



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580000108.X

[45] 授权公告日 2009 年 10 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 100551977C

[22] 申请日 2005. 1. 19

[21] 申请号 200580000108.X

[30] 优先权

[32] 2004. 2. 3 [33] EP [31] 04075343.6

[32] 2004. 2. 11 [33] US [31] 60/543,281

[86] 国际申请 PCT/EP2005/000563 2005. 1. 19

[87] 国际公布 WO2005/075582 英 2005. 8. 18

[85] 进入国家阶段日期 2005. 9. 29

[73] 专利权人 阿克佐诺贝尔涂层国际有限公司
地址 荷兰阿纳姆

[72] 发明人 T·所罗门 J·D·辛克莱-戴
A·A·芬尼

[56] 参考文献

CN1119665A 1996. 4. 3

CN1318602A 2001. 10. 24

US5185033A 1993. 2. 9

CN1140176A 1997. 1. 15

JP10298454A 1998. 11. 10

US4774080A 1988. 9. 27

US5880173A 1999. 3. 9

审查员 邓军谋

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
代理人 林柏楠 刘金辉

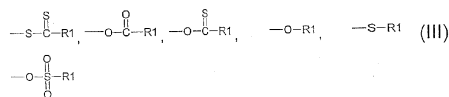
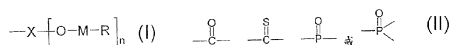
权利要求书 2 页 说明书 19 页

[54] 发明名称

防污涂层组合物及其在人造结构上的用途

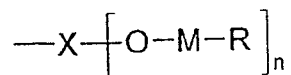
[57] 摘要

防污涂层组合物，其含有按照成膜组分总量计算为 20 - 100 重量%的含有带有至少一个通式(I)表示的端基的丙烯酸类骨架的成膜聚合物(A)，其中 X 表示(II)，M 是元素周期表第 Ib、IIa、IIb、IIIa、IIIb、IVa、IVb、Va、VIa、VIb、VIIa 和 VIII 族的具有化合价为 2 或更高且电离度低于碱金属电离度的金属；n 是 1 至 2 的整数；R 表示有机残基，其选自于(III)，R1 是一价有机残基，和 80 - 0 重量%的聚合物(B)，用于水生生物的铜基杀生物剂，其特征在于该防污涂层组合物基本上不含任何杀生物性锌化合物并且基本上不含松香，还在于铜基杀生物剂的金属铜含量低于 2 重量%，基于铜基杀生物剂的总重。



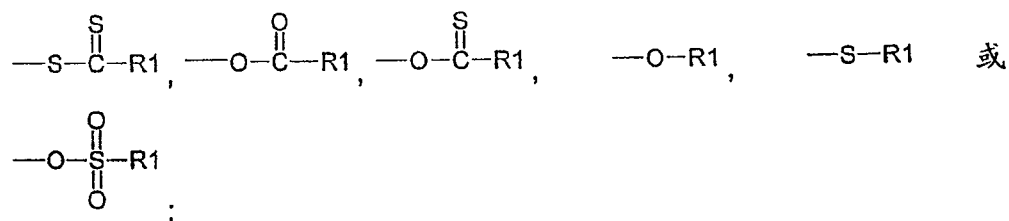
1. 一种防污涂层组合物，其含有

-按照成膜组分总量计算，20 - 100重量%的成膜聚合物(A)，所述聚合物(A)具有带有至少一个以下通式表示的端基的丙烯酸类骨架：



其中X表示 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-$, $-\overset{\text{S}}{\parallel}{C}-$, $-\overset{\text{O}}{\parallel}{P}-$ 或 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{P}<$

M是元素周期表第Ib、IIa、IIb、IIIa、IIIb、IVa、IVb、Va、VIa、VIb、VIIa和VIII族的具有化合价为2或更高且电离度低于碱金属电离度的金属；n是1至2的整数；R表示选自如下的有机残基：



R1是一价有机残基，以及

-按照成膜组分总量计算，80 - 0重量%的聚合物(B)，其选自不含 $-X-[O-M-R]_n$ 端基，但在水中呈反应性，微溶于水，水敏性，或不溶于水的聚合物，

-用于水生生物的铜基杀生物剂，

其特征在于防污涂层组合物含有少于1重量%的杀生物性锌化合物以及少于1重量%的松香，还在于铜基杀生物剂的金属铜含量低于2重量%，基于铜基杀生物剂的总重。

2. 权利要求1的防污涂层组合物，其特征在于M是Cu、Zn或Te。

3. 权利要求1或2的防污涂层组合物，其特征在于成膜聚合物(A)是

丙烯酸类聚合物，其中X表示 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-$ ，M是铜，R表示 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-R_1$ ，其中R1如权利要求1中所定义。

4. 权利要求1或2的防污涂层组合物, 其特征在于用于水生生物的铜基杀生物剂含有具有金属铜含量低于2重量%的氧化亚铜杀生物剂, 基于氧化亚铜杀生物剂的总重。

5. 权利要求4的防污涂层组合物, 其特征在于氧化亚铜杀生物剂的金属铜含量低于1重量%, 基于氧化亚铜杀生物剂的总重。

6. 权利要求1或2的防污涂层组合物, 其特征在于用于水生生物的铜基杀生物剂含有 2-巯基吡啶氧化铜。

7. 权利要求6的防污涂层组合物, 其特征在于用于水生生物的铜基杀生物剂包含具有金属铜含量基于氧化亚铜杀生物剂的总重计为低于2重量%的氧化亚铜杀生物剂与2-巯基吡啶氧化铜的组合。

8. 权利要求1的防污涂层组合物, 其特征在于成膜聚合物(A)是丙

烯酸类聚合物, 其中X表示 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—}$, M是铜, R是具有沸点高于115°C、酸值为50至950 mgKOH/g的有机一元羧酸的残基, 其中用于水生生物的铜基杀生物剂包含金属铜含量基于氧化亚铜杀生物剂的总重计为低于2重量%的氧化亚铜杀生物剂与2-巯基吡啶氧化铜的组合。

