



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102224209 A

(43) 申请公布日 2011. 10. 19

(21) 申请号 200980147064. 1

(22) 申请日 2009. 12. 18

(30) 优先权数据

2008-328306 2008. 12. 24 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 05. 24

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2009/071146 2009. 12. 18

(87) PCT申请的公布数据

W02010/073995 JA 2010. 07. 01

(71) 申请人 独立行政法人海上技术安全研究所

地址 日本东京都

申请人 中国涂料株式会社

日立化成工业株式会社

(72) 发明人 松冈一祥 村上陆尚 山根健次

仁井本顺治 葛原亨 川口健一

小岛靖

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243

代理人 钟晶 於毓楨

(51) Int. Cl.

C09D 167/00 (2006. 01)

C09D 5/16 (2006. 01)

C09D 7/12 (2006. 01)

C09D 193/04 (2006. 01)

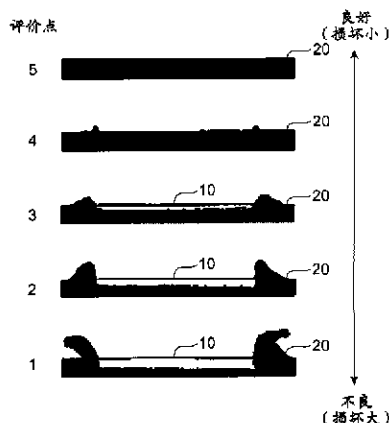
权利要求书 1 页 说明书 20 页 附图 1 页

(54) 发明名称

防污涂料组合物、防污涂膜及基材的防污方法

(57) 摘要

本发明的二液型水解型防污涂料组合物特征为：含有第 1 成分和第 2 成分，所述第 1 成分含有固体成分的酸值为 50 ~ 200、固体成分的羟基值为 100 以下、25℃时的粘度为 500mPa · s 以下的聚酯树脂，所述第 2 成分为含有氧化锌和氧化亚铜的糊剂；以第 1 成分和第 2 成分的合计量为基准，挥发性有机化合物的含量为 400g/L 以下。另外，本发明的防污涂膜特征为：将上述本发明的二液型水解型防污涂料组合物固化而成。另外，本发明的基材的防污方法特征为：将上述本发明的二液型水解型防污涂料组合物涂布于基材上或含浸于基材中，然后使其固化而形成防污涂膜。



1. 一种二液型水解型防污涂料组合物,其特征在于,含有第1成分和第2成分,所述第1成分含有固体成分的酸值为50~200、固体成分的羟基值为100以下、25℃时的粘度为500mPa·s以下的聚酯树脂,所述第2成分为含有氧化锌和氧化亚铜的糊剂,以所述第1成分和所述第2成分的合计量为基准,挥发性有机化合物的含量为400g/L以下。

2. 如权利要求1所述的二液型水解型防污涂料组合物,其特征在于,通过凝胶渗透色谱测定的所述聚酯树脂的重均分子量为5000以下。

3. 如权利要求1或2所述的二液型水解型防污涂料组合物,其特征在于,所述第2成分中的氧化锌的含量相对于所述聚酯树脂100重量份为10~300重量份。

4. 如权利要求1~3的任一项所述的二液型水解型防污涂料组合物,其特征在于,进一步含有松香和/或松香衍生物。

5. 如权利要求1~4的任一项所述的二液型水解型防污涂料组合物,其特征在于,进一步含有防污剂,但所述防污剂不为氧化亚铜。

6. 如权利要求1~5的任一项所述的二液型水解型防污涂料组合物,其特征在于,进一步含有增塑剂。

7. 如权利要求1~6的任一项所述的二液型水解型防污涂料组合物,其特征在于,进一步含有体质颜料,但所述体质颜料不为氧化锌。

8. 如权利要求1~7的任一项所述的二液型水解型防污涂料组合物,其特征在于,进一步含有颜料分散剂。

9. 如权利要求1~8的任一项所述的二液型水解型防污涂料组合物,其特征在于,进一步含有着色颜料。

10. 一种防污涂膜,其特征在于,将权利要求1~9的任一项所述的二液型水解型防污涂料组合物固化而成。

11. 一种基材的防污方法,其特征在于,将权利要求1~9的任一项所述的二液型水解型防污涂料组合物涂布于基材上或含浸于基材中,然后使其固化而形成防污涂膜。

防污涂料组合物、防污涂膜及基材的防污方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种减少对环境的负荷和对人体的影响的同时,可以对船舶、水中结构物、渔网、渔具等的基材表面赋予优异的防污性的二液型水解型防污涂料组合物,和使用该防污涂料组合物的防污涂膜以及基材的防污方法。

