



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101970529 B

(45) 授权公告日 2014. 02. 19

(21) 申请号 200980105039. 7

(22) 申请日 2009. 02. 12

(30) 优先权数据

20080774 2008. 02. 13 NO

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 08. 12

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2009/000991 2009. 02. 12

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/100908 EN 2009. 08. 20

(73) 专利权人 乔顿有限公司

地址 挪威桑讷菲尤尔

(72) 发明人 M·达灵

(74) 专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理

有限公司 11280

代理人 曹津燕

(51) Int. Cl.

C08G 63/16 (2006. 01)

C09D 167/02 (2006. 01)

C08G 18/42 (2006. 01)

(56) 对比文件

WO 2005/000939 A1, 2005. 01. 06, 权利要求
2, 说明书第 6 页第 20-24 行.

WO 2005/000939 A1, 2005. 01. 06, 权利要求
2, 说明书第 6 页第 20-24 行.

US 5412062 A, 1995. 05. 02, 说明书第 2 栏第
50-53 行, 实施例 2.

CN 1832981 A, 2006. 09. 13, 权利要求 6-12.

审查员 程晓奕

权利要求书2页 说明书20页

(54) 发明名称

防污组合物

(57) 摘要

本发明涉及聚草酸酯作为用于防污涂层组合物的粘合剂的用途, 以及包含聚草酸酯的防污涂层组合物。

1. 一种防污涂层组合物,所述防污涂层组合物包含至少一种聚草酸酯以及至少一种生物活性剂,所述生物活性剂防止海洋生物体沉积在表面上和 / 或防止海洋生物体在表面上生长和 / 或促使海洋生物体从表面上离开。

2. 根据权利要求 1 所述的防污涂层组合物,其特征在于,所述聚草酸酯包含草酸或其衍生物与至少一种二醇的缩聚反应产物。

3. 根据权利要求 2 所述的防污涂层组合物,其特征在于,在缩聚反应中,所述草酸或其衍生物与二醇的摩尔比率小于 2.0 且大于 0.5。

4. 根据权利要求 3 所述的防污涂层组合物,其特征在于,在缩聚反应中,所述草酸或其衍生物与二醇的摩尔比率不超过 1.0。

5. 根据权利要求 2-4 中任一项所述的防污涂层组合物,其特征在于,所述草酸或其衍生物为草酸二烷基酯。

6. 根据权利要求 5 所述的防污涂层组合物,其特征在于,所述草酸或其衍生物为草酸二甲酯或草酸二乙酯。

7. 根据权利要求 2-4 中任一项所述的防污涂层组合物,其特征在于,所述二醇是饱和的且是脂肪族的。

8. 根据权利要求 2-4 中任一项所述的防污涂层组合物,其特征在于,芳香族二醇占用于缩聚反应的二醇总量的 50mol% 或更少。

9. 根据权利要求 8 所述的防污涂层组合物,其特征在于,芳香族二醇占用于缩聚反应的二醇总量的不超过 30mol%。

10. 根据权利要求 9 所述的防污涂层组合物,其特征在于,芳香族二醇占用于缩聚反应的二醇总量的不超过 10mol%。

11. 根据权利要求 2-4 中任一项所述的防污涂层组合物,其特征在于,不饱和脂肪族二醇占用于缩聚反应的二醇总量的 10mol% 或更少。

12. 根据权利要求 2-4 中任一项所述的防污涂层组合物,其特征在于,所述聚草酸酯包含来源于具有超过两个羟基基团的多元醇的重复单元。

13. 根据权利要求 12 所述的防污涂层组合物,其中,多元醇占缩聚反应中存在的二醇和多元醇总量的 10mol% 或更少。

14. 根据权利要求 2-4 中任一项所述的防污涂层组合物,其特征在于,所述聚草酸酯包含一种或多种由二胺、二羧酸或其衍生物、或者羟基官能羧酸或其衍生物的缩聚反应得到的单元。

15. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的防污涂层组合物,其特征在于,所述聚草酸酯具有 1,000 至 40,000 的重均分子量(Mw)。

16. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的防污涂层组合物,所述防污涂层组合物包含一种或多种溶剂。

17. 根据权利要求 16 所述的防污涂层组合物,所述防污涂层组合物包含二甲苯。

18. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的防污涂层组合物,其特征在于,所述防污涂层组合物还包含一种或多种添加剂,所述添加剂选自其它粘合剂、增塑剂、颜料、延展剂、填充剂、脱水剂、干燥剂、固化剂、触变剂、增稠剂、抗沉降剂、增强剂、稀释剂和其它溶剂。

19. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的防污涂层组合物,其特征在于,所述防污涂层组

合物为物理干燥的涂层组合物。

20. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的防污涂层组合物,其特征在于,所述防污涂层组合物为固化涂层组合物。

21. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的防污涂层组合物,其特征在于,所述聚草酸酯具有羟基官能端基,并且所述组合物包含固化剂,所述固化剂选自异氰酸酯、聚合异氰酸酯和异氰酸酯预聚物。

22. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的防污涂层组合物,其特征在于,所述聚草酸酯具有环氧基官能端基,并且所述组合物包含固化剂,所述固化剂选自胺和聚胺。

23. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的防污涂层组合物,其特征在于,固体含量不小于以重量计的 50%。

24. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的防污涂层组合物,其特征在于,所述防污涂层组合物具有的挥发性有机化合物含量为 400g/L 以下。

25. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的防污涂层组合物,其中,所述至少一种聚草酸酯是无定形的。

26. 一种试剂盒,所述试剂盒包含 (I) 含有至少一种聚草酸酯的如权利要求 1-25 中任一项所述的防污涂层组合物和 (II) 至少一种固化剂。

27. 一种用如权利要求 1-25 中任一项所述的防污涂层组合物涂覆的物体。

28. 一种防止物体结垢的方法,所述方法包括将所述物体的至少一部分用如权利要求 1-25 中任一项所述的防污涂层组合物涂覆。

防污组合物

[0001] 本发明涉及聚草酸酯作为粘合剂用于防污涂层组合物的用途,并且涉及包含这样的粘合剂(特别优选为聚草酸酯本身)的防污涂层组合物。

[0002] 浸没在海水中的表面由于海洋生物体(如绿藻和褐藻,藤壶、贻贝、管虫等)而结污垢。在海洋的建筑构造(船、石油平台、浮标等)上,这样的污垢是不希望的,并且造成经济损失。污垢可能导致表面的生物降解,增大负载以及加速腐蚀。在船上,污垢将增大摩擦阻力,这会导致速度减小和/或增大燃料消耗。这还可能导致可控性的降低。

[0003] 为了防止海洋生物体的沉积和生长,使用防污涂料。这些涂料通常包含膜形成粘合剂和不同的组分,如颜料、填充剂、溶剂和生物活性物质。

[0004] 到2003年为止,市场上最成功的防污涂层体系为三丁基锡自抛光共聚物体系。这些防污涂层的粘合剂体系为具有三丁基锡侧基的线型丙烯酸共聚物。在海水中,聚合物逐渐水解释放作为有效杀生物剂的三丁基锡。现在,含有羧酸基团的剩余丙烯酸共聚物变得可充分溶解或分散在海水中,被冲洗掉或从涂层表面腐蚀掉。该自抛光作用使得涂层中生物活性化合物可控制释放,获得出色的防污效果以及平滑的表面,并且因此减小了摩擦阻力。

[0005] 2001年的IMO会议“International Convention on the Control of Harmful Anti-fouling System on ships”禁止了从2003年开始应用的含有TBT的新防污涂层,以及从2008年开始在船外壳上应用的含有TBT的防污涂层。