9. 一种保护浸入于结污水环境中的人造结构的方法, 其中这种结构涂覆有前述权利要求中任一项的防污涂层组合物。

10. 权利要求9的方法, 其中水环境是低盐度水环境。

11. 一种浸入于结污水环境中的涂覆有权利要求1至8中任一项的涂层组合物的人造结构。

12. 权利要求11的人造结构, 其浸入于低盐度水环境中。

13. 权利要求11的人造结构, 其中该结构在其部分使用寿命中浸入于低盐度水环境, 且在其部分使用寿命中浸入于含盐水环境。

防污涂层组合物及其在人造结构上的用途

本发明涉及一种具有良好贮存性能的防污涂层组合物，其适于用作浸入无论其盐度多少的水环境中的人造结构上的涂层。

浸入水中的人造结构，如船壳、浮标、钻探平台、石油生产器械和管道，易于被水生生物如绿藻、褐藻、藤壶和贝类等污着。这样的结构通常是金属制成的，但可能也含有其它结构材料如木材、玻璃纤维或混凝土。这种结污在船壳上是一种公害，因为它在通过水而运动期间增加摩擦阻力，结果导致速度减慢和燃料成本增加。它在静态结构如钻探平台的支柱和石油生产器械上也是一种公害，首先因为结污厚层对水波和水流的阻力可能在结构中引起不可预见的和潜在的危险应力，其次因为结污使得难以检查结构的缺陷如应力开裂和腐蚀。它在管道如冷却水入口和出口中是一种公害，因为有效截面面积由于结污而减小，导致流速降低。防污涂层组合物通常被用作结构的浸入面积上的面漆，以一般通过释放用于水生生物的杀生物剂，而抑制水生生物如藤壶和藻类的沉降和生长。

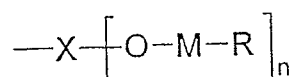
传统上，防污涂层组合物包含一种具有从涂层组合物中浸出的杀生物性颜料的相对惰性粘结剂。已使用的粘结剂中有乙烯基树脂和松香或松香衍生物。乙烯基树脂不溶于水，且基于乙烯基树脂的涂层组合物使用高颜料浓度，使得颜料颗粒之间相互接触以确保浸出。松香是硬脆性树脂，其极微溶于水。松香基防污涂层组合物一直被称为可溶性基体或浸蚀性涂层组合物。杀生物性颜料缓慢地逐步从所用松香粘结剂基体中浸出，留下松香骨架基体，其从船体表面冲刷下来以允许杀生物性颜料从涂层组合物膜内的深处浸出。

近年来许多成功的防污涂层组合物是基于聚合物粘结剂的"自抛光共聚物"涂层组合物，杀生物性三有机锡结构部分与该聚合物粘结剂化学键合，并且杀生物性结构部分在水环境中逐渐从该聚合物粘结剂

上水解下来。此类粘结剂体系中，线性聚合物单元的侧基在第一步中通过在含水介质中反应而分裂出来，结果是残留的聚合物骨架变成水溶性或水分散性。在第二步中，船上的涂层组合物层表面处的水溶性或水分散性骨架被洗掉或侵蚀。这样的涂层组合物体系描述于例如 GB-A-1 457 590 中。

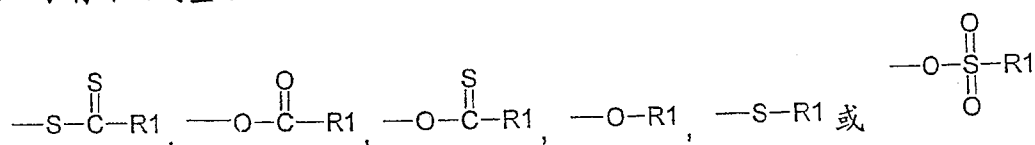
因为三有机锡的使用已在世界范围内被禁止，所以需要可用于防污组合物的替代防污物质。释放非杀生物性结构部分的自抛光共聚物涂层组合物描述于 EP-A-69 559、EP -A-529 693、WO-A-91/14743、WO-A-91/09915、GB-A-231 070 和 JP-A-9-286933 中。

非常有希望的释放非杀生物性结构部分的自抛光共聚物涂层组合物公开于例如 EP-A-204 456 和 EP-A-779 304 中。用于涂层组合物的粘结剂包含带有至少一个以下通式表示的端基的丙烯酸类骨架：



其中 X 表示 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-$ ， $-\overset{\text{S}}{\parallel}{C}-$ ， $-\overset{\text{O}}{\parallel}{P}-$ 或 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{P}-$

M 是一种选自例如锌、铜和碲的金属；n 是 1 至 2 的整数；R 表示选自如下的有机残基：



；以及 R₁ 是一价有机残基。

通常将粘结剂与用于水生生物的杀生物剂混合。

此类商业上成功的防污涂层组合物最通常包含一种粘结剂，其中 X

是 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-$ ，M 是铜，R 表示 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-R_1$ ，并且粘结剂混合有氧化亚铜和杀生物性锌化合物如 2-巯基吡啶氧化锌。

更近期，开发了其中粘结剂包含松香材料和辅助成膜树脂的防污

涂层组合物，其中辅助成膜树脂包含酸官能性成膜聚合物，其酸基用能够水解、离解或与海水物种交换以留下可溶于海水中的聚合物的基团封端，以及非必要地一部分非水解性水不溶性成膜聚合物。这样的涂层组合物描述于W0 02/02698中。

但是，即使本领域中已知具有可接受性能的防污涂层组合物，仍然需要具有改进性能的产品。首先，已经发现需要具有提高的液态下长期贮存稳定性(贮存期限)的涂层组合物。另外，需要在无论盐度如何的所有水环境中都能表现良好的防污涂层组合物。这将在下文进行阐明。