背景技术

[0002] 对于船舶、水中结构物、渔网等,在长时间暴露在水中的基材的表面上容易附着有牡蛎、贻贝、藤壶等动物类,海藻等植物类,以及细菌等各种水生生物。当这些水生生物在基材表面繁殖时,船舶的表面粗糙度增加,可能导致速度的下降以及燃料费的增加,另外,涂布在基材表面的防蚀用涂膜损伤,可能造成水中结构物的强度和功能的下降、寿命的显著缩短这样的破坏。另外,如果水生生物在养殖网或固定网等渔网上附着、繁殖,则有时会产生网眼的阻塞引起的渔猎生物缺氧致死等严重的问题。另外,如果水生生物在火力、核能发电厂等的海水的供排水管上附着、繁殖,则有时会对冷却水的供排水循环产生影响。因此,为了防止水生生物的附着,一直在对用于涂布在基材表面上的各种防污涂料进行研究、开发。

[0003] 作为以往的防污涂料,已知的有使用作为树脂的水解性的聚酯树脂的防污涂料组合物。由于聚酯树脂通过酸和醇的脱水缩合即通过酯化生成,因此容易被水解,被认为不仅防污性能优异,而且通过水解容易进入微生物等的代谢过程。

[0004] 例如,专利文献 1 中公开了一种把脂肪族聚酯作为水解型树脂使用的防污涂料,该脂肪族聚酯为在包含琥珀酸和 1,2-丙二醇的聚酯中,使甘油、乙二醇和 1,4-丁二醇的 1 种以上共聚而成;专利文献 2 中公开了一种含有水解型聚酯树脂的防污涂料,该水解型聚酯树脂为将以乳酸为代表的羟基酸和不含羟基的多元羧酸和多元醇反应而得到;专利文献 3 中公开了一种以含有羧酸的金属盐的脂肪族聚酯作为主成分的防污涂料用水解型聚酯树脂;专利文献 4 中公开了一种通过将乙醇酸、乳酸、己内酯等碳原子数为 2~40 的二羧酸类、碳原子数为 2~40 的二醇类共聚而得到的水解速度适度的涂布适应性优异的防污涂料用聚酯树脂。

[0005] 此外,专利文献 5 中公开了一种含有酸值为 20~400 的树脂、含金属的防污剂以及含有羧基的一元酸化合物的防污涂料组合物;专利文献 6 中公开了一种含有在两个末端具有羧基的水解型聚酯的防污涂料组合物;专利文献 7 中公开了一种含有将丙烯酸树脂和 2 价以上的金属氧化物反应而成的树脂、酸值为 50~200 的聚酯树脂以及防污剂的防污涂料组合物;专利文献 8 中公开了一种在聚丁二醇和间苯二甲酸作为共聚成分的聚对苯二甲酸丁二醇酯共聚物中配合防污剂而成的防污防藻用聚酯系树脂组合物;专利文献 9 中公开了一种含有生物杀灭剂、和作为在酸官能性聚合物中可以水解的聚合物的粘合剂聚合物的防污涂料;专利文献 10 中公开了一种含有水解性自抛光型树脂(丙烯酸树脂或聚酯树脂)和氧化亚铜以及吡啶硫酮铜的防污涂料。

[0006] 现有技术文献

- [0007] 专利文献
- [0008] 专利文献 1 :日本特开平 7-166106 号公报
- [0009] 专利文献 2 :日本特开平 7-082513 号公报
- [0010] 专利文献 3 :日本特开平 8-176501 号公报
- [0011] 专利文献 4 :日本特开平 7-53899 号公报
- [0012] 专利文献 5 :日本特开平 9-132736 号公报
- [0013] 专利文献 6 :日本特开平 11-255869 号公报
- [0014] 专利文献 7 :日本特开 2000-248206 号公报
- [0015] 专利文献 8 :日本特开昭 57-128742 号公报
- [0016] 专利文献 9 :日本特开平 2-196869 号公报
- [0017] 专利文献 10 :日本特开平 10-298455 号公报

发明内容

[0018] 发明要解决的问题

[0019] 最近,从环境问题的观点出发,在防污涂料的领域,除具有长期耐用的防污性能(长期防污性)以及减少涂布更新操作之外,减少涂料中的挥发性有机化合物(以下称 VOC:Volatile Organic Compounds)含量也成为重要的项目。

[0020] 然而,上述专利文献 1~10 中对于低 VOC 化并未作充分研究。于是,本发明人进行了研究,结果发现以往的使用聚酯树脂的防污涂料在以下方面有改善的余地。