[0006] 近年来,已经开发了新的防污涂层体系,并且被称为TBT禁令的结果。今天,在市场上杀生物剂防污涂层的一个广泛的类别为模拟TBT自抛光共聚物涂层的自抛光防污涂层。这些防污涂层基于具有可水解侧基且无杀生物剂性能的(甲基)丙烯酸共聚物。水解的机理与含有共聚物的TBT相同。这赋予聚合物相同的可控溶解性,并且从而使防污化合物从涂层膜中可控制的释放。今天,最成功的自抛光体系是基于甲硅烷基酯官能化的(甲基)丙烯酸共聚物。例如,这些涂层组合物在EP 0 646 630、EP 0 802 243、EP 1 342 756、EP 1 479 737、EP 1 641 862、WO 00/77102、WO 03/07083和WO 03/080747中有描述。

[0007] 上述防污涂层体系通过在聚合物主链上的侧基的水解来降解的,生成水可腐蚀的聚合物。聚合物主链上的侧基的水解导致羧酸盐的形成,这使得聚合物具有亲水性,且因此具有可腐蚀性。需要特定量的可水解基团以在水解后得到足够的亲水性以及可腐蚀的聚合物。该技术的一个缺点是聚合物的分子量影响腐蚀速率,而高分子量聚合物由于聚合物链的延长而会具有较低的腐蚀速率。而且,甲硅烷基酯共聚物技术是昂贵的。

[0008] 获得水可腐蚀聚合物的另一种方法是通过向聚合物骨架中引入可水解的基团,导致聚合物结构降解,这造成聚合物膜或涂层膜的腐蚀。聚酐是一类通过骨架水解来降解的聚合物。聚酐因其表面降解性质而被详细报道。表面降解是获得成功的防污涂层最重要的因素之一。特定的芳香族聚酐作为粘合剂在防污涂层组合物中的用途,例如被描述在WO2004/096927中。

[0009] 然而,酐基在湿气的存在下是极易变化的,并且因此难以设计成基于聚酐的并表现出缓慢且可控的水解的用于防污涂层的涂层体系。于是,用于防污涂层组合物的聚酐通

常具有高含量的芳香单元以控制水解。

[0010] 我们已惊奇地发现聚草酸酯是一类适于在防污涂层中作为粘合剂的聚合物。利用聚草酸酯形成的涂层膜通过聚草酸酯中的聚合物骨架降解来显现必要的表面降解。在这些化合物中的骨架水解比在聚酐中的更容易控制。由于在草酸酯单元中两个邻近的羰基基团,酯基团被激活并易于水解。聚草酸酯比酐在普通的有机溶剂中具有更好的溶解性,并且比起用于防污涂层组合物的芳香族聚酐产生更柔韧的涂层膜。

[0011] 使用通过聚合物骨架水解的自抛光粘合剂的益处包括腐蚀交联聚合物以及高分子量聚合物成为可能的事实。聚草酸酯技术相对于当今商用方案,甲硅烷基技术的最大优点之一是粘合剂的成本相当低。聚草酸酯还使得防污涂层的形成更易于满足关于 VOC(挥发性有机化合物)含量的法律规定。现在更优选的是,任何防污涂层具有小于 400g/L 的 VOC 含量。相比于利用基于甲硅烷基共聚物的粘合剂体系,这更容易利用聚草酸酯粘合剂来实现。

[0012] 聚草酸酯不是新的化合物。在 EP-A-1505097 中,提到的各种聚草酸酯适用于形成有形的制品或膜。许多其它的文献描述了各种聚草酸酯的制备,但是之前没有人认识到这些化合物作为用于基于海洋制品的防污涂层组合物中的自抛光粘合剂的有用性。

[0013] 本发明的目的在于提供防污涂层组合物,该防污涂层组合物可以以普通的施用方法来施用,例如通过将涂层组合物涂布或喷射到存在问题的表面上。本发明还提供了具有良好机械性能、可控自抛光性能和良好防污性能的防污涂层膜。这些目的都是通过将聚草酸酯用作防污涂层组合物中的粘合剂来获得的。

[0014] 因此,从一个方面来看,本发明提供了至少一种聚草酸酯在防污涂层组合物中作为粘合剂的用途。

[0015] 从另一个方面来看,本发明提供了用于防污涂层组合物的粘合剂,其中,所述粘合剂包含聚草酸酯。

[0016] 从另一个方面来看,本发明提供了防污涂层组合物,该防污涂层组合物包含至少一种聚草酸酯和至少一种其它组分。具体地,本发明提供了防污涂层组合物,该防污涂层组合物包含至少一种聚草酸酯和溶剂。还有,本发明提供了防污涂层组合物,该防污涂层组合物包含至少一种聚草酸酯和至少一种生物活性剂。

[0017] 从另一个方面来看,本发明提供了防止物体结垢的方法,该方法包括将发生结垢的所述物体的至少一部分用如上所述的防污涂层组合物来涂覆。

[0018] 从另一个方面来看,本发明提供了用如上所述的防污涂层组合物涂覆的物体。

[0019] 术语粘合剂为本领域的术语。粘合剂为防污涂层组合物中实际形成膜的组分。粘合剂赋予粘结性并且将组合物的组分粘结在一起。

[0020] 用于本发明中的至少一种聚草酸酯可以为线型或支化的聚合物。优选为共聚物,例如无规共聚物或嵌段共聚物。聚草酸酯的重复单元可以是饱和的和 / 或不饱和的脂肪族单元和 / 或脂环族单元和 / 或芳香族单元。重复单元可以是未取代的或者是被取代的。将理解的是,本发明任何聚草酸酯包含至少两个草酸酯单元,优选为至少 5 个草酸酯单元,例如至少 8 个草酸酯单元。

[0021] 本发明的聚草酸酯将优选地由至少一种草酸酯单体和至少一种二醇单体聚合形成。

[0022] 本发明的聚草酸酯可以通过使用本领域已知和使用的各种方法中的任何一种来缩聚。普通的缩聚反应的实例包括草酸和二醇之间的直接酯化反应；草酸二烷基酯和二醇之间的酯交换反应；草酰氯与二醇在溶液中的反应；以及草酰氯与二醇或二醇的碱性盐之间的界面缩合反应，或者草酸的碱性盐，例如草酸钠或草酸钾与二醇之间的界面缩合反应。缩聚反应可以在熔融状态或在溶液中进行。聚合可以在熔融缩聚条件下或在溶液中进行。

[0023] 任选地，缩聚在催化剂的存在下进行。催化剂优选地包括至少一种选自镁、钙、钛、锆、钒、锰、铁、钴、锌、铝、锑、锡、磷和锑的化合物的成分。在化合物中，优选有机金属化合物，更优选有机钛化合物和有机锡化合物。有机钛化合物的实例包括钛醇盐，例如三异丙基钛酸盐、四异丙氧基钛、乙二醇钛、丁氧基钛、己烯乙二醇钛酸盐和四异辛基钛酸盐。有机锡化合物的实例包括 2-乙基己酸锡、二月桂酸二丁基锡、三(2-乙基己酸)单丁基锡、氧化二丁基锡、氧化二辛基锡和氧化单丁基锡。

[0024] 制备聚草酸酯的初始材料取决于如上所述的聚合方法中显示的聚合过程。然而，聚草酸酯由草酸及其衍生物，即草酸酯单体形成的。其衍生物的意思是指其单酯或二酯、其一酸卤化物或二酸卤化物（例如氯化物）、或其盐，例如其碱性金属盐。理想地，任何衍生物都是以下所述草酸化合物中的一种。

[0025] 用于聚合反应的草酸酯单体可以是草酸的酯，特别是二酯。酯可以是烷基酯、烯基酯或芳基酯。用于制备聚草酸酯的适合的草酸二烷基酯的实例包括草酸二甲酯、草酸二乙酯、草酸二丙酯和草酸二丁酯。

[0026] 贯穿本申请，任何烷基基团可以具有 1-10 个碳原子、优选为 1-6 个碳原子。任何烯基基团可以具有 2-10 个碳原子，优选为 2-6 个碳原子。任何芳基基团可以具有 6-20 个碳原子，优选为 6-10 个碳原子。任何环状基团可以具有 3-20 个碳原子，优选为 4-15 个碳原子，特别是 5-10 个碳原子。