海洋建筑工业中通常的实践是，在陆地上或在浮式干船坞中制造船舶和其它人造物体，然后在主体结构完成后下水或浮出。然后可能在船舶或其它人造物体浸入水环境中的同时完成其制造和结构装配。在许多国家，例如在欧洲，如罗马尼亚，或在中国，船舶和其它人造物体常常下水进入低盐度或淡水水环境，如波罗的海，或河或河口湾中。许多此类结构随后在其正常操作期间将遭遇海水或具有更高盐度的其它水环境。一些情况下，该结构将遭遇水环境盐度的改变，例如当船舶定期航行在河或河口湾与海洋之间时。已经发现，在海水或高盐度水环境中表现良好的防污涂层组合物未必在淡水或低盐度水环境中表现良好，甚至可能表现得非常差。

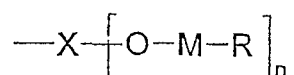
例如，上述商业上成功的防污涂层组合物，它包含一种粘结剂，其中X是 $-C=O$ ，M是铜，R表示 $-COO-R1$ ，并结合有氧化亚铜和杀生物性锌化合物如2-巯基吡啶氧化锌，这种组合物当浸入盐水或碱化水环境中时通常具有优异和持久的物理和机械性能，但是发现，当暴露于淡水或低盐度水环境时，它们显示过度软化，裂化，起泡或层离。再例如，描述于W0 02/02698中的松香基防污涂层组合物当浸入淡水或低盐度水环境中时，其物理和机械性能比在海水或高盐度水环境中要差。另外，松香基涂层组合物通常显示与不含松香的自抛光防污涂层组合物相比较不耐久的防污性能。

惊奇地发现，具有良好的液态下长期贮存稳定性(贮存期限)以及

在无论盐度如何的所有水环境中都能表现良好两者的结合的防污涂层组合物，可以通过选择具有特定金属含量的特定杀生物剂而实现，其中该组合物应该基本上不含杀生物性锌化合物和松香。

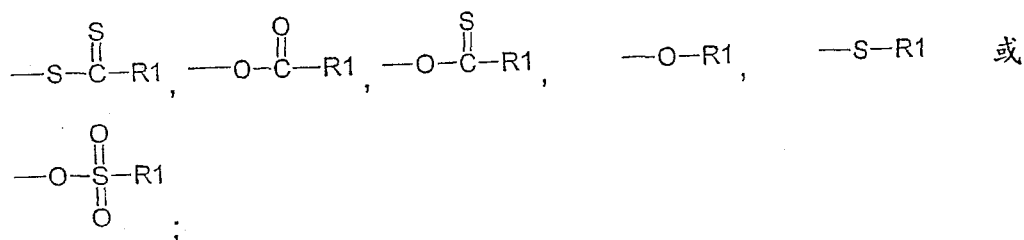
因此，本发明涉及一种防污涂层组合物，其包含

-按照成膜组分总量计算，20-100重量%的成膜聚合物(A)，该聚合物(A)具有带有至少一个以下通式表示的端基的丙烯酸类骨架：



其中X表示 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{P}- \end{array}$ 或 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{P}- \end{array}$

M是元素周期表第Ib、IIa、IIb、IIIa、IIIb、IVa、IVb、Va、VIa、VIb、VIIa和VIII族的具有化合价为2或更高且电离度低于碱金属电离度的金属；n是1至2的整数；R表示选自如下的有机残基：



R1是一价有机残基，以及

-按照成膜组分总量计算，80-0重量%的聚合物(B)，其选自不含-X-[O-M-R]_n端基，并且在水中呈反应性，微溶于水或水敏性，或不溶于水的聚合物，

-用于水生生物的铜基杀生物剂，

其特征在于防污涂层组合物基本上不含任何杀生物性锌化合物并且基本上不含松香，还在于铜基杀生物剂的金属铜含量低于2重量%，基于铜基杀生物剂的总重。

M是元素周期表第Ib、IIa、IIb、IIIa、IIIb、IVa、IVb、Va、VIa、VIb、VIIa和VIII族的具有化合价为2或更高且电离度低于碱金属电离度的金属。 优选使用Ca、Mg、Zn、Cu、Te、Ba、Pb、Fe、Co、Ni、

Si、Ti、Mn、Al、Bi和Sn中的一种或多种。更优选使用Cu，Zn和Te中的一种或多种，甚至更优选使用Cu和Zn中的一种或多种，特别优选使用Cu。

优选，成膜聚合物(A)是丙烯酸类聚合物，其中X表示 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$

，M是铜，且R表示 $\text{—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—R}_1$ 。具有-COOH基团代替-X-[O-M-R]_x的母体丙烯酸类聚合物优选具有酸值为25-350 mg KOH/g。此类可水解聚合物可通过EP-A-204456和EP-A-342276的方法制备。最优选可水解聚合物具有0.3 - 20重量%的铜含量。含铜成膜聚合物(A)优选是包含丙烯酸类或甲基丙烯酸类酯的共聚物，所述酯的醇残基包括大体积烷基或软链段，例如具有4个或更多个碳原子的支链烷基酯，或具有6个或更多个原子的环烷基酯，非必要地具有末端烷基醚基团的聚亚烷基二醇单丙烯酸酯或聚亚烷基二醇单甲基丙烯酸酯，或丙烯酸-2-羟乙基酯或甲基丙烯酸-2-羟乙基酯与己内酯的加合物，如EP-A-779304所述。

优选R是有机一元羧酸的残基，该酸具有沸点高于115 °C且酸值为50至950 mgKOH/g。对沸点没有特定的上限，R可以是基本上非挥发性酸的残基。该材料将通常具有低于500°C的沸点或分解温度。该有机一元羧酸可以称为高沸点酸。该酸可以是脂肪族、芳族、线性、支化、脂环族或杂环类。R特别优选是一种或多种下列酸的残基：苯甲酸、水杨酸、3,5-二氯苯甲酸、月桂酸、硬脂酸、硝基-苯甲酸、亚油酸、蓖麻油酸、12-羟基硬脂酸、氟乙酸、普耳文酸、邻甲酚酸、萘酚-1-羧酸、对羟苯甲酸、氯乙酸、二氯乙酸、环烷酸、对苯基苯甲酸、石胆酸、苯氧基乙酸、2,4-二氯苯氧基乙酸、油酸、支化烷烃羧酸(versatic acid)、烟酸、青霉酸等，或具有枞烷、海松烷、异海松烷或赖百当烷骨架的双萜类酸，例如枞酸、新枞酸、左旋海松酸、右旋海松酸、山达海松酸等，其可以单独或组合使用。