[0021] 也就是说,在以往的防污涂料的场合,任一树脂的分子量都高,为了达到适于涂装的粘度,需要使用大量的溶剂。因此,为了可供实用化,涂料中的 VOC 量增多,不能称为环境友好涂料。另外,为了降低粘度,只要将聚酯低分子量化则可以减少涂料中的有机溶剂量,但此时由于在海水中的水解速度过大,无法调整水解速度,因此长期防污性差。另外,在使用聚乳酸、聚乙醇酸等作为防污涂料用聚酯树脂的场合,也由于水解速度过快而无法维持长时间的防污性。

[0022] 另外,专利文献 8 中虽然公开了将聚酯树脂和氧化亚铜以及锌华配合的防污涂料的实施方式,但难以称为水解型涂料,也很难抑制 VOC 值到低水平。此外,专利文献 10 中使用的树脂由于侧链末端具有有机酸残基的结构,因而不形成金属交联体。因此,涂装操作性受损,降低 VOC 值非常困难。

[0023] 如上所述,低 VOC 和长期防污性是此消彼长的关系,尚无法实现能够兼顾上述特性的防污涂料。

[0024] 本发明鉴于上述以往技术中存在的问题,目的在于提供一种能够高水平兼顾低 VOC 和长期防污性,可以形成机械强度优异的防污涂膜的防污涂料组合物,还提供使用该防污涂料组合物的防污涂膜及基材的防污方法。

[0025] 解决课题的方法

[0026] 为了解决上述课题,本发明提供一种二液型水解型防污涂料组合物(以下,视情况有时简称为“防污涂料组合物”),其特征为,含有第 1 成分和第 2 成分,所述第 1 成分含有固体成分的酸值为 50~200、固体成分的羟基值为 100 以下、25℃时的粘度为 500mPa·s 以下的聚酯树脂,所述第 2 成分为含有氧化锌和氧化亚铜的糊剂,以第 1 成分和第 2 成分的

合计量为基准,挥发性有机化合物(VOC)的含量为400g/L以下。这里,“二液型防污涂料”是指在即将涂装之前混合二个液体来使用的类型的防污涂料。

[0027] 本发明的防污涂料组合物为混合上述第1成分和第2成分来使用的二液型的防污涂料组合物,采用在第1成分和第2成分混合后通过聚酯树脂成分和氧化锌的反应形成水解性金属交联体的处理方法。由此,可以得到不损害涂装操作性、能够大幅降低VOC值、且通过稳定的水解机制而具有长期的涂膜磨蚀性的水解型防污涂料组合物。

[0028] 另一方面,本发明中,由于树脂自身的粘度十分低,因此能够实现可以降低涂料粘度、涂膜的柔软性高、VOC为400g/L以下、具有有实用性的涂装操作性的涂料形状组成。另外,第1成分中包含的聚酯树脂为高酸值聚酯树脂,通过以其为必须成分,可以充分提高反应性,还可以提高涂膜干燥性、涂膜强度、涂膜物性、水解性(Self polishing性(自抛光性)、防污性)等特性。即,通过本发明的防污涂料组合物,能够长期地维持防污性,还能够通过控制酸值来控制金属交联引起的干燥性、水解性。

[0029] 就本发明的防污涂料组合物而言,通过凝胶渗透色谱测定的上述聚酯树脂的重均分子量优选为5000以下。

[0030] 另外,第2成分中的氧化锌的含量相对于前述聚酯树脂100重量份优选为10~300重量份。

[0031] 另外,本发明的防污涂料组合物优选进一步含有松香和/或松香衍生物。

[0032] 另外,本发明的防污涂料组合物优选进一步含有防污剂(但不为氧化亚铜)。

[0033] 另外,本发明的防污涂料组合物优选进一步含有选自氯化石蜡、石油树脂类、酮树脂的至少1种增塑剂。

[0034] 另外,本发明的防污涂料组合物优选进一步含有体质颜料(但不为氧化锌)。

[0035] 另外,本发明的防污涂料组合物优选进一步含有颜料分散剂。

[0036] 另外,本发明的防污涂料组合物优选进一步含有着色颜料。

[0037] 另外,本发明提供一种防污涂膜,其特征为将上述本发明的二液型水解型防污涂料组合物固化而成。

[0038] 另外,本发明提供一种基材的防污方法,其特征为,将上述本发明的二液型水解型防污涂料组合物涂布于基材上或含浸于基材中,然后使其固化而形成防污涂膜。

[0039] 发明效果

[0040] 根据本发明,能够提供一种能够形成抑制对环境的负荷、对人体的影响为低水平,低VOC且具有良好的涂装操作性、干燥性、长期防污性(消耗性、静置防污性)优异、机械强度优异的防污涂膜的各种性能方面取得了平衡的低VOC高固型水解型防污涂料组合物。

