wt.%给出)

	实施例 20	实施例 21	实施例 22	实施例 23
组分 A				
Dowsil 8005	71.1	0.0	89	0
Dowsil 8016	0.0	69.2	0	89
组分 B				
水	5.3	6.0	4.00	4.00
分散剂	1.5	1.7	1.12	1.12
Microdol	3.8	4.3	2.87	2.87
表面活性剂	0.1	0.1	0.07	0.07
氧化铁红	1.3	1.5	0.98	0.98
吡啶硫酮铜	2.3	2.6	1.72	1.72
组分 C				
疏水油				
疏水改性的聚硅氧烷 1	10	10		
亲水油				
亲水改性的聚硅氧烷 4	5	5		
总计 (wt.%)	100	100	100	100
PVC (%)	4	4	4	4
测试结果				
污垢评级 (3 个月)	5	4	4	3

[0395]

[0396]

[0397] 比较例3:将未涂覆的PVC面板与表10中的测试面板同时浸入水中,3个月后的污垢评级为1。

[0398] 表11:示例性涂层组合物(量以wt.%给出)

	实施 例 24	实施 例 25	实施 例 26	实施 例 27	实施 例 28	实施 例 29	实施 例 30	实施 例 31	实施 例 32	实施 例 33	实施 例 34	实施 例 35
组分 A												
Dowsil 8005	72	72	71	68	71	68	72	71	68	80.50	78.19	75.62
组分 B												
水	6.53	6.53	7.33	8.17	7.33	8.17	6.53	7.33	8.17	7.26	8.14	9.08
分散剂	1.82	1.82	2.05	2.28	2.05	2.28	1.82	2.05	2.28	2.02	2.28	2.53
Microdol	4.69	4.69	5.26	5.86	5.26	5.86	4.69	5.26	5.86	5.21	5.84	6.51
表面活性剂	0.11	0.11	0.12	0.13	0.12	0.13	0.11	0.12	0.13	0.12	0.13	0.14
氧化铁红	1.60	1.60	1.79	1.99	1.79	1.99	1.60	1.79	1.99	1.78	1.99	2.21
[0399] 吡啶硫酮铜	2.81	2.81	3.16	3.52	3.16	3.52	2.81	3.16	3.52	3.12	3.51	3.91
组分 C												
亲水油												
亲水改性的 聚硅氧烷 1	10				10				10			
亲水改性的 聚硅氧烷 2		10				10		10				
亲水改性的 聚硅氧烷 3			10	10			10					
总计 (wt.%)												
PVC (%)	8	8	12	16	12	16	8	12	16	12	16	8
测试结果												
[0400] 污垢评级 (4 个月)	5	5	5	5	5	4	5	5	5	3	3	3

[0401] 比较例4:将未涂覆的PVC面板与表11中的测试面板同时浸入水中,4个月后的污垢评级为1。

[0402] 表12:示例性涂层组合物(量以wt.%给出)

[0403]

	实施 例 36	实施 例 37	实施 例 38	实施 例 39	实施 例 40	实施 例 41	实施 例 42	实施 例 43	实施 例 44	实施 例 45	实施 例 46	实施 例 47
组分 A												
Dowsil 8005	71	72	68	72	68	72	68	71	71	80.50	78.19	75.62
组分 B												
水	7.33	6.53	8.17	6.53	8.17	6.53	8.17	7.33	7.33	7.26	8.14	9.08
分散剂	2.05	1.82	2.28	1.82	2.28	1.82	2.28	2.05	2.05	2.02	2.28	2.53
Microdol	5.26	4.69	5.86	4.69	5.86	4.69	5.86	5.26	5.26	5.21	5.84	6.51
表面活性剂	0.12	0.11	0.13	0.11	0.13	0.11	0.13	0.12	0.12	0.12	0.13	0.14
氧化铁红	1.79	1.60	1.99	1.60	1.99	1.60	1.99	1.79	1.79	1.78	1.99	2.21
吡啶硫酮铜	3.16	2.81	3.52	2.81	3.52	2.81	3.52	3.16	3.16	3.12	3.51	3.91
组分 C												
疏水油												
疏水改性的 聚硅氧烷 2	10					10	10					
疏水改性的 聚硅氧烷 1		10			10			10				
疏水改性的 聚硅氧烷 3			10	10					10			
总计 (wt.%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
PVC (%)	12	8	16	8	16	8	16	12	12	12	16	8
测试结果												
污垢评级 (4 个月)	3	4	5	3	5	4	3	4	4	3	3	3

[0404] 比较例5:将未涂覆的PVC面板与表12中的测试面板同时浸入水中,4个月后的污垢评级为1。

[0405] 表13:示例性涂层组合物和粘附性测试结果(量以wt.%给出)

[0406]