成膜聚合物(A)通常以至少3重量%，优选至少6重量%，更优选至少10重量%的量存在于涂层组合物中。通常以最高至60重量%，优选

最高至50重量%，更优选最高至45重量%的量存在。成膜聚合物(A)可以是所谓的高固体分树脂。通过使用此类树脂，涂层组合物可以具有不超过400 g/L，优选少于350 g/L的挥发性有机化合物(VOC)含量得到。

成膜聚合物(A)可如下制备：

i) 将不饱和有机酸单体和另外的不饱和单体聚合，并且，或者将所得丙烯酸类树脂与金属化合物以及一元酸反应，或者将所述丙烯酸类树脂与一元酸的金属盐反应，或者

ii) 将不饱和有机酸单体与金属化合物以及一元酸反应，或者将不饱和有机酸单体与一元酸的金属盐反应，并且将所得含金属不饱和单体与另一种不饱和单体聚合。

从较高的收率考虑，优选方法 i)。

上述不饱和有机酸单体可选自具有至少一个羧基的不饱和化合物，例如不饱和一元酸类，如(甲基)丙烯酸；不饱和二元酸及其单烷基酯类，如马来酸，包括其单烷基酯，衣康酸，包括其单烷基酯；不饱和一元酸的羟烷基酯-二元酸加合物，如(甲基)丙烯酸-2-羟乙基酯-马来酸加合物、(甲基)丙烯酸-2-羟乙基酯-邻苯二甲酸加合物，以及(甲基)丙烯酸-2-羟乙基酯-琥珀酸加合物。本说明书中，术语“(甲基)丙烯酸”用于指甲基丙烯酸和丙烯酸中任意一种。

所述另外的不饱和单体可选自(甲基)丙烯酸的各种酯类，例如(甲基)丙烯酸烷基酯类，其酯结构部分含有1至20个碳原子，如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸异丙基酯、(甲基)丙烯酸正丁基酯、(甲基)丙烯酸异丁基酯、(甲基)丙烯酸叔丁基酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己基酯、(甲基)丙烯酸月桂基酯和(甲基)丙烯酸硬脂基酯；含羟基的(甲基)丙烯酸烷基酯类，其酯结构部分含有1-20个碳原子，如(甲基)丙烯酸-2-羟丙基酯和(甲基)丙烯酸-2-羟乙基酯；(甲基)丙烯酸的环烃酯类，如(甲基)丙烯酸苯基酯和(甲基)丙烯酸环己基酯；(甲基)丙烯酸的聚亚烷基二醇酯类，如聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯和聚合度为2至50的聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯；(甲基)丙烯酸

C₁₋₃ 烷氧基烷基酯类； (甲基)丙烯酰胺； 乙烯基化合物类，如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、乙烯基甲苯和丙烯腈；巴豆酸的酯类；以及不饱和二元酸的二酯类，如马来酸二酯类和衣康酸二酯类。上述(甲基)丙烯酸酯类中，酯结构部分优选是含有1至8个碳原子的烷基，更优选含有1至6个碳原子的烷基。优选的特定化合物是(甲基)丙烯酸甲酯，(甲基)丙烯酸乙酯，(甲基)丙烯酸丁基酯和(甲基)丙烯酸环己基酯。

上述不饱和有机酸单体和其它不饱和单体各自可以单独或以两种或更多种物质的混合物形式使用。

成膜聚合物(A)优选具有酸值为25至350 mgKOH/g。如果酸值低于25 mgKOH/g，则连接于侧链上的金属盐含量对于有效防污和自抛光性能而言太低。如果酸值高于350 mgKOH/g，则水解速率将过高，从而大大缩短防污涂层的使用寿命。此外，如此高的酸值将导致成膜聚合物(A)粘度升高，这使其较不适用于低VOC涂层。优选酸值为100至250 mgKOH/g。

该防污涂层含有用于水生生物的铜基杀生物剂，其具有金属铜含量低于2 重量%，基于铜基杀生物剂的总重。优选金属铜含量低于1 重量%，更优选低于0.8 重量%，甚至更优选低于0.7 重量%。如果铜基杀生物剂的金属铜含量高于2 重量%，则不能实现本发明目的。用于水生生物的具有低金属铜含量的铜基杀生物剂一般用量为至少1 重量%，优选至少5 重量%，更优选至少10 重量%，再更优选至少25 重量%，基于涂层组合物的总重。铜基杀生物剂一般用量为最高至75 重量%，优选最高至70 重量%，再更优选最高至60 重量%，基于涂层组合物的总重。此类用于水生生物的铜基杀生物剂的例子包括氧化亚铜、硫氰酸亚铜、硫酸亚铜或者 2-巯基吡啶氧化铜。这些铜基杀生物剂可以单独或以这些化合物中两种或更多种的混合物形式使用。考虑到良好的综合物理和防污性能，具有低金属含量的氧化亚铜是优选的用于本发明防污涂层组合物中的铜基杀生物剂。由于氧化铜经常作为杂质存在于氧化亚铜中，所以涂层组合物可以含有最高至10 重量%的氧化铜，

优选最高至6重量%，更优选最高至3重量%，基于氧化亚铜的总重。在另一优选实施方案中，本发明的防污涂层组合物含有具有金属铜含量低于2重量%的氧化亚铜与2-巯基吡啶氧化铜的混合物。在这种情况下，氧化亚铜优选以20-60重量%的量存在，2-巯基吡啶氧化铜优选以1-15重量%的量存在。