[0027] 草酸二烷基酯是优选的。

[0028] 其它优选的草酸根单体为草酸；草酰氯；以及草酸的盐，例如其碱性金属盐，如草酸钠或草酸钾。

[0029] 要用来制备本发明聚草酸酯的草酸酯单体混合物落在本发明的范围内。在使用混合物的情况下，优选使用两种草酸二烷基酯。然而，理想地，仅仅一种草酸酯单体被用于聚合反应。

[0030] 制备聚草酸酯的二醇的实例包括饱和脂肪族二醇以及饱和脂环族二醇，不饱和脂肪族二醇或者不饱和芳香族二醇。直链或支链饱和脂肪族二醇是优选的。

[0031] 优选的二醇包括 C_{3-20} 脂肪族二醇或 C_{4-20} 脂环族二醇，如 1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、1,2-戊二醇、1,4-戊二醇、1,5-戊二醇、2,4-戊二醇、1,2-己二醇、1,5-己二醇、1,6-己二醇、2,5-己二醇、1,7-庚二醇、1,2-辛二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,2-十二烷二醇、1,12-十二烷二醇、1,14-十四烷二醇、1,2-十六烷二醇、1,16-十六烷二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇（新戊二醇）、3-甲基-1,3-丁二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、2,3-二甲基-2,3-丁二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇、2,4-二甲基-2,4-戊二醇、2-甲基-2-丙基-1,3-丙二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、2,5-二甲基-2,5-己二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、2,2-二丁基-1,3-丙二醇、1,2-环己二醇、1,3-环己二醇、1,4-环己二醇、

1,2- 环己烷二甲醇、1,4- 环己烷二甲醇、环癸二醇、二丙二醇、二甘醇、五乙二醇、六乙二醇和羟基三甲基乙酸羟基三甲基乙酯 (hydroxypivalyl hydroxypivalate)、及其混合物。优选的二醇为 C_{3-10} 脂肪族或 C_{5-10} 脂环族二醇。

[0032] 最优选的二醇为 2- 丁基 -2- 乙基 -1,3- 丙二醇、2,2,4- 三甲基 -1,3- 戊二醇、4- 环己烷二甲醇、1,3- 环己烷二甲醇、和新戊二醇及其混合物。

[0033] 具体地,优选的是,至少一种用于制备本发明的聚草酸酯的二醇为具有高达 20 个碳原子,例如 5-15 个碳原子的饱和脂肪族支链二醇。优选地,使用至少两种饱和支链二醇,或者饱和直链二醇与饱和支链二醇的混合物、或者饱和环状二醇与饱和支链二醇的混合物。

[0034] 如果使用支链二醇,那么优选地其占用于聚合反应的二醇组分的至少 50wt%。

[0035] 优选的不饱和脂肪族二醇为 C_4-20 的不饱和脂肪族二醇,例如 2- 丁烯 -1,4- 二醇、3- 丁烯 -1,2- 二醇、3- 己烯 -1,6- 二醇和单烯烃。

[0036] 优选的芳香族二醇为 C_6-20 芳香族二醇,例如氢醌、甲基氢醌、间二苯酚、2- 甲基间二苯酚、焦儿茶酚、1,2- 苯二甲醇、1,3- 苯二甲醇、1,4- 苯二甲醇、双酚 A、双酚 E、双酚 F、双酚 M、双酚 P、双酚 S、双酚 Z、双酚 AF、双酚 AP、4,4'- 二羟基二苯酮、4,4'- 双酚、2,2'- 双酚、1,2- 二羟基萘、1,4- 二羟基萘、1,5- 二羟基萘、1,6- 二羟基萘、1,7- 二羟基萘、2,3- 二羟基萘、2,6- 二羟基萘、2,7- 二羟基萘、和 1,8- 萘二甲醇;

[0037] 上述二醇可以单独使用或者与两种或更多种二醇组合使用。优选地,使用两种或更多种二醇的混合物来制备本发明的聚草酸酯。

[0038] 用于制备聚草酸酯的初始材料优选地以草酸或其衍生物对二醇的摩尔比率小于 2 且大于 0.5,更优选地以不超过 1.0) 来使用。在一些实施方案中,特别是在聚草酸酯在使用中将被固化的情况下,二醇是过量的。在其它实施方案中,特别是在涂层为物理干燥涂层的情况下,草酸酯单体将是过量的。

[0039] 优选地,聚草酸酯由脂肪族二醇或脂环族二醇来制备。因此,脂肪族二醇或脂环族二醇优选地占用于形成聚草酸酯的二醇总量的至少 50mol%,优选地为至少 75mol%,任选地为 100mol%。

[0040] 芳香族二醇的量应该优选地为二醇总量的 50mol% 或更少,更优选地为 25mol% 或更少,且最优选地为 10mol% 或更少。不饱和芳香族二醇的量应该优选地为二醇总量的 10mol% 或更少。

[0041] 聚草酸酯聚合物的结构将影响聚合物的性质。聚合物中的支化和“星”形聚合物为有用的结构变体的实例,其可以有利地用于改变聚合物的性质,例如在有机溶剂中的溶解度、在聚合物共混物中混溶性以及机械性能。

[0042] 为了获得聚草酸酯中的支化结构和星形结构,在具有超过两种官能团,例如可以参与聚合反应的三种官能团的化合物的存在下进行缩聚。适合的化合物的实例包括多元醇,例如 C_3-20 多元醇,如甘油、三羟甲基甲烷、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、1,2,4- 丁三醇、1,2,6- 己三醇、丁四醇、季戊四醇、二(三羟甲基丙烷)1,2,7,8- 辛四醇、三甘醇、二季戊四醇、连苯三酚和间苯三酚;

[0043] 聚羧酸,例如 C_4-20 聚羧酸,如 1,2,4- 苯三酸、1,3,5- 苯三酸和 1,2,4,5- 苯四酸;

[0044] 聚羧酸的烷基酯如 1,2,4- 苯三酸三甲基酯;和

[0045] 聚羧酸酐如 1,2,4- 苯三酸酐和 1,2,4,5- 苯四酸二酐。与这些支链单体关联使用的术语“聚”表示在分子中存在 3 个或更多个官能团（即，酸基、羟基等）。因此，这些基团使得在聚合物骨架之外形成聚合物侧链。

[0046] 其它适合的聚官能化化合物的实例包括苹果酸、酒石酸和柠檬酸。

[0047] 具有超过两个羟基基团的多元醇是优选用来获得支化聚草酸酯和星形聚草酸酯的化合物。任何支化反应剂，例如多元醇的量应当优选为反应剂类型，例如二醇 / 多元醇组合的总量的 10mol% 或更少。太多的支化导致凝胶化以及组合物不能施用于物体。

[0048] 任选地，其它官能化化合物可以包括调节聚草酸酯聚合物性质的共单体。这样的化合物可以用于调节诸如水解速率和机械性能之类的参数。这些官能化化合物优选地具有两种反应官能团，例如两种酯基团、酸基团、氨基基团或羟基基团，或它们的混合物，并且会被称为双官能化化合物。这些化合物在聚合物过程中可以形成其它单体。适合的双官能化化合物的实例包括：

[0049] 二羧酸烷基酯如对苯二甲酸二甲酯、间苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二甲酯、丙二酸二甲酯、异丁基丙二酸二甲酯、琥珀酸二甲酯、戊二酸二甲酯、己二酸二甲酯、庚二酸二甲酯、辛二酸二甲酯、壬二酸二甲酯、癸二酸二甲酯、巴西酸二甲酯、戊烯二酸二甲酯、丙二酸二乙酯、甲基丙二酸二乙酯、琥珀酸二乙酯、戊二酸二乙酯、己二酸二乙酯、庚二酸二乙酯、辛二酸二甲酯、壬二酸二甲酯、癸二酸二甲酯、琥珀酸二丁酯、己二酸二丁酯和癸二酸二丁酯；