[0041] 另外,根据本发明,能够提供一种长期防污性优异、机械强度优异的防污涂膜。

[0042] 另外,根据本发明,能够提供一种可以使水中结构物、船舶外板、渔网、渔具基材等的基材表面长时间防污的基材的防污方法。

附图说明

[0043] 图1为表示实施例中的涂膜干燥性试验(木板加压试验)的评价基准的说明图。

具体实施方式

[0044] 以下,就本发明的优选的实施方式详细地说明。

[0045] [防污涂料组合物]

[0046] 本实施方式所涉及的二液型水解型防污涂料组合物为含有第 1 成分和第 2 成分的组合物,所述第 1 成分含有固体成分的酸值为 50 ~ 200、固体成分的羟基值为 100 以下、25℃时的粘度为 500mPa·s 以下的聚酯树脂(以下视情况有时称为“聚酯树脂(A)”),所述第 2 成分为含有氧化锌和氧化亚铜的糊剂,以第 1 成分和第 2 成分的合计量为基准,挥发性有机化合物的含量为 400g/L 以下。首先,对各成分进行说明。

[0047] <聚酯树脂(A)>

[0048] 作为聚酯树脂(A)的酸成分,可举出安息香酸、对叔丁基苯甲酸等单羧酸,或者对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、萘二羧酸等芳香族二羧酸,或者己二酸、癸二酸、壬二酸、丁二酸、降冰片烯二酸、1,6-环己烷二羧酸等脂肪族羧酸,偏苯三酸、均苯四酸等 3 元以上的多元酸,或者上述物质的低级烷基酯(例如 C1 ~ C4 的烷基酯)或上述物质的酸酐。单羧酸以及芳香族二羧酸和饱和脂肪族二羧酸等二元酸可以分别单独使用 1 种,也可以并用 2 种以上。另外,3 元以上的多元酸也可以单独使用 1 种,也可以并用 2 种以上。

[0049] 另外,作为聚酯树脂(A)的醇成分,可举出乙二醇、丙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、3-甲基戊二醇、二甘醇、1,4-环己烷二甲醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、氢化双酚 A、双酚 A 的氧化乙烯加成物或氧化丙烯加成物、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、甘油、季戊四醇等二元以上的多元醇。上述醇成分可以单独使用 1 种,也可以组合使用 2 种以上。另外,还可以将二羟甲基丙酸之类的羟基酸和上述的羧酸、醇同时使用。

[0050] 从本实施方式所涉及的防污涂料组合物的粘度以及和氧化锌的反应性的观点出发,聚酯树脂(A)(100 重量%)中的来自前述酸成分的构成单位的含量优选为 5 ~ 95 重量%,更加优选为 10 ~ 90 重量%,特别优选为 20 ~ 80 重量%。另外,来自前述醇成分的构成单位的含量优选为 5 ~ 95 重量%,更加优选为 10 ~ 90 重量%,特别优选为 20 ~ 80 重量%。

[0051] 作为聚酯树脂(A)的制造方法,首先,配合上述酸成分和醇成分,通过公知的制造方法如熔融法,甲苯、二甲苯等的溶剂法(回流法)等,进行酯化反应或酯交换反应,从而调制饱和聚酯树脂。在调制聚酯树脂时,也可通过在无催化剂减压下,根据需要在三氧化二锑、氧化锆、钛酸正丁酯之类的催化剂存在中的减压下,于 200 ~ 300℃下进行缩聚反应来得到聚酯树脂。

[0052] 聚酯树脂(A)的 25℃时的粘度为 500mPa·s 以下,优选为 100 ~ 500mPa·s,更加优选为 200 ~ 400mPa·s。粘度超过 500mPa·s 时,难以调制挥发性有机化合物(VOC)含量为 400g/L 以下且能够涂布的防污涂料组合物。

[0053] 聚酯树脂(A)的重均分子量为 5000 以下,优选为 4000 以下,更加优选为 3000 以下。由于重均分子量超过 5000 时,树脂粘度高,最终涂料的粘度过高,为了使用溶剂稀释到能够涂布的粘度,存在 VOC 量增大的倾向。另外,不足 500 时,由于低分子量,涂膜干燥后的粘性残留,因此优选重均分子量为 500 以上。

[0054] 另外,聚酯树脂(A)的重均分子量为通过凝胶渗透色谱(GPC)法测定、使用标准聚

苯乙烯标准曲线求出的值。分子量测定的 GPC 条件如下所示。

[0055] <GPC 条件>

[0056] 泵：日立制造 L-6200

[0057] 色谱柱：日立化成制造 gelpack GL-420、GL-430、GL-440

[0058] 洗提液：四氢呋喃

[0059] 聚酯树脂 (A) 的固体成分酸值为 50 ~ 200, 优选为 80 ~ 150, 更加优选为 90 ~ 110。固体成分酸值不足 50 时, 由于和氧化锌的反应推迟从而干燥性变差, 超过 200 的情况下, 混合时和氧化锌反应, 涂料变得高粘度, 有经数日而增粘的倾向。