如上所指出，本发明的涂层组合物基本上不含杀生物性锌化合物并且基本上不含松香。如果不符合这一要求，就不能获得本发明的有利效果。在本发明的上下文中所述表述“基本上不含”的意思是所述组分不致使有害地影响涂层组合物性能的量存在。对本申请来说，这意思是指涂层组合物含有少于1重量%的松香以及少于1重量%的杀生物性锌化合物，更优选涂层组合物含有少于0.1重量%的松香以及少于0.1重量%的杀生物性锌化合物，所述重量%基于涂层组合物的总含量计。

在本申请范围内，杀生物性锌化合物是用于防污涂层组合物中以提供对水生结污性生物的杀生物效应的锌化合物。含锌聚合物(A)在本发明范围内不是杀生物性锌化合物。为了有条理起见，应注意在本说明书上下文中，措词“不含松香”的意思是不含游离松香，也就是说，不含未与聚合物(A)或聚合物(B)键合的松香。游离松香的存在导致防污涂层组合物性能变差。

涂层组合物优选具有颜料体积浓度为，例如，15至55%，其定义为以百分比表示的在产品中颜料和/或增量剂和/或其它固体颗粒的总体积与不挥发性物质的总体积的比率。

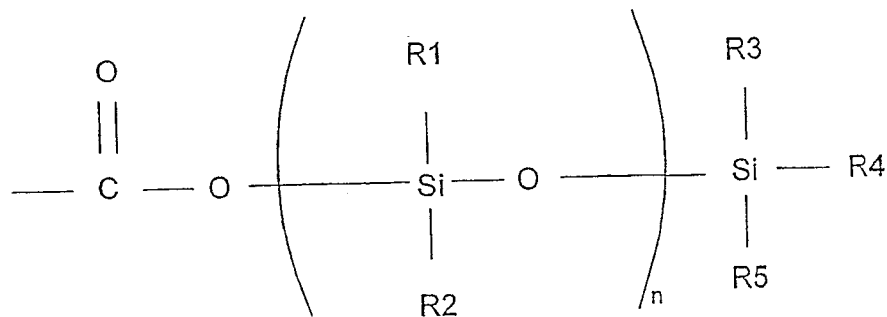
除了具有金属铜含量低于2重量%的用于水生生物的铜基杀生物剂以外，本申请的防污涂层组合物非必要地还包含具有用于水生生物的杀生物性性能的另外成分。此外，防污涂层组合物可以包含一种或多种非杀生物性颜料，和/或添加剂，如一种或多种增稠剂或触变剂，一种或多种湿润剂，增塑剂，填料，液体载体如有机溶剂、有机非溶剂或水等，它们均是本领域常规物质。

除了成膜聚合物(A)以外，本发明的防污涂层组合物非必要地还包

含另一种成膜聚合物(B)。聚合物(B),其以基于成膜组分总量计为80-0重量%的量存在,选自不含 $-X-[O-M-R]_n$ 端基,但在水中呈反应性、微溶于水、水敏性或不溶于水的聚合物。聚合物(B)可优选选自非水解性的不溶于水的成膜聚合物。

作为不含 $-X-[O-M-R]_n$ 端基,但在水中呈反应性的合适的聚合物(B)的例子,可以提及几种树脂。例如,合适的聚合物的例子是酸官能性成膜聚合物,其酸基被季铵基团或季磷基团封端。例如,这描述于W002/02698中。水反应性聚合物可以另选是含有键合(侧挂)至聚合物骨架的季铵基团和/或季磷基团的成膜聚合物。这些季铵基团和/或季磷基团被抗衡离子中和,或者,换言之被封端或封闭。所述抗衡离子由具有含有至少6个碳原子的脂肪族、芳族或烷芳族烃基的酸的阴离子残基组成。例如,这些体系描述于PCT/EP03/007693中。

合适的水反应性聚合物的另一个例子是甲硅烷基酯共聚物,其含有至少一个带有至少一个通式(I)的端基的侧链:

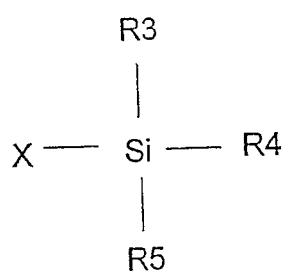


其中n是0或1至50的整数,且R1、R2、R3、R4与R5各自独立地选自非必要取代的 C_{1-20} 烷基,非必要取代的 C_{1-20} 烷氧基,非必要取代的芳基,以及非必要取代的芳氧基。优选在甲硅烷基酯共聚物中的基团R1 - R5中的至少一个是甲基、异丙基、正丁基、异丁基或苯基。更优选n是0,且R3、R4和R5相同或不同并表示异丙基、正丁基或异丁基。

含有至少一个带有至少一个上述通式(I)的端基的侧链的甲硅烷基酯共聚物可以,例如,通过将一种或多种可乙烯基聚合的单体与一种或多种含有一个或多个烯属双键和一个或多个上述端基(I)的单体

共聚合获得。可以与一种或多种含有一个或多个烯属双键和一个或多个上述端基(I)的单体共聚合的合适的可乙烯基聚合的单体的例子包括(甲基)丙烯酸酯类,如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸-2-乙基己基酯、甲基丙烯酸-2-羟乙基酯和甲基丙烯酸甲氧基乙基酯;马来酸酯类如马来酸二甲酯和马来酸二乙酯;富马酸酯类如富马酸二甲酯和富马酸二乙酯;苯乙烯、乙烯基甲苯、 α -甲基-苯乙烯、氯乙烯、乙酸乙烯酯、丁二烯、丙烯酰胺、丙烯腈、(甲基)丙烯酸、丙烯酸、甲基丙烯酸异冰片基酯、马来酸和它们的混合物。优选使用(甲基)丙烯酸甲酯或(甲基)丙烯酸乙酯与另一种可乙烯基聚合的单体的混合物。可以通过使用由疏水性和亲水性(甲基)丙烯酸酯形成的混合物来调节涂层的抛光速率。非必要地,包括亲水性共聚单体如(甲基)丙烯酸甲氧基乙基酯,或高级聚环氧乙烷衍生物如(甲基)丙烯酸乙氧基乙基酯、(甲基)丙烯酸丙氧基乙基酯、(甲基)丙烯酸丁氧基乙基酯,聚氧亚乙基二醇单烷基醚(甲基)丙烯酸酯如聚氧亚乙基(n=8)二醇单甲基醚甲基丙烯酸酯,或N-乙烯基吡咯烷酮。