	比较例 6 ¹	比较例 7 ¹	实施例 48	实施例 49	实施例 50	实施例 51	实施例 52	实施例 53	实施例 54	实施例 55	实施例 56	实施例 57	实施例 58	实施例 59
溶剂型/水性	SB	SB	WB	WB	WB	WB	WB	WB	WB	WB	WB	WB	WB	WB
组分 A														
Coatosil DRI			74.20	73.2	74.24	73.24	69.26	68.05	64.47	63.09				
Dowsil 8005											70.7	73.2	72.17	71.12
B0.5: α, ω -羟基聚二甲基硅氧烷,	27.8	26.3												
B20: α, ω -羟基聚二甲基硅氧烷,	27.8	26.3												
疏水性二氧化硅	0.5	0.5												
氧化铁红	3.5	3.5												
疏水改性的聚硅氧烷 1	15.9	5.0												
亲水改性的聚硅氧烷 6	3.9	10.0												
触变剂	0.7													
二甲苯	11.7	20.4												
1-甲氧基-2-丙醇	8.2													
吡啶硫酮铜		8.0												
组分 B	-	-												
水	-	-	4.02	3.6	4.00	3.58	5.85	5.16	7.64	6.67	5.3	3.6	4.77	4.22
分散剂	-	-	1.12	1.1	1.11	1.09	1.64	1.56	2.13	2.02	1.5	1.1	1.33	1.28

[0407]

Microdol	-	-	2.88	5.1	2.87	5.14	4.20	7.42	5.48	9.59	3.8	5.1	3.43	6.07
表面活性剂	-	-	0.07	0.2	0.07	0.20	0.10	0.29	0.13	0.37	0.1	0.2	0.08	0.24
氧化铁红	-	-	0.98	1.8	0.98	1.75	1.43	2.52	1.86	3.26	1.3	1.8	1.16	2.07
吡啶硫酮铜	-	-	1.73	0.0	1.73	0	2.52	0	3.29	0	2.3	0	2.06	0
硅酸乙酯	4.2	4.2												
组分 C	-	-												
疏水油	-	-												
疏水改性的聚硅氧烷 1	-	-	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
亲水油	-	-												
亲水改性的聚硅氧烷 2	-	-	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
二乙酸二丁基锡	0.4	0.4												
1-甲氧基-2-丙醇	3.8	3.8												
总计(wt.%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
PVC (%)	1.2	7.26	4	4	8	8	12	12	16	16	4	4	8	8
测试结果														
Jotacoat Uni. 的粘附性 N10 (1 个月)	5	5	0	0	0	NA	0	NA	0	0	2	2	0	0
Safeguard Plus 上的粘附性 (1 个月)	5	5	0	0	0	NA	0	NA	0	0	0	0	0	0

[0408] ¹:VOC-EU IED (2010/75/EU) (理论值) 247g/L

[0409] 表14: 示例性涂层组合物、降解和粘附性测试结果

[0410]

	实施例 60	实施例 61	实施例 62	实施例 63	实施例 64	实施例 65
组分 A						
Coatosil DRI	64.48	75.86				

	Dowsil 8005			66.43	78.15	61.14	71.93
	组分 B						
	水	7.64	8.98	6.90	8.12	8.88	10.45
	分散剂	2.13	2.50	1.93	2.26	2.47	2.91
	Microdol	5.48	6.45	4.96	5.83	6.37	7.50
	表面活性剂	0.13	0.15	0.12	0.14	0.15	0.17
	氧化铁红	1.86	2.19	1.69	1.99	2.17	2.55
	吡啶硫酮铜	3.29	3.87	2.98	3.50	3.82	4.50
	组分 C						
	<i>疏水油</i>						
[0411]	疏水改性的聚硅氧烷 1	10	0	10	0	10	0
	<i>亲水油</i>						
	亲水改性的聚硅氧烷 5	5	0	5	0	5	0
	总计 (wt.%)	100	100	100	100	100	100
	PVC (%)	16	16	12	12	16	16
	测试结果						
	裂纹密度 ¹	0	0	0	0	0	0
	起泡密度 ¹	0	0	0	0	0	0
	裂纹尺寸 ¹	0	0	0	0	0	0
	Safeguard Plus 上的粘附性 ²	0	0	0	0	0	0

[0412] ¹:6个月后测试,²:11个月后测试

[0413] 表15:示例性涂层组合物和粘附性测试结果(量以wt.%给出)

		实施例 66	实施例 67	实施例 68	实施例 69	实施例 70	实施例 71	实施例 72
[0414]	组分 A							

	Dowsil 8005	69.7	68.7	69.7	69.7	70.7	72.2	73.0
	组分 B							
	水	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	3.6	3.6
	分散剂	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.1	1.1
	Microdol	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	5.1	5.1
	表面活性剂	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2
	氧化铁红	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.8	1.8
	TiO ₂					1		
	吡啉硫酮铜	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	0.0	0.0
	溴代吡咯脒	1						
	代森锌		1					
	SeaNine Ultra			1				
[0415]	SeaNine 211						1	
	美托咪定							0.2
	Cu ₂ O							
	CuSCN		1					
	Cu 金属				1			
	组分 C							
	疏水油							
	亲水改性的聚硅氧烷 1	10	10	10	10	10	10	10
	亲水油							
	亲水改性的聚硅氧烷 2	5	5	5	5	5	5	5
	总计 (wt.%)	100	100	100	100	100	100	100
	PVC (%) ¹	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
	Safeguard Plus 上的粘附性 (1 个月)	2	0	-	0	-	0	2