[0060] 另外, 本实施方式中的聚酯树脂的固体成分酸值可使用氢氧化钾 (KOH) 通过滴定进行测定。

[0061] 聚酯树脂 (A) 的固体成分羟基值为 100 以下, 优选为 50 以下, 更加优选为 20 以下, 最优选为 10 以下。固体成分羟基值超过 100 的情况下, 和作为涂料时使用的松香、石油树脂的相溶性、涂膜外观下降, 涂膜的耐水性差。

[0062] 此处, 为了使聚酯树脂 (A) 的固体成分酸值在上述范围内, 可以采用通过二元酸在末端导入酸的方法、将多元酸改性的方法等。更具体而言, 可以使用二元酸和二元的醇形成酸末端聚酯, 也可以合成主链的聚酯后, 通过导入多元酸 (偏苯三酸酐等) 而得到。也有从合成初期导入多元酸的方法, 但在聚酯合成后, 通过加成来进行导入的方法的凝胶化、增粘等减少, 反应容易控制。另外, 偏苯三酸酐等多元酸可以单独导入, 但由于羧基的局部存在化增多、极性升高, 因此粘度容易上升。更加优选并用单羧酸、二羧酸等和多元酸。

[0063] 另外, 为了使聚酯树脂 (A) 的固体成分羟基值在 (100 以下), 可以通过合成初期的配合进行规定, 也可以在最后通过使单羧酸反应而与羟基反应进行调整。

[0064] 另外, 为了低粘度化而使聚酯低分子量化时, 羟基有增加的趋势, 此时, 可通过同时使用安息香酸等单羧酸和羟基反应来调整羟基值。

[0065] 作为稀释时的有机溶剂, 可以使用例如芳香族烃、脂肪族烃、酯类、酮类等、醇类等溶剂进行稀释。作为其具体例子, 可举出甲苯、二甲苯等芳香族烃类, 己烷等脂肪族烃类, 乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯类, 甲基乙基酮、甲基异丁基酮等酮类, 甲醇、丁醇、异丁醇等醇类。以上有机溶剂可以单独使用或 2 种以上组合使用。由于聚酯树脂的酸值高, 为了低粘度引起的低 VOC 化, 与芳香族系相比, 更优选使用酯、酮、醇等极性溶剂, 但使用醇有时会引起醇解, 树脂粘度下降。因此优选酯、酮系的溶剂。

[0066] <第 2 成分>

[0067] 本实施方式所涉及的第 2 成分为含有氧化锌和氧化亚铜作为必须成分的糊剂 (以下, 视情况称为“糊剂 (B)”)。

[0068] 糊剂 (B) 中含有的氧化锌为活性颜料, 氧化锌通过和聚酯树脂 (A) 的羧基进行反应而作为固化剂发挥作用。

[0069] 通过聚酯树脂 (A) 和氧化锌的反应, 能够形成由作为从聚酯树脂 (A) 的羧基脱离了氢离子的残基的 $-COO$ 基、以及作为氧化锌的金属离子的 Zn^{2+} 所引起的金属盐交联结构 (例如, $-COO \dots Zn^{2+} \dots OOC-$)。该金属盐交联结构容易水解, 能够呈现稳定的水解反应。由此, 由于能够长期地发挥涂膜的磨蚀性, 可以得到长期防污性能优异、且柔软性优异的涂膜, 而且通过形成二液反应型, 即使设定 VOC 值在 400g/L 也可以得到具有实用性的涂料粘

度的涂膜。

[0070] 氧化锌和聚酯树脂 (A) 的羧基的反应,例如,有时可以从在聚酯树脂 (A) 的溶液中混合糊剂 (B) 的前后的溶液的色相的变化进行确认。另外,有时也可以从混合物经时粘度增加进行确认。

[0071] 作为糊剂 (B) 中所含的氧化锌,可以使用各种粒径的物质。使用活性锌华等微粒氧化锌时,与使用粒径大的氧化铅的情况相比,从促进聚酯树脂 (A) 的羧基和氧化锌的反应、短时间内涂抹硬度提高、早期表现涂膜的耐裂性等观点出发,从而优选。

[0072] 本实施方式所涉及的防污涂料组合物中,氧化锌的含量相对于聚酯树脂 (A) 100 重量份优选为 10 ~ 300 重量份,进一步优选为 50 ~ 200 重量份的量。不足 10 重量份时耐裂性等涂膜物性有变差的倾向,超过 300 重量份时存在固化性变差、涂抹强度变差的倾向。