含有一个或多个烯属双键和一个或多个上述端基(I)的可与一种或多种可乙烯基聚合的单体共聚的合适单体的例子包括含有一个或多个端基(I)的单体,其中n=0,且其可由通式(II)表示:



其中R3、R4和R5如上所定义,且X是(甲基)丙烯酰氧基基团、马来酰氧基基团或富马酰氧基基团。

例如,可以根据EP 0 297 505中所述方法,或根据EP 1 273 589及其中所引用文献中所述方法制备单体(II)。合适的(甲基)丙烯酸衍生的单体的例子包括:(甲基)丙烯酸三甲基甲硅烷基酯、(甲基)丙烯酸三乙基甲硅烷基酯、(甲基)丙烯酸三正丙基甲硅烷基酯、(甲基)丙

烯酸三异丙基甲硅烷基酯、(甲基)丙烯酸三正丁基甲硅烷基酯、(甲基)丙烯酸三异丁基甲硅烷基酯、(甲基)丙烯酸三叔丁基甲硅烷基酯、(甲基)丙烯酸三正戊基甲硅烷基酯、(甲基)丙烯酸三正己基甲硅烷基酯、(甲基)丙烯酸三正辛基甲硅烷基酯、(甲基)丙烯酸三正十二烷基甲硅烷基酯、(甲基)丙烯酸三苯基甲硅烷基酯、(甲基)丙烯酸三对甲基苯基甲硅烷基酯、(甲基)丙烯酸三苜基甲硅烷基酯、(甲基)丙烯酸二甲苯基甲硅烷基酯、(甲基)丙烯酸二甲基环己基酯、(甲基)丙烯酸乙基二甲基甲硅烷基酯、(甲基)丙烯酸正丁基二甲基甲硅烷基酯、(甲基)丙烯酸叔丁基二甲基甲硅烷基酯、(甲基)丙烯酸二异丙基-正丁基甲硅烷基酯、(甲基)丙烯酸正辛基二正丁基甲硅烷基酯、(甲基)丙烯酸二异丙基硬脂基甲硅烷基酯、(甲基)丙烯酸二环己基苯基甲硅烷基酯、(甲基)丙烯酸叔丁基二苯基甲硅烷基酯和(甲基)丙烯酸月桂基二苯基甲硅烷基酯。优选将(甲基)丙烯酸三异丙基甲硅烷基酯、(甲基)丙烯酸三正丁基甲硅烷基酯或(甲基)丙烯酸三异丁基甲硅烷基酯用于制备甲硅烷基酯共聚物。

另选, 此类其中酸基被封端的水反应性酸官能性成膜聚合物可以是羧酸官能性聚合物。例如, 它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的共聚物, 其中至少一些酸基已经转变为通式 $-COO-M-OH$ 的基团, 其中M是二价金属如铜、锌、钙、镁或铁, 如GB 2, 311, 070所述。

这种其中酸基被封端的水反应性酸官能性成膜聚合物的另一例子是作为胺盐形式的聚合物。优选它是含有至少一个具有8至25个碳原子的脂肪族烃基团的胺的盐和如EP 0 529 693所述的酸官能性成膜聚合物, 所述酸官能性聚合物优选是烯属不饱和羧酸、磺酸、酸式硫酸酯(acid sulphate ester)、磷酸或酸式磷酸酯(acid phosphate ester)与至少一种烯属不饱和共聚单体的加成共聚物, 所述不饱和羧酸例如是丙烯酸或甲基丙烯酸, 所述不饱和磺酸例如是2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸(AMPS), 且成膜聚合物优选是如WO 99/37723所述的含有有机环状酯单元的胺磺酸盐共聚物。

作为微溶于水或水敏性的合适的聚合物(B)的例子,可提及下列化合物:聚乙烯基甲基醚、聚乙烯基乙基醚、醇酸树脂、改性醇酸树脂、聚氨酯、饱和聚酯树脂及聚N-乙基吡咯烷酮。

作为不溶于水的合适的聚合物(B)的例子,可提及下列化合物:改性醇酸树脂、环氧聚合物、环氧酯、环氧氨基甲酸酯、聚氨酯、亚麻子油、蓖麻油、大豆油以及这些油类的衍生物。其它合适的不溶于水的聚合物或树脂的例子是:乙基醚聚合物,例如聚(乙基烷基醚),如聚乙烯基异丁基醚,或乙基烷基醚与乙酸乙烯酯或氯乙烯的共聚物;丙烯酸酯聚合物如优选在烷基中含有1至6个碳原子,以及可以含有共聚单体如丙烯腈或苯乙烯的一种或多种丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯的均聚物或共聚物;以及乙酸乙烯酯聚合物如聚乙酸乙烯酯或乙酸乙烯酯-氯乙烯共聚物。另选,不溶于水的聚合物或树脂可以是聚胺,特别是具有增塑作用的聚酰胺如脂肪酸二聚体的聚酰胺或以商标“Santiciser”销售的聚酰胺。

如果除成膜聚合物(A)外,涂层组合物还含有一种或多种聚合物(B),则这些其它聚合物在涂层组合物中可以占树脂总量的最高至80重量%。优选组合物含有0-20重量%的聚合物(B),基于涂层组合物中的树脂总量计,以得到高质量自抛光涂层。本发明的涂层组合物中存在的成膜组分的总量一般至少是3重量%,优选至少6重量%,更优选至少10重量%。一般最高至60重量%,优选最高至50重量%,更优选最高至45重量%。