[0050] 二羧酸如对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、1,4- 亚苯基二乙酸、1,3- 亚苯基二乙酸、1,2- 亚苯基二乙酸、环己烷二羧酸、马来酸、富马酸、丙二酸、异丁基丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷基二酸、巴西酸、戊烯二酸和二聚体脂肪酸；

[0051] 二羧酸酐如琥珀酸酐、马来酸酐、柠檬酸酐、戊二酸酐、二甘醇酸酐、邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、5- 降冰片烯 -2,3- 二羧酸酐和 1,8- 萘酸酐；

[0052] 羟基官能化羧酸的烷基酯如 3- 羟基苯甲酸甲酯、4- 羟基苯甲酸甲酯、香子兰酸甲酯、4- 羟基苯乙酸甲酯、3- 羟基苯甲酸乙酯、4- 羟基苯甲酸乙酯、3- 羟基丁酸甲酯、2- 羟基异丁酸甲酯、10- 羟基癸酸甲酯、3- 羟基丁酸乙酯、2- 羟基异丁酸乙酯、2- 羟基己酸乙酯和 6- 羟基己酸乙酯；

[0053] 羟基官能化羧酸如水杨酸、3- 羟基苯甲酸、4- 羟基苯甲酸、香子兰酸、2- 羟基苯乙酸、3- 羟基苯乙酸、4- 羟基苯乙酸、乙醇酸、3- 羟基丁酸、2- 羟基异丁酸和蓖麻油酸；

[0054] 二胺如 1,2- 乙二胺、1,2- 丙二胺、1,3- 丙二胺、1,4- 丁二胺、1,5- 戊二胺、1,6- 己二胺、1,7- 庚二胺、1,8- 辛二胺、1,9- 壬二胺、1,10- 癸二胺、1,12- 十二烷基二胺、2- 甲基 -1,5- 戊二胺、2- 丁基 -2- 乙基 -1,5- 戊二胺、2,2,4- 和 2,4,4- 三甲基 -1,6- 己二胺、0,0'- 双 (3- 氨基丙基) 乙二醇、0,0'- 双 (3- 氨基丙基) 二乙二醇、1,2- 二氨基环己烷、1,4- 二氨基环己烷、1,2- 亚苯基二胺、1,3- 亚苯基二胺、1,4- 亚苯基二胺、1,3- 双 (氨基甲基) 苯、1,4- 双 (氨基甲基) 苯、1,4- 二氨基萘、1,5- 二氨基萘、1,8- 二氨基萘、4,4'- 亚甲基二苯胺、4,4'- 氧代二苯胺和 1,1,1- 三 (氨基甲基) 乙烷。

[0055] 本文所使用的任何二羧酸的烷基酯、二羧酸酐、二胺、羟基官能化羧酸、羟基官能化羧酸的烷基酯、或者二羧酸可以具有高达 20 个的碳原子。

[0056] 用于制备本发明的聚草酸酯的特别优选的组合为如上所述的草酸酯单体和双官能化化合物的组合。最特别的是,双官能化化合物将含有至少一种羧酸基团或其酯,优选地为两种羧酸基团或其酯。因此,特别优选的反应剂组合为草酸酯单体与二羧酸的烷基酯、二羧酸酐或二羧酸。

[0057] 通过在聚合前将所有初始材料混合来获得聚草酸酯共聚物。通过混合所有反应剂,形成的聚草酸酯通常为所使用的所有单体统计学上的无规共聚物(即,引入的各种单体的量大体上反应了在起始混合物中各种单体的量)。聚草酸酯嵌段聚合物通过在仅两种单体最初聚合后在聚合过程中随后加入初始材料或通过制备连接在一起的嵌段聚合物来获得。

[0058] 尽管使用 100–250°C,例如 150–220°C 的通常温度,但是聚合条件可以是广泛变化的。在缩聚期间形成缩合物(通常为水或醇)。在继续聚合期间优选地通过蒸馏来将其去除。这可以在减压的条件下实现。聚合优选地在惰性气氛,例如氮中进行。

[0059] 本发明的聚草酸酯优选地具有 1,000–100,000,更优选为 1000–40,000,特别是 1000 至 10,000 的数均分子量(Mn)。

[0060] 本发明的聚草酸酯优选地具有 1,000–200,000,例如 1,000 至 100,000,更优选为 1000 至 40,000,特别是 1000 至 25000 的重均分子量(Mw)。在一些实施方案中,Mw 可以是 10,000 至 40,000,例如 20,000 至 40,000。

[0061] 具体地,对于物理干燥涂层而言,Mw 应当优选为 20,000–40,000。这确保了形成良好的膜性质,并且保持可接受的溶解性。对于固化体系而言,Mw 应当优选为 1,000–10,000。

[0062] 在本发明进一步优选的实施方案中,聚草酸酯是无定形的。无定形的意思是聚草酸酯不具有可辨别的熔点,即,为非晶态的。由于利用无定形的聚草酸酯增加了其在通常用于防污组合物的有机溶剂中的溶解性,因此优选使用无定形的聚草酸酯。然而,值得注意的是,可以成功地将这样的无定形聚合物用作防污涂层组合物中的自抛光粘合剂。

[0063] 尽管本领域已知的一些聚草酸酯用于其它领域,但是适用于本发明的一些聚草酸酯是新的且构成本发明的另一方面。

[0064] 因此,从另一方面来看,本发明提供了可通过至少一种草酸或其衍生物与至少两种二醇缩聚来获得的聚草酸酯,其中所述二醇中的至少一种是具有高达 20 个碳原子的饱和支链二醇。

[0065] 非常优选使用至少两种饱和支链二醇、饱和直链二醇与饱和支链二醇的混合物、或饱和环状二醇与饱和支链二醇的混合物。任何二醇可以具有高达 20 个的碳原子,例如高达 10 个碳原子。优选的二醇如上所列。

[0066] 在一个实施方案中,至少一种聚草酸酯在物理干燥防污涂层组合物中作为粘合剂,即通过挥发性组分,例如溶剂的蒸发来干燥的防污涂层组合物。这些组合物通常不含有固化剂。在物理干燥的涂层中,粘合剂的溶解性是重要的。这样的涂层组合物的聚草酸酯不得不高度溶解在使用的有机溶剂中,以使得形成具有适当的固体含量和适当的用以普通方法来施用的性质的涂层组合物。

[0067] 因此,优选的是,用于本发明的任何聚草酸酯具有在用于防污组合物的溶剂中的至少 50wt% 的溶解度,优选为在溶剂中至少 75wt% 的溶解度,例如在溶剂中至少 95wt% 的溶解度。因此,例如至少 1kg 的聚草酸酯应当溶解在 1kg 的溶剂中。优选的溶剂如下所述。

特别优选二甲苯。

[0068] 因此,优选的是,至少一种聚草酸酯占防污涂层组合物的至少 3wt % 例如至少 5wt %,也可能是至少 10wt %。技术人员应当理解的是,使用的聚草酸酯粘合剂的含量将取决于使用的防污化合物的量,例如氧化亚铜的量。

[0069] 聚草酸酯的溶解性,例如可以通过利用柔性结构单元和 / 或通过利用多官能结构单元,特别是如上所述的双官能化结构单元来支化聚合物来改进。

[0070] 在另一个实施方案中,本发明涉及聚草酸酯在可固化的防污涂层组合物中作为粘合剂的用途。聚草酸酯具有与固化剂,例如增链剂或链交联剂反应的官能化端基。得到的固化涂层膜通常会具有改进的水解性质和机械性能。通常使用可固化的涂层以提供具有低挥发性有机化合物 (VOC) 含量和足够粘度的防污涂层组合物,是为了通过普通的施用方法来施用。

[0071] 端基的官能度将取决于初始材料、初始材料之间的比率以及制备过程。端基可易于被改性成适用于许多固化反应的其它官能团。可固化的端基的实例包括羟基基团、不饱和烯基基团、以及环氧基基团。