[0073] 另外,本实施方式中所使用的糊剂 (B) 含有作为防污剂的氧化亚铜作为必须成分。就氧化亚铜而言,从对大范围的生物的防污性的观点出发,能够发挥保持稳定的防污性能、在多种海域表现防污涂膜的防污性等效果。

[0074] 本实施方式所涉及的防污涂料组合物中,氧化亚铜相对于聚酯树脂 100 重量份优选为 50 ~ 800 重量份,更加优选以 200 ~ 600 重量份的量使用。

[0075] <(C) 松香、松香衍生物>

[0076] 本实施方式所涉及的防污涂料组合物可以进一步含有松香和 / 或松香衍生物。作为松香,可举出脂松香、木松香、浮油松香等。另外,作为松香衍生物,可举出氢化松香、聚合松香、马来松香、醛改性松香、松香金属盐、松香胺等。松香和 / 或其衍生物可以使用 1 种或组合使用 2 种以上。松香和 / 或松香衍生物可以在第 1 成分和第 2 成分的任一成分中含有,或者也可以在混合第 1 成分和第 2 成分后添加至其混合物中,但优选在第 2 成分中含有。

[0077] 松香和 / 或松香衍生物的含量相对于聚酯树脂 (A) 溶液 100 重量份优选为 0.5 ~ 300 重量份,进一步优选为 0.5 ~ 200 重量份,最优选为 0.5 ~ 150 重量份。不足 0.5 重量份时有涂料粘度上升的倾向,超过 300 重量份时产生裂纹等,有物性方面下降的倾向。

[0078] <(D) 防污剂>

[0079] 本实施方式所涉及的防污涂料组合物可进一步含有防污剂 (其中,不包括氧化亚铜。以下视情况称为“防污剂 (D)”)。作为防污剂 (D),可以为有机系、无机系的任一种的防污剂,可以使用吡啶硫酮铜、吡啶硫酮锌等金属吡啶硫酮类,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-均三嗪等。考虑到静置条件下的防污性时,作为防污剂 (D) 优选使用吡啶硫酮铜、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-均三嗪。防污剂 (D) 优选在第 2 成分中含有。

[0080] 本实施方式所涉及的防污涂料组合物中,防污剂 (D) 最理想为相对于聚酯树脂 (A) 溶液 100 重量份优选以 10 ~ 600 重量份,进一步优选以 100 ~ 500 重量份的量使用。

[0081] <(E) 其他的添加剂>

[0082] 本实施方式所涉及的防污涂料组合物可以含有从由增塑剂 (e1)、体质颜料 (e2)、颜料分散剂 (e3)、着色颜料 (e4)、防流挂剂 (e5)、防沉剂 (e6) 组成的组中选择的至少 1 种添加剂 (以下统称“添加剂 (E)”)。添加剂 (E) 可以在第 1 成分或第 2 成分的任一成分中含有,或者也可以在混合第 1 成分和第 2 成分后添加至其混合物中,但优选在第 2 成分中含有。

[0083] 以下对增塑剂 (e1)、体质颜料 (e2) (其中,不包括氧化锌)、颜料分散剂 (e3)、着色颜料 (e4)、防流挂剂 (e5)、防沉剂 (e6) 进行详述。

[0084] (e1) 增塑剂

[0085] 作为增塑剂 (e1),可举出氯化石蜡、石油树脂类、酮树脂、TCP(磷酸三甲苯酯)、聚乙烯基乙醚、邻苯二甲酸二烷基酯等。本实施方式所涉及的防污涂料组合物含有增塑剂 (e1) 时,由于由该防污涂料组合物形成的涂膜(防污涂膜)的耐裂性提高,因此是优选的。

[0086] 前述氯原子化石蜡(氯化石蜡)可为直链状,也可具有分支,在室温下可为液状也可为固体(粉体),通常优选使用其平均碳原子数为 8~30,优选为 10~26 的氯化石蜡,可优选使用其数均分子量通常为 200~1200,优选为 300~1100,粘度通常为 1 以上(泊/25℃),优选为 1.2 以上(泊/25℃),其比重为 1.05~1.80/25℃,优选为 1.10~1.70/25℃的氯化石蜡。使用这样的碳原子数的氯化石蜡时,使用所得的防污涂料组合物可以形成破裂(裂纹)、剥落少的涂膜。另外,氯化石蜡的碳原子数不足 8 时,有时抑制裂纹的效果不足,而其碳原子数超过 30 时,有时所得涂膜表面的消耗性(更新性)差而防污性差。另外,上述氯化石蜡的氯化率(含氯量)优选为通常 35~75%,优选 35~65%。使用这样的氯化率的氯化石蜡时,使用所得的防污涂料组合物可以形成破裂(裂纹)、剥落少的涂膜。作为这样的氯化石蜡,可举出东曹(株)制造的“TOYOPARAX 150”、“TOYOPARAX A-70”等。另外,作为石油树脂类,具体而言,可以使用 C5 系、C9 系、苯乙烯系、双环戊二烯系、以上物质的氢化物等,作为市售品,可举出日本 Zeon 制造的“Quiu tone 1500”、“Quiu tone 1700”等。其中优选氯原子化石蜡(氯化石蜡)、石油树脂类、酮树脂。这些增塑剂可以 1 种单独使用或 2 种以上组合使用。