涂层组合物可以含有本领域常规使用的其它组分。例如,作为可以在本发明中使用的合适增塑剂,可以例举下列物质:氯化石蜡、芳族磷酸酯如磷酸三异丙基苯基酯,以及邻苯二甲酸酯如邻苯二甲酸二辛酯。这些物质可以单独或组合使用。

形成成膜粘结剂的聚合物和其它可溶组分可以在形成至少部分涂层组合物溶剂的常用溶剂中混合,例如芳族烃如二甲苯、甲苯或三甲基苯,醇如正丁醇,醚醇如丁氧基乙醇或甲氧基丙醇,酯如乙酸丁酯或乙酸异戊酯,醚-酯如乙酸乙氧基乙基酯或乙酸甲氧基丙基酯,酮如

甲基异丁基酮或甲基异戊基酮，脂肪族烃如石油溶剂，或这些溶剂中两种或更多种的混合物。涂层组合物可另选是水基的。

本发明的防污涂层组合物可另外含有在水中溶解度为0.5至10ppm的非用于水生生物的杀生物剂的难溶颜料。此类颜料的例子包括氧化锌、硫酸钡、硫酸钙和白云石。可以使用难溶的杀生物性或非杀生物性颜料的混合物，例如作为高效杀生物性颜料的氧化亚铜，硫氰酸亚铜或2-巯基吡啶氧化铜，其可以非必要地与非杀生物性可溶颜料如氧化锌混合。

除具有低金属铜含量的用于水生生物的铜基杀生物剂外，防污涂层组合物还可以含有一种或多种用于水生生物的非含金属杀生物剂，即具有水生杀生物性能，且是杀生物剂，但其可以是或可以不是颜料的成分。这些化合物的例子是二硫化四甲基秋兰姆、亚甲基双(硫氰酸酯)、卡普坦、吡啶鎓三苯基硼，取代异噻唑酮如4,5-二氯-2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮，2-甲硫基-4-叔丁基氨基-6-环丙基氨基-s-三嗪、N-3,4-二氯苯基-N',N'-二甲基脲("Diuron")、2-(硫代氰基甲硫基)苯并噻唑、2,4,5,6-四氯-间苯二腈、dichlorofluanid(益发灵)、对甲抑菌灵(tolyfluanid)、2-(对氯苯基)-3-氰基-4-溴-5-三氟甲基吡咯、3-丁基-5-(二溴甲叉)-2(5H)-咪喃酮，3-(苯并(b)噻吩-2-基)-5,6-二氢-1,4,2-噁噻嗪-4-氧化物、L-薄荷醇、5-甲基-2-(异丙基)-环己醇、异丙隆(isoproturon)、thiabenzadole(涕必灵)、十二烷基胍单盐酸盐、绿麦隆(chlorotoluron)、cic-4-[3-(对-叔丁基苯基)-2-甲基丙基]-2,6-二甲基吗啉、伏草隆、灭菌丹、prometryn(扑草净)、chlorofenapyr、氯甲基正辛基二硫化物和2,3,5,6-四氯-4-(甲基-磺酰基)吡啶。非必要地，防污组合物含有一种或多种酸-官能性杀生物剂，例如，(9E)-4-(6,10-二甲基辛-9,11-二烯基)咪喃-2-羧酸和对-(磺氧基)肉桂酸(zosteric acid)，或季铵化合物如氯化十六烷基吡啶鎓。

许多这些非含金属杀生物剂是固体，且所有都难溶于水，可以有助于涂层组合物的"自抛光"作用。

涂层组合物可以另外含有不与水反应并且可以是高水不溶性(溶解度低于0.5重量ppm)的颜料,如二氧化钛或氧化铁或有机颜料如酞菁或偶氮颜料。这些高不溶性颜料优选用量少于涂层组合物的总颜料组分的60重量%,最优选少于40%。涂层组合物可另外含有常规增稠剂,特别是触变剂,如二氧化硅,膨润土或聚酰胺蜡和/或稳定剂,如沸石类或脂肪族或芳香族胺如脱氢枞胺。

本发明的涂层组合物通常作为面漆施用。因此,它可以在用于新造船(vessel)的普通涂覆方案中施用。但是,它还可以在已有船保养与修理中用作面漆,并且它还可以在含有杀生物性锌和/或松香物质的涂层上方施用作为面漆。

在本申请范围内,海水水环境是盐度为约35个实用盐度单位(psu,一种基于电导率测量的单位)的水环境,高盐度水环境是盐度为约15至35 psu的水环境,低盐度水环境是盐度为低于约15 psu的水环境,淡水水环境是含有占总溶解固体量计为低于约1000mg /升的水环境。低盐度水环境的例子有河口湾以及有高淡水输入量并且与海水进行有限交换的半封闭海洋环境,如波罗的海。淡水水环境的例子是河、湖和其它地表水。

实施例

组合物A至G的制备

在高速分散器中以所述重量份混合下列物质以制备防污涂层组合物:

组分	涂层组合物						
	A	B	C	D	E	F	G
成膜树脂X	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	12.2
增塑剂	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.2
触变剂	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.4
铜基杀生物剂A	0.0	40.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
铜基杀生物剂B	40.7	0.0	40.7	40.7	40.7	40.7	50.0
铜基杀生物剂C	4.5	4.5	3.4	2.2	1.1	0.0	0.0
锌基杀生物剂A	0.0	0.0	1.1	2.2	3.3	4.4	0.0
着色颜料	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	3
溶剂	34.3	34.3	34.3	34.3	34.3	34.3	31.2

成膜树脂X是基本上根据EP0779304 - A1的制备实施例1的丙烯酸共聚物，其中丙烯酸单元被与环烷酸残基键合的铜封端。

铜基杀生物剂A是金属铜含量为2.7重量%的氧化亚铜颜料；铜基杀生物剂B是金属铜含量为0.6重量%的氧化亚铜颜料；铜基杀生物剂C是基本上不含金属铜的2-巯基吡啶氧化铜颜料。