[0072] 聚草酸酯,特别是利用在缩聚反应中二醇过量来制备的那些,具有羟基端基。这些端基与固化剂,例如异氰酸酯单体、聚合异氰酸酯和异氰酸酯预聚物反应。

[0073] 例如,可以通过将聚草酸酯中的羟基基团与表氯醇反应来引入环氧基基团。

[0074] 例如,可以通过将聚草酸酯中的羟基基团与不饱和烯羧酸,例如丙烯酸或甲基丙烯酸反应来引入不饱和烯基团,例如甲基丙烯酸基团。

[0075] 因此,本文所使用的术语聚草酸酯覆盖了本来就含有可固化端基或被改性成含有可固化端基的化合物。已被改性成含有可固化端基的化合物可以是指专门改性端基的聚草酸酯。

[0076] 要理解的是,在将涂层施用于物体之前,例如在涂覆前的一个小时或更少,即刻将防污涂层和固化剂混合。因此,优选的是,将固化剂分开提供给防污涂层的剩余组分以防止在涂层已被施用到物体之前固化。因此,本发明的涂层组合物可以以多包装 (优选为双包装) 制剂的形式提供。

[0077] 因此,从另一方面看,本发明提供了试剂盒,该试剂盒包含 (I) 含有至少一种聚草酸酯,例如本文所述的和 (II) 至少一种固化剂。

[0078] 还相信的是,在这之前,没有人制备出可固化且已被固化的自抛光防污涂层组合物。因此,从另一方面来看,本发明提供了可固化或已被固化的自抛光涂层组合物。

[0079] 术语自抛光涂层是本领域的术语,并且在本文被用于表示可腐蚀且可水解的涂层。

[0080] 因此,尽管可固化防污涂层组合物可以是单包装体系,但优选为多包装体系。在施用前,要立即按有关混合组分的说明来提供。

[0081] 因此,优选的是,提供的防污涂层不含任何固化剂。然而,在施用期间且一旦施用,优选的是防污涂层组合物包含固化剂。

[0082] 本发明的防污涂层组合物应当优选具有 45wt % 以上,例如以重量计的 50 % 以上,例如 55wt % 以上,优选地 60wt % 以上的固体含量。

[0083] 更优选地,防污涂层组合物应当具有 400g/L 以下,例如 390g/L 以下的挥发性有机

化合物 (VOC) 含量。VOC 含量可以在具有其中加入固化剂或不加入这样固化剂的防污涂层上测定。在使用固化剂的情况下,优选的是,加入固化剂的混合物的 VOC 含量小于 400g/L,更优选地小于 375g/L,特别是小于 350g/L。可以计算 (ASTM D5201-01) 或测定 VOC 含量,优选测定。

[0084] 本发明的聚草酸酯会在海水中降解,并且释放具有与初始材料相似或相同结构单元的化合物。对海洋生物体具有生物活性的初始材料可以生成作为防污剂自身的聚草酸酯。然而,优选地,初始材料选自生成聚草酸酯的化合物,所述聚草酸酯降解成对海洋生物体不具有生物活性的组分。在这样的方案中,本发明的防污涂层组合物将需要含有至少一种能够防止在物体上结污垢的化合物,例如生物活性剂,特别是杀生物剂。

[0085] 本发明的防污涂层组合物包含至少一种聚草酸酯以及至少一种其它组分。

[0086] 本发明的防污涂层组合物优选地包含一种或多种生物活性剂。即使本发明的防污涂层组合物包含生物活性聚草酸酯,那么其还可以包含一种或多种生物活性剂。

[0087] 因此,从另一方面看,本发明提供了防污涂层组合物,该防污涂层组合物包含如本文所述的聚草酸酯以及至少一种生物活性剂,优选为杀生物剂。

[0088] 生物活性剂/化合物是指任何防止海洋生物体沉积在表面上和/或防止海洋生物体在表面上生长和/或促使海洋生物体从表面上离开的化学性化合物。无机生物活性化合物的实例包括铜、铜的化合物如氧化铜,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、硫化铜;以及偏硼酸钡。

[0089] 有机金属生物活性化合物的实例包括 2- 巯基吡啶氧化锌;有机铜的化合物,如 2- 巯基吡啶氧化铜、乙酸铜、环烷酸铜、8- 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(五氯苯酚)铜;二硫代氨基甲酸盐化合物,如双(二甲基二硫代氨基甲酸)锌、乙烯基双(二硫代氨基甲酸)锌、乙烯基双(二硫代氨基甲酸)锰和乙烯基双(二硫代氨基甲酸)锰锌复合盐;

[0090] 有机生物活性化合物的实例包括杂环化合物,如 2-(叔-丁基氨基)-4-(环丙基氨基)-6-(甲基硫代)-1,3,5-三嗪、4,5-二氯-2-正-辛基-4-异噻唑啉-3-酮、1,2-苯异噻唑啉-3-酮、2-(硫代氰酰甲基硫代)-1,3-苯并噻唑和 2,3,5,6-四氯-4-(甲基磺酰)吡啶;脲的衍生物,如 3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲;羧酸、磺酸和次磺酸的酰胺和亚酰胺,如 N-(二氯氟甲基硫代)邻苯二甲亚酰胺、N-二氯氟甲基硫代-N,N'-二甲基-N-苯基硫酰胺、N-二氯氟甲基硫代-N,N'-二甲基-N-对-甲苯基磺酰胺和 N-(2,4,6-三氯苯基)马来酰胺;其它有机化合物,如吡啶三苯基硼、氨基三苯基硼、3-碘-2-丙炔基-N-丁基氨基甲酸酯、2,4,5,6-四氯异邻苯二甲腈和对-((二碘甲基)磺酰)甲苯。

[0091] 生物活性剂的其它实例可以为四烷基膦卤化物;胍衍生物;含咪唑的化合物,如美托咪唑及其衍生物;和酶,如氧化酶,蛋白水解、半纤维素水解、纤维素水解、脂解以及淀粉水解活性酶。

[0092] 任选地,生物活性化合物可以是被包裹的或被吸附在惰性载体上的或被结合至其它材料而用于释放。

[0093] 生物活性化合物可以单独使用或以混合物使用。在防污涂层中已知这些生物活性剂的用途,并且它们的用途为技术人员所熟悉。

[0094] 本发明的防污组合物中生物活性剂的总量可以为 0.5 至 80wt%,例如 1 至

70wt%。要理解的是,所述组分的量将取决于最终应用和使用的生物活性化合物来变化。

[0095] 除了聚草酸酯和生物活性化合物之外,根据本发明的防污涂层组合物任选地包含一种或多种组分,所述组分选自其它粘合剂、颜料、延展剂和填充剂、脱水剂和干燥剂、添加剂、溶剂和稀释剂。

[0096] 可以使用其它粘合剂来调节防污涂层组合物的自抛光性质和机械性能。除了根据本发明的防污涂层中的聚草酸酯之外,可以使用的粘合剂的实例包括松香材料,如木松香、塔罗油松香和胶松香;

[0097] 松香的衍生物如氢化或部分氢化的松香、歧化松香、二聚体松香、聚合松香、马来酸酯、富马酸酯、以及松香和氢化松香的其它酯、树脂酸铜、树脂酸锌、树脂酸钙、树脂酸镁、和松香和聚合松香的其它金属树脂酸盐、以及如 WO 97/44401 中所描述的那些。

[0098] 树脂酸及其衍生物如**琥珀**树脂和桉树胶树脂;含有其它羧酸的化合物如松香酸、新松香酸、脱水松香酸、二水松香酸、四氢松香酸、断脱水松香酸、海松酸、paramatrinic acid、异海松酸、左旋海松酸、贝壳杉二羧酸、山达海松酸、月桂酸、硬脂酸、异硬脂酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、异壬酸、叔碳酸、环烷酸、塔罗油脂肪酸、椰子油脂肪酸、大豆油脂肪酸及其衍生物;

[0099] 甲硅烷基酯共聚物,例如如 US4,593,055、EP0 646 630 和 NO 2007 3499 中所描述的;