[0416] 表16:多层涂层体系和粘附性测试结果的实施例

[0417]	实施例 73	实施例 74	实施例 75	实施例 76	实施例 77	实施例 78	实施例 79	实施例 80	实施例 81
--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------

	底漆层	Safeguard Plus	Safeguard Plus	Safeguard Plus	Safeguard Plus	Safeguard Plus	Safeguard Plus	Safeguard Plus	WB 底漆	WB 底漆
	第一外涂层	实施例 56	实施例 56	实施例 56	实施例 57	实施例 57	实施例 70	实施例 68	实施例 56	实施例 68
[0418]	第二外涂层	实施例 56	实施例 57	实施例 68	实施例 57	实施例 56	实施例 56	实施例 56	-	-
	粘附性(1个月)	0	0	0	0	0	0	0	0	0

[0419] 对于上述实施例,可以得出以下观察结果:

[0420] • 发明实施例1-10(表8)表明,与未涂覆的PVC面板(比较例1)相比,基于聚硅氧烷基粘合剂乳液Coatosil DRI的杀生物防污制剂具有防污效果。实施例1-9表明,通过添加疏水和亲水改性的聚硅氧烷油,防污性能得到改善。

[0421] • 发明实施例11-19(表9)表明,与未涂覆的PVC面板(比较例2)相比,基于聚硅氧烷基粘合剂乳液Coatosil DRI的非杀生物制剂改善了防污性能。通过添加疏水和亲水改性的聚硅氧烷油,防污性能得到改善。

[0422] • 发明实施例20-23(表10)表明,与未涂覆的PVC面板(比较例3)相比,基于聚硅氧烷基粘合剂乳液Dowsil 8005和Dowsil 8016的杀生物制剂和非杀生物制剂改善了防污性能。添加亲水和疏水改性的聚硅氧烷油改善了防污性能。

[0423] • 发明实施例24-35(表11)表明不同的PVC水平似乎对防污性能没有任何影响。仅使用亲水油也将在不使用任何疏水改性的聚硅氧烷油的情况下提供优异的防污性能。可以使用不同的亲水改性的聚硅氧烷油。

[0424] • 发明实施例36-47(表12)表明不同的PVC水平似乎对防污性能没有任何影响。仅使用疏水油也将在不使用任何亲水改性的聚硅氧烷油的情况下提供优异的防污性能。可以使用不同的疏水改性的聚硅氧烷油。

[0425] ● 发明实施例48-59(表13)表明,包含具有不同PVC的不同聚硅氧烷基粘合剂乳液(Coatosil DRI和Dowsil 8005)的水性涂层组合物对有机底漆具有令人惊讶的良好粘附性。这表明当使用本发明的水性涂层组合物时,聚硅氧烷-有机杂化粘结层是不必要的。

[0426] • 比较例6和7表明,其中,聚硅氧烷基粘合剂溶解在有机溶剂中的传统溶剂基防污制剂对有机底漆的粘附性非常差。在不受任何理论约束的情况下,认为粘附性差异的原因与膜形成有关。溶剂型和水性涂层制剂的成膜机理存在很大差异。在溶剂型制剂中,聚合物链溶解在溶剂中,而在水性制剂中,聚合物粘合剂以在水中乳化的液滴形式存在。溶剂型涂层的成膜是基于溶剂的蒸发和聚合物链的交联。在水性技术中,水蒸发,聚合物液滴聚结,并且聚合物链交联并形成涂层膜。人们认为成膜机理的这种差异是本发明的水性防污涂层对有机底漆具有良好粘附性而传统的溶剂基防污涂层将对这种底漆具有非常差的粘附性的原因。

[0427] • 发明实施例60-65(表14)表明,具有不同PVC和具有/不具有添加剂油的不同聚硅氧烷粘合剂可以在高温下长期暴露在海水中,而不会在涂层膜中发生任何机械损伤或裂

纹或起泡。

[0428] ●发明实施例66-72(表15)表明,不同的杀生物剂组合可用于本发明的水性防污制剂中。所有的涂层组合物对底漆层都具有良好的粘附性。

[0429] ●实施例73-79表明,水性制剂可以涂覆在几个层中,同时仍然获得良好的粘附性。

[0430] ●实施例73和76表明,可以涂覆两个相同的层,同时保持与底涂层和本发明的防污涂层之间的良好粘附性。

[0431] ●实施例74和77表明,一个防污层可以含有杀生物剂,而另一个可以不含杀生物剂并且仍然保持期望的粘附性。

[0432] ●实施例75和79表明,一个层可以具有更高的杀生物剂含量,例如在一个层中具有额外的有机杀生物剂,同时保持层之间期望的粘附性。

[0433] ●实施例78表明,可以在保持良好粘附性的同时将两层颜色稍有不同的涂层涂覆在彼此的顶部。这可能是合适的,例如在码头上,以可视化下一层涂层的涂覆位置。

[0434] ●实施例80和81表明,本发明的水性防污涂层对水性底漆也具有良好的粘附性。