[0087] 增塑剂 (e1) 最理想为相对于聚酯树脂 (A) 溶液 100 重量份优选含有 0.1~300 重量份,更加优选含有 0.1~200 重量份,最优选含有 0.1~150 重量份。

[0088] (e2) 体质颜料

[0089] 作为体质颜料 (e2) (其中,不包括氧化锌),可举出:滑石、二氧化硅、云母、粘土、钾长石,或也可作为防沉剂使用的碳酸钙、高岭土、氧化铝白,也可作为消光剂使用的白炭黑、氢氧化铝、碳酸镁、碳酸钡、硫酸钡等,其中优选从由滑石、二氧化硅、云母、粘土、碳酸钙、高岭土、硫酸钡、钾长石组成的组中选择的体质颜料。体质颜料为折射率小,在和油、清漆混炼的场合透明而不掩盖被涂面的颜料,本实施方式所涉及的防污涂料组合物含有体质颜料 (e2) 时,由于耐裂性等涂膜物性提高等,因此是优选的。

[0090] 体质颜料 (e2) 最理想为相对于聚酯树脂 (A) 溶液 100 重量份优选含有 0.1~500 重量份,更加优选含有 50~300 重量份。

[0091] (e3) 颜料分散剂

[0092] 作为颜料分散剂 (e3),可以使用以往公知的有机系、无机系的各种分散剂。作为有机系颜料分散剂,可举出脂肪族胺或有机酸类(LION 株式会社制造的“Duomeen TDO”、BYK CHEMIE 制造的“DISPER BYK-101”)等。

[0093] 颜料分散剂 (e3) 最理想为相对于聚酯树脂 (A) 溶液 100 重量份优选含有 0.01~100 重量份,更加优选含有 0.01~50 重量份。

[0094] (e4) 着色颜料

[0095] 作为着色颜料 (e4),可以使用以往公知的有机系、无机系的各种颜料。作为有机系

颜料,可举出炭黑、萘酚红、酞菁蓝等。作为无机系颜料,例如可举出氧化铁红、重晶石粉、钛白、黄色氧化铁等。另外,也可以含有染色等的各种着色剂。本实施方式所涉及的防污涂料组合物含有着色颜料(e4)时,由于可以任意地调节由该组合物得到的防污涂膜的色相,因此是优选的。

[0096] 着色颜料(e4)最理想为相对于聚酯树脂(A)溶液100重量份优选含有0.01~100重量份,更加优选含有0.01~10重量份。

[0097] (e5)防流挂剂(也称为“抗流挂剂”)

[0098] 作为防流挂剂(e5),可举出酰胺蜡,氢化蓖麻油蜡系、聚酰胺蜡系和两者的混合物,合成微粉二氧化硅,最理想为优选聚酰胺蜡、合成微粉二氧化硅。作为市售品,可举出楠本化成(株)制造的“帝司巴隆(Disparlon)A630-20XC”、伊藤精油(株)制造的“ASAT-250F”等。本实施方式所涉及的防污涂料组合物含有防流挂剂(e5)时,由于可以调整涂装时的防流挂性等,因此是优选的。

[0099] 防流挂剂(e5)最理想为相对于聚酯树脂(A)溶液100重量份优选含有0.1~100重量份,更加优选含有0.1~50重量份。

[0100] (e6)防沉剂

[0101] 作为防沉剂(e6),可举出有机粘土系Al、Ca、Zn的胺盐,聚乙烯蜡,氧化聚乙烯系蜡等,最理想为优选氧化聚乙烯系蜡。作为市售品,可举出楠本化成(株)制造的“帝司巴隆(Disparlon)4200-20X”等。本实施方式所涉及的防污涂料组合物含有防沉剂(e6)时,由于可以防止不溶于溶剂的物质在贮藏期间中的沉淀、提高搅拌性,因此是优选的。