[0100] 酸官能化聚合物,其中用结合至一价有机残基的二价金属来封闭酸基团,例如如在 EP 0 204 456 和 EP 0 342 276 中所描述的;或者用结合到羟基残基的二价金属来封闭酸基基团,例如如在 GB 2 311 070 和 EP 0 982 324 中所描述的;或者例如如 EP 0 529 693 中所描述的胺;

[0101] 亲水性共聚物,例如如 GB 2 152 947 中所描述的(甲基)丙烯酸共聚物、以及如在 EP 0 526 441 中所描述的聚(N-乙烯基吡咯烷酮)共聚物和其它共聚物。

[0102] (甲基)丙烯酸聚合物和共聚物,如聚(丙烯酸正丁酯)、聚(丙烯酸正丁酯-共-异丁基乙烯基醚);

[0103] 乙烯基醚聚合物和共聚物如聚(甲基乙烯基醚)、聚(乙基乙烯基醚)、聚(异丁基乙烯基醚)、聚(氯乙烯-共-异丁基乙烯基醚);

[0104] 脂肪族聚酯,如聚乳酸、聚乙醇酸、聚(2-羟基丁酸)、聚(3-羟基丁酸)、聚(4-羟基戊酸)、聚己酸内酯和含有两种或更多种选自以上所述单元的脂肪族聚酯共聚物;

[0105] 含有金属的聚酯例如如 EP 1 033 392 和 EP 1 072 625 中所描述的。

[0106] 醇酸树脂和改性的醇酸树脂;和

[0107] 如 WO 96/14362 所述的其它缩聚物。

[0108] 脱水剂和干燥剂通过去除由原材料,例如颜料和溶剂引入的湿气或由在防污涂层组合物中的羧酸化合物与二价和三价金属化合物之间的反应生成的水来改进防污涂层组合物的储存稳定性。可以用于根据本发明的防污涂层组合物的脱水剂和干燥剂包括有机和无机化合物。脱水剂和干燥剂的实例包括无水硫酸钙、无水硫酸镁、无水硫酸钠、无水硫酸锌、分子筛和沸石;原酸酯如原甲酸三甲基酯、原甲酸三乙基酯、原甲酸三丙基酯、原甲酸三异丙基酯、原甲酸三丁基酯、原乙酸三甲基酯和原乙酸三乙基酯;酮缩醇;乙缩醛;烯醇醚;原硼酸酯如硼酸三甲基酯、硼酸三乙基酯、硼酸三丙基酯、硼酸三异丙基酯、硼酸三丁基酯

和硼酸三叔丁基酯；硅酸酯如三甲氧基甲基硅烷、硅酸四乙酯和聚硅酸乙酯；和异氰酸酯如异氰酸对甲苯磺酰酯。

[0109] 优选的脱水剂和干燥剂为无机化合物。

[0110] 颜料和无机颜料的实例如二氧化钛、氧化铁、氧化锌、磷酸锌、石墨和碳黑；有机颜料如酞菁化合物和偶氮颜料。

[0111] 延展剂和填充剂的实例为诸如白云石、plastorite、方解石、石英、重晶石、菱镁矿、文石、硅石、硅灰石、滑石、绿泥石、云母、高岭土和长石之类的矿石；合成的无机化合物如碳酸钙、碳酸镁、硫酸钡、硅酸钙和二氧化硅；聚合微球和无机微球如未涂覆或涂覆的中空固体玻璃珠、未涂覆或涂覆的中空固体陶瓷珠、聚合材料如聚（甲基丙烯酸甲酯）、聚（甲基丙烯酸甲酯-共-二甲基丙烯酸乙二醇酯）、聚（苯乙烯-共-二甲基丙烯酸乙二醇酯）、聚（苯乙烯-共-二乙烯基苯）、聚苯乙烯、聚氯乙烯。

[0112] 可以加入到防污涂层组合物的添加剂的实例为增强剂、触变剂、增稠剂、抗沉降剂、增塑剂和溶剂。

[0113] 增强剂的实例为薄片和纤维。纤维包括天然无机纤维和合成无机纤维，如含硅的纤维、碳纤维、氧化物纤维、碳化物纤维、氮化物纤维、硫化物纤维、磷酸盐纤维、矿物纤维；金属纤维；天然有机纤维和合成有机纤维，如纤维素纤维、橡胶纤维、丙烯酸纤维、聚酰胺纤维、聚亚酰胺、聚酯纤维、聚酰胺纤维、聚氯乙烯纤维、聚乙烯纤维、以及如 WO 00/77102 中所描述的那些。优选地，纤维具有 25 至 2,000 μm 的平均长度和 1 至 50 μm 的平均厚度，平均长度与平均厚度间比率至少为 5。

[0114] 触变剂，增稠剂和防沉降剂的实例为硅石如热解法硅石、有机改性的粘土、酰胺蜡、聚酰胺蜡、酰胺衍生物、聚乙烯蜡、氧化的聚乙烯蜡、氢化蓖麻油蜡、乙基纤维素、硬脂酸铝及其混合物。

[0115] 增塑剂的实例为氯代链烷烃、邻苯二甲酸酯、磷酸酯、硫代酰胺、己二酸酯和环氧化植物油。

[0116] 通常，任何这些任选的组分在防污组合物中的含量可以为大约 0.1 至 50wt%，通常为 0.5 至 20wt%，优选为 0.75 至 15wt%。要理解的是，这些组分的量将取决于最终使用来变化。

[0117] 非常优选的是，防污组合物含有溶剂。该溶剂优选为挥发性的且优选为有机的，其可以具有大于 0.05 (n-BuAc = 1) 的蒸发速率。有机溶剂和稀释剂的实例为芳香烃，如二甲苯、甲苯、1,3,5-三甲基苯；酮，如甲乙酮、甲基异丁基酮、甲基异戊基酮、环戊酮、环己酮；酯，如乙酸丁酯、乙酸叔丁酯、乙酸戊酯、乙酸异戊酯、乙二醇甲基醚乙酸酯；醚，如乙二醇二甲基醚、二乙二醇二甲基醚、二丁基醚、二噁烷、四氢呋喃；醇，如正丁醇、异丁醇、苄醇；醚醇，如丁氧基乙醇、1-甲氧基-2-丙醇；脂肪烃，如white spirit；以及任选地两种或更多种溶剂和稀释剂的混合物。

[0118] 优选的溶剂为芳香族溶剂，特别是芳香烃的混合物和二甲苯。

[0119] 优选地，溶剂的量尽可能低，但优选足以溶解至少一种聚草酸酯。溶剂的含量可以高达组合物的 50wt%，优选为高达组合物的 45wt%，例如高达 40wt%，但可以低至 15wt% 或更小，例如 10wt% 或更小。并且，技术人员将理解的是溶剂含量将取决于存在的其它组分和涂层组合物的最终用途来变化。

[0120] 供选择地,涂层可以分散在用于在涂层组合物中形成膜组分的有机非溶剂中,或分散在水性分散剂中。

[0121] 本发明的防污涂层组合物可以被施用到任何整体或部分会结垢的物体表面。表面可能持久或间隔地位于水下(例如通过潮汐运动、不同的货物装载或膨胀)。物体表面通常会船体的外壳或固定于海洋的物体,如石油平台或浮标的表面。可以借助任何常规的方式,例如将涂层(例如利用刷子或辊)涂布或喷射到物体上来完成涂层组合物的施用。通常,表面将需要与海水分离来涂覆。涂层的施用可以如本领域常规已知的方式来完成。

[0122] 现在,将参照以下非限定性的实施例来详细说明本发明。

[0123] 聚合物溶液浓度的测定

[0124] 根据 ASTM D2196 利用配备有 LV-2 或 LV-4 轴的 Brookfield DV-I 粘度计以 12rpm 来测定聚合物的粘度。在测试之前,将聚合物的温度设定为 $23.0 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 。