锌基杀生物剂A是2-巯基吡啶氧化锌颜料。

溶剂是二甲苯、丁醇、甲基异丁基酮和丁氧基丙醇的混合物，成膜树脂A是与其它涂层组合物组分混合前在溶剂中制备的。

上文中，涂层组合物A是本发明的组合物，而涂层组合物B至G作为对比。

实施例1 -铜杀生物剂中金属铜含量的影响

向各250 ml容器中分别装入涂层组合物A和涂层组合物B，将容器密封并放入45℃的贮存烘箱中，定时监测涂层组合物的稳定性。1个月后，涂层组合物B显示严重的颜料沉降与附聚，该涂层组合物不再适于施用。相反，涂层组合物A在6个月后只显示轻微的颜料沉降。在用刮刀搅拌下该沉降的颜料容易地再次分散，且该涂层组合物仍然适合于

施用。

这一结果表明，金属铜含量占铜基杀生物剂总重为低于2重量%的防污涂层组合物具有提高的贮存稳定性。

实施例2 - 杀生物性锌化合物对淡水性能的影响

(a) 淡水软化

测试涂层通过使用棒状施涂器将涂层组合物A, C, D, E和F流延涂布至单独脱脂的玻璃板(约15 cm x 10 cm)上而制备。测试前在环境条件下干燥涂层膜。然后通过ISO 1522中描述的König摆杆阻尼法测定涂层硬度。硬度以从6°阻尼至3°的摆杆摇摆次数而定。

然后将涂层在23 °C下在淡水中浸渍21天,在从水中取出并在涂层干透之前立即再次测定硬度。

结果示于下表中。

(b) 吸水率

测试涂层通过使用立方体施涂器将涂层组合物A, C, D, E和F流延涂布至单独预称重的脱脂载玻片(约2cm x 5cm)上而制备。在环境条件下干燥涂层膜,称量干燥的涂覆载玻片以确定所施涂涂层组合物的重量。然后将涂覆的载玻片在23°C下浸渍于淡水中7天。然后将载玻片在从水中取出并在涂层干透前立即再次称重以确定吸水率,以干膜原重的百分比表示。

结果示于下表中。

	涂层组合物				
	A	C	D	E	F
淡水浸渍前König摆杆硬度(摇摆次数)	12	12	11	11	11
淡水浸渍后König摆杆硬度(摇摆次数)	15	15	10	9	8
吸水率(wt%)	10.4	26.8	45.0	49.7	46.1

这些结果表明,当浸入于淡水环境中时,锌基杀生物剂的存在对

涂层组合物的膜性能有有害的影响，导致涂层过量的吸水率和过度软化。

实施例3 2-巯基吡啶氧化铜存在的影响

作为防污性能测试，施涂涂层组合物A和涂层组合物G于已经预涂有商业防腐蚀底漆的胶合板上，并将胶合板浸入Newton Ferrers, Devon, 英格兰的Yealm河; Burnham-on-Crouch, Essex, 英格兰的Crouch河以及新加坡Changi的Johor海峡的天然水中。定时评价涂层组合物膜的污着生物的沉降，并以0至100的标度评分，其中0表示覆盖整个涂层组合物膜的软体和硬体动物，藻类和矿泥的严重沉降，100表示涂层组合物膜无结污。结果示于下表中。

	涂层组合物A			涂层组合物G		
	新加坡	Devon, UK	Essex, UK	新加坡	Devon, UK	Essex, UK
1个月 防污性能	100	100	100	100	100	100
3个月 防污性能	68	80	68	48	52	64
10个月 防污性能	68	92	68	20	4	20
14个月 防污性能	40	52	40	20	4	20

这些结果表明当配方中含有 2-巯基吡啶氧化铜时，本发明的涂层组合物显示优异的防污性能。

实施例4-杀生物性锌化合物对盐水性能的影响

使用棒状施涂器向单独脱脂的玻璃板（约15cm×10cm）上流延涂布涂层组合物A和F以制备测试涂层。测试前在环境条件下干燥涂层膜。然后通过ISO 1522中所描述的König摆杆阻尼法测定涂层硬度。硬度以从6°阻尼至3°的摆杆摇摆次数而定量。

然后将涂层在23 °C下在海水中浸渍14天,并在从水中取出并在涂层干透之前立即再次测定其硬度。

结果示于下表中:

	涂层组合物	
	B	F
海水浸渍前Konig摆杆硬度(摇摆次数)	12	11
海水浸渍后Konig摆杆硬度(摇摆次数)	13	12

这些结果表明,与浸入于淡水环境中的结果相反,当浸入于海水环境中时锌基杀生物剂的存在对涂层组合物的膜性能没有有害影响,没有导致涂层过度软化。

实施例5 本发明其它实施方案

在高速分散器中以所述重量份混合下列物质来制备防污涂层组合物:

组分	涂层组合物		
	H	I	J
成膜树脂X	0.0	17.6	0.0
成膜树脂Y	14.8	0.0	14.5
增塑剂	3.6	4.6	3.6
触变剂	0.5	0.6	0.5
铜基杀生物剂A	0.0	0.0	0.0
铜基杀生物剂B	0.0	0.0	0.0
铜基杀生物剂C	4.6	9.4	4.5
铜基杀生物剂D	0.0	0.0	40.6
铜基杀生物剂E	0.0	19.8	0.0
锌基杀生物剂A	0.0	0.0	0.0
氧化锌	39.3	0.0	0.0
着色颜料	6.3	7.9	6.2
溶剂	30.9	40.1	36.1

成膜树脂Y是丙烯酸共聚物,其基本上等同于其中丙烯酸单元被与环烷酸残基键合的锌封端的成膜树脂X。

铜基杀生物剂D是金属铜含量低于0.001重量%的氧化亚铜颜料。铜基杀生物剂E是基本上不含金属铜的硫氰酸铜颜料。

吸水率

如实施例2(b)所述进行涂层组合物H, I和J的吸水率测量。

	H	I	J
吸水率 (wt %)	0.1	4.9	16.0

这些结果进一步说明本发明的涂层组合物的实用性。