[0125] 聚合物溶液固体含量的测定

[0126] 根据 ISO 3151 来测定聚合物溶液的固体含量。取出 $0.6\text{g}+0.1\text{g}$ 的测试样品并在 150°C 的通风烘箱中干燥 30 分钟。剩余材料的重量被认为是非挥发性物质(NVM)。非挥发性物质的含量以重量百分比来表示。给出的值是三个平行测试样品的平均值。

[0127] 聚合物平均分子量分布的测定

[0128] 聚合物通过凝胶渗透色谱法(GPC)测试来表征。利用购自 Polymer Laboratories 配备有两个串联设置的 PLgel $5\mu\text{m}$ Mixed-D 柱的 Polymer Laboratories PL-GPC 50 仪器、在环境温度下以四氢呋喃作为洗脱液并且以 $1\text{mL}/\text{min}$ 的恒定流动速率以及利用折射率检测器来测定分子量的分布(MWD)。利用购自 Polymer Laboratories 的 Easivials PS-H 标准的聚苯乙烯来校准柱。利用购自 Polymer Laboratories 的 Cirrus 软件来处理数据。

[0129] 以相当于 5mL THF 中包含 25mg 的干燥聚合物溶解一定量聚合物溶液来制备样品。在取样进行 GPC 测试前,将样品在室温下保持最少 3 个小时。

[0130] 重均分子量(M_w)、数均分子量(M_n)、以及以 M_w/M_n 表示的多分散性指数(PDI)被记录在表中。

[0131] 玻璃化转变温度的测定

[0132] 通过差示扫描量热分析(DSC)测试来获得玻璃化转变温度(T_g)。在 TA Instruments DSC Q200 上进行 DSC 测试。通过将少量的聚合物溶液转移到铝盘并且将样品在 50°C 下干燥最少 10h 并在 150°C 下干燥最少 1h 来制备样品。将大约 10mg 的干燥聚合物材料样品在打开的铝盘中测量,并且用空盘作为参比物以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的加热和冷却速率来记录扫描。第二次加热的玻璃化转变的开始值被认为是聚合物的 T_g 。

[0133] 实施例 1:通过在熔体下的酯交换来制备聚草酸酯的一般步骤

[0134] 将 100g 包含 1.0 摩尔当量的草酸二乙酯或者 1.0 摩尔当量的草酸二乙酯与二羧酸酯的混合物、1.0 摩尔当量的一种或多种二醇、和 0.02 摩尔当量催化剂的混合物的初始材料装入配备有磁力搅拌器、温度计、冷凝器和氮入口的 500mL 三颈玻璃烧瓶中。在控温油浴中在通入氮的情况下将混合物缓慢加热到 190°C ,同时蒸馏冷凝液。控制加热的温度使得出口的温度不超过冷凝液的沸点。将温度保持在 190°C 直到收集了冷凝液理论量的 80-90%。关闭氮入口并施加真空。逐渐调节真空使降至 0.1mbar 。将温度在 190°C 保持 2-4 小时。在真空下将聚合物的熔体冷却到大约 100°C 。移去真空并加入溶剂。将聚合物

溶液冷却到室温。

[0135] 表 1 中的聚草酸酯 PO-1 至 PO-4 是根据本实施例步骤制备的。

[0136] 表 1 :聚草酸酯溶液 PO-1 至 PO-4 的成分和性质

[0137]

			PO-1	PO-2	PO-3	PO-4
反应器 进料 (g)	二羧酸酯	草酸二乙酯	54.06	50.13	50.09	30.14
		间苯二甲酸二甲酯	-	-	-	21.56
	二醇	1,4-环己烷二甲醇	26.67	21.27	14.83	22.88

[0138]

		新戊二醇	19.26	-	-	-
		2,2,4-三甲基-1,3-戊二 醇	-	28.59	35.08	-
		2-丁基-2-乙基-1,3-丙 二醇	-	-	-	25.42
		1,6-己二醇	-	-	-	-
	催化剂	氧化二丁基锡	0.0376	0.0349	0.0348	0.0322
稀释剂 (g)	溶剂	二甲苯	43.94	45.59	45.61	49.25
聚合物 溶液的 性质	理论 NVM (wt%)		60	60	60	60
	实际的 NVM (wt%)		59.4	58.1	57.2	59.5
	粘度 (cP)		7,050	2,200	1,250	2,750
	Mw (×1000)		24.1	23.4	18.6	12.8
	Mn (×1000)		8.3	5.6	4.7	5.0
	PDI		2.9	4.2	4.0	2.6
	Tg (°C)		15	15	12	14

[0139] 实施例 2 :通过在熔体中的酯交换来制备聚草酸酯的一般步骤

[0140] 将 250g 包含 1.0 摩尔当量的草酸二乙酯或者 1.0 摩尔当量的草酸二乙酯与二羧酸酯的混合物、1.05 摩尔当量的一种或多种二醇、和 0.02 摩尔当量催化剂的混合物的初始材料装入配备有磁力搅拌器、温度计、冷凝器和氮入口的 250ml 控温反应器中。在通入氮的情况下将混合物缓慢加热到 190℃,同时蒸馏冷凝液。控制加热的温度使得出口的温度不超过冷凝液的沸点。进行预聚合反应直到收集了冷凝液理论量的 80-90%。关闭氮入口并施加真空。逐渐调节真空使其降至 100mbar。将温度和真空保持 3 个小时。在真空中将聚合物的熔体冷却到大约 100℃。移去真空并加入溶剂。将聚合物溶液冷却到室温。

[0141] 表 2 中的聚草酸酯 PO-5 至 PO-19 是根据本实施例步骤制备的。

[0142]

表 2: PO5 至 PO-19 的聚草酸酯溶液的组分和性质

		PO-5	PO-6	PO-7	PO-8	PO-9	PO-10	PO-11	PO-12	PO-13
反应器 进料 (g)	二羧酸酯		112.19	118.83	119.25	124.20	116.05	119.67	117.23	131.46
	二醇	间苯二甲酸二甲酯	-	-	-	-	-	-	-	-
		1,4-环己烷二甲醇	63.46	-	61.93	-	-	37.29	-	-
		新戊二醇	-	-	-	32.61	-	31.42	21.99	50.66
		2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇	64.35	62.58	-	-	-	-	-	35.56
		2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇	-	68.58	68.82	93.19	133.95	-	67.66	131.46
		六乙二醇和羟基三甲基乙酸 羟基三甲基乙酸酯	-	-	-	-	-	61.62	43.12	-
		1,6-己二醇	-	-	-	-	-	-	-	28.74
		1,4-丁二醇	-	-	-	-	-	-	-	42.67
	催化剂	氧化二丁锡	0.0872	0.0848	0.0851	0.0886	-	-	-	0.0964
稀释剂(g)	溶剂	四丁氧基钛(IV)	-	-	-	-	0.1144	0.1179	0.1456	-
		二甲苯	74.13	75.03	74.92	73.58	75.79	74.81	75.47	71.62
	理论 NVM(wt%)		70	70	70	70	70	70	70	70
	实际 NVM(wt%)		65.7	65.5	67.8	67.1	66.4	67.6	67.1	66.4
	粘度(cP)		470	125	1067	285	235	495	200	310
	Mw(×1000)		4.7	3.5	6.4	3.9	3.8	4.1	3.6	5.8
聚合物 溶液的 性质	Mw(×1000)		2.2	1.6	2.7	1.8	1.8	2.2	1.8	2.5

[0143]

	PDI	2.2	2.1	2.4	2.1	2.2	1.9	2.0	2.3	2.3
	Tg(°C)	9	-9	2	-9	-13	-1	-9	-15	-20

表 2: PO-5 至 PO-19 的聚草酸酯溶液的组分和性质 (续)

		PO-14	PO-15	PO-16	PO-17	PO-18	PO-19
反应器进料 (g)	二羧酸酯	128.06	132.67	140.37	135.83	120.96	70.65
	间苯二甲酸二甲酯	-	-	-	-	-	54.76
	1,4-环己烷二甲醇	-	-	-	-	-	40.67
	新戊二醇	-	29.86	31.59	-	-	-
	2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇	67.44	-	-	-	-	-
	2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇	-	53.60	-	-	62.83	83.93
	六乙二醇和羧基三甲基乙酸羧基三甲基乙酯	-	-	-	-	-	-
	1,6-己二醇	54.50	33.88	-	-	46.33	-
	1,4-丁二醇	-	-	27.34	44.09	-	-
	2-乙基-1,3-己二醇	-	-	50.70	70.08	-	-
催化剂	双酚 A	-	-	-	-	7.96	-
	氧化二丁锡	0.0914	-	0.0976	0.0969	-	0.0798
	四丁基氧(钛)(IV)	-	0.1274	-	-	-	-
	2-乙基己酸锡(II)	-	-	-	-	0.1377	-
稀释剂(g)	溶剂	72.54	71.29	69.21	70.44	67.01	80.31

[0144]

	理论 NVM(wt%)	70	70	70	70	70	70	70
聚合物 溶液的性质	实际 NVM(wt%)	64.8	68.1	65.4	64.4	69.3	65.9	70
	粘度(cP)	200	350	240	173	338	490	
	Mw(×1000)	4.6	5.5	4.2	3.7	5.7	3.5	
	Mw(×1000)	2.0	2.4	2.0	1.8	2.5	2.0	
	PDI	2.3	2.3	2.2	2.0	2.2	1.8	
	Tg(℃)	-30	-22	-17	-25	-27	9	

[0145] 实施例 3:通过在熔体中的酯交换来制备聚草酸酯的步骤

[0146] 将 54.0g 的草酸、45.5g 的 1,4- 环己烷二甲醇、50.5g 的 2- 丁基 -2- 乙基 -1,3- 丙

二醇、0.498g 的 2-乙基己酸锡 (II) 和 5.0g 的二甲苯装入配备有机械搅拌器、温度计、冷凝器、脱水器和氮入口的 250ml 的控温反应器。在通入氮的情况下缓慢加热混合物直到回流。连续调节温度以保持回流直到在反应器中的温度达到 210℃。将温度在 210℃ 下保持 3.5 个小时。在脱水器中收集了水理论量的大约 90%。将聚合物的熔体冷却到大约 100℃, 并加入 85.9g 的二甲苯。将聚合物溶液冷却到室温。

[0147] 得到的聚草酸酯具有 2,800 的 M_w 、1.9 的 PDI。

[0148] 实施例 4: 制备防污涂层组合物的一般步骤

[0149] 利用高速分散混合器将成分混合并磨碎至 $< 30 \mu m$ 的细度。任何对碾磨过程中高剪切力和高温敏感的成分都在出口处被加入。制备涂层组合物的组成显示在表 3 和表 4 中。仅在使用之前, 将任何固化剂和加速剂混合。

[0150] 防污涂层组合物粘度的测定

[0151] 根据 ATSM D4287 利用锥板式粘度计来测定防污涂层组合物的高剪切粘度。

[0152] 防污涂层组合物的挥发性有机化合物含量的计算

[0153] 根据 ASTM D5201 来计算防污涂层组合物的挥发性有机化合物 (VOC) 含量。

[0154] 在海水中防污涂层膜抛光速率的测定

[0155] 通过测量涂层膜的膜厚度随时间的减小来测定抛光速率。对于该测试而言, 使用 PVC 盘。利用膜施用器将涂层组合物以径向条纹施用于盘上。通过适当的电子膜厚度测量仪的方式来测量干燥涂层膜的厚度。将 PVC 盘固定在轴上, 并在容器中旋转, 海水流过该容器中。使用已被过滤的且温度被调节至 $25^\circ C \pm 2^\circ C$ 的中性海水。以有规律的间隔取出 PVC 盘来测量膜的厚度。在测量盘厚度之前, 将盘清洗并在室温下干燥过夜。

[0156] 表 3: 以重量份计的物理干燥涂层组合物 C-1 至 C-3 的成分

[0157]

		C-1	C-2	C-3
粘合剂	聚草酸酯溶液	PO-1	PO-3	PO-4
		30.68	31.85	30.63
杀生物剂	氧化亚铜	36.72	36.71	36.72
	吡啶硫酮铜	1.35	1.35	1.35
颜料	氧化铁红	1.21	1.21	1.21
	二氧化钛	1.18	1.18	1.18
延展剂	含量为 99.0-99.5%的 氧化锌	0.97	0.97	0.97
	硫酸钡	9.57	9.57	9.57
	霞石正长岩	2.95	2.95	2.95
脱水剂	硫酸钙	1.36	1.36	1.36
触变剂	Disparlon A603-20X ⁽¹⁾	1.92	1.92	1.92
	Disparlon 4401-25X ⁽²⁾	0.88	0.88	0.88
溶剂	二甲苯	5.46	4.30	5.51
	Solvesso 100	5.75	5.75	5.75
涂层性质	粘度(cP)	620	200	260
	计算的 VOC(g/L)	450	450	450
	抛光速率($\mu\text{m}/\text{月}$)	5.1	2.3	2.1

[0158] (1)Disparlon A603-20X 为二甲苯中 20% 的酰胺蜡, 产自 Kusumoto Chemicals, Ltd.

[0159] (2)Disparlon 4401-25X 为二甲苯中 25 % 的聚乙烯蜡, 产自 Kusumoto Chemicals, Ltd.

[0160]

表 4: 以重量份计的两组分可固化涂层组合物 C4 至 C9 的成分

	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9
粘合剂	PO-5	PO-6	PO-7	PO-8	PO-9	PO-11
	27.57	26.43	27.67	26.38	26.39	26.40
杀生物剂	39.63	39.62	39.77	39.75	39.63	39.74
	1.59	1.60	1.61	1.61	1.59	1.61
颜料	1.96	1.97	1.98	1.98	1.96	1.98
	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
延展剂	7.44	7.44	7.46	7.46	7.44	7.46
	5.18	5.18	5.20	5.19	5.17	5.19
脱水剂	2.83	2.84	2.85	2.85	2.82	2.85
	1.20	1.21	1.21	1.21	1.20	1.21
触变剂	2.09	2.08	2.08	2.08	2.09	2.08
	0.52	0.53	0.53	0.53	0.52	0.53
溶剂	4.64	4.65	5.02	4.96	5.02	4.95
	4.37	5.47	3.61	5.01	5.17	5.01
加速剂	250ppm	250ppm	250ppm	250ppm	350ppm	350ppm
	335	335	335	335	335	335
涂层性质	3.7	3.6	3.0	4.4	2.8	5.2

[0161]

- (1) Disparlon A603-20X 为二甲苯中 20%的酰胺蜡, 产自 Kusumoto Chemicals, Ltd。
- (2) Disparlon 4401-25X 为二甲苯中 25%的聚乙烯蜡, 产自 Kusumoto Chemicals, Ltd。
- (3) Desmodur N75 BA 为乙酸丁酯中 75%的基于六亚甲基二异氰酸酯(HDI)的脂肪族聚异氰酸酯树脂, 产自 Bayer Material Science AG。

[0162] 当与表 3 和表 4 涂层同时测试时, 参比涂料的抛光速率为 $2.3\mu\text{m}/\text{月}$ 。参比涂料是购自 Jotun AS 的 SeaQuantum Classic light red, 这是一种基于以水解性有机甲硅烷基

聚合物作为粘合剂的高性能自抛光防污涂层。

[0163] 数据显示了包含聚草酸酯粘合剂的防污体系是自抛光的。自抛光需要将杀生物剂可控的滤去来维持表面不具有海洋生物体。我们的结果显示本发明的聚草酸酯粘合剂比含有参比的商购甲硅烷基酯共聚物粘合剂的结垢组合物抛光得快。

[0164] 由于水解速率取决于温度,因此可以有利地将更快的抛光体系用于移动缓慢(例如,小于 10 哩 / 小时)和 / 或在冷水中(例如,小于 10℃)运行的固定装置或容器上。