[0102] 防沉剂(e6)最理想为相对于聚酯树脂(A)溶液100重量份优选含有0.1~100重量份,更加优选含有0.1~50重量份。

[0103] <(F)溶剂>

[0104] 本实施方式所涉及的防污涂料组合物可进一步含有溶剂(F)。作为溶剂

[0105] (F),可使用以往公知的宽范围的沸点的溶剂,具体而言,可举出萜烯等脂肪族系溶剂;甲苯、二甲苯等芳香族系溶剂;异丙醇、正丁醇、异丁醇等醇系溶剂;乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯系溶剂;甲基乙基酮、甲基异丁基酮、甲基戊基酮等酮系溶剂;乙二醇单甲醚、乙二醇单丁醚、丙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚乙酸酯等醚系或醚酯系等的溶剂,可举出优选为二甲苯、甲基异丁基酮、丙二醇单甲醚。这些溶剂可以1种单独使用或2种以上组合使用。

[0106] 本实施方式所涉及的防污涂料组合物为含有上述第1成分和第2成分的组合物,挥发性有机化合物(VOC)含量为400g/L以下,优选为100~350g/L。通过使VOC含量为400g/L以下,可以减少对环境的负荷和对人体的影响。另外,该VOC为在实施例的栏中说明的测定条件下的值。

[0107] 本实施方式所涉及的防污涂料组合物可以通过对预先调制的前述第1成分和前述第2成分进行搅拌、混合等来制造。在搅拌、混合时,可适当使用高速分散搅拌机、砂磨机、篮式研磨机、球磨机、三辊混合机、罗斯混合机、行星式混合机、万能品川搅拌机等以往公知的混合、搅拌装置。

[0108] [防污涂膜及基材的防污方法]

[0109] 本实施方式所涉及的防污涂膜为将上述本实施方式所涉及的防污涂料组合物固化而成。另外,本实施方式所涉及的基材的防污方法为将上述本实施方式所涉及的防污涂

料组合物涂布于基材上或含浸于基材中,然后使其固化而形成防污涂膜。

[0110] 作为防污方法的对象的基材没有特别限制,优选为水中结构物、船舶、渔网、渔具的任一种。例如,如果将上述防污涂料组合物在火力、核能发电厂的供排水口等水中结构物、港湾沿岸道路、海底隧道、港湾设备、如运河和水路等各种海洋土木工程的防污泥扩散膜、船舶、渔业材料(例如:绳索、渔网、渔具、浮子、浮标)等各种成型体的表面通过常用方法涂布1次~数次,则能够得到防污性优异、防污剂成分可在长时间内缓缓释放、即使涂厚也具有适度的可挠性、耐裂性优异的防污涂膜被覆的船舶或水中结构物等。

[0111] 也就是说,将本实施方式所涉及的防污涂料组合物涂布固化于各种成型体的表面而成的防污涂膜的防污性优异,即能够长时间连续地防止石莼、藤壶、浒苔、龙介虫、牡蛎、草苔虫等水生生物的附着。特别是,船舶等的材料为FRP、钢铁、木材、铝合金等的情况下,也良好地附着于这些材料的表面。另外,通过例如将本实施方式所涉及的防污涂料组合物涂布于海中结构物表面,可以实现海中生物的附着防止,可以长时间维持该结构物的功能,涂布于渔网时,可以防止渔网的网眼的阻塞,而且环境污染的可能性小。

[0112] 本实施方式所涉及的防污涂料组合物可以直接涂布于渔网,也可以涂布于预先涂布了防锈剂、底漆等底涂材料的船舶或水中结构物等的表面。另外,在已进行了采用以往的防污涂料的涂装或采用本实施方式所涉及的防污涂料组合物的涂装的船舶、特别是FRP船或水中结构物等的表面可以涂布最后一层本实施方式所涉及的防污涂料组合物作为修补用。这样形成于船舶、水中结构物等的表面的防污涂膜的厚度没有特别限定,例如为30~250 μm /次左右。

[0113] 由于如上所述得到的本实施方式所涉及的防污涂膜为将本实施方式所涉及的防污涂料组合物固化而成,因此环境污染的危险小,对于广泛的船舶、水中结构物的附着生物的长期防污性优异。

[0114] 如上所述,根据本实施方式,能够提供可以形成对环境的负荷少,具有优异的防污性,且在长时间内涂膜以恒定的速度均匀消耗,涂膜的均匀消耗性优异,还能够长时间维持优异的防污性能,涂膜的长期防污性维持性能优异,适合于远洋船舶用的防污涂膜的二液型低VOC水解型防污涂料组合物、防污涂膜、以该防污涂膜被覆的船舶、水中结构物、渔具或渔网。

[0115] 实施例

[0116] 以下,基于实施例和比较例更加具体地说明本发明,但本发明并不限于这些实施例。另外,以下的实施例和比较例中,“份”和“%”分别表示“重量份”和“重量%”。

[0117] < 聚酯树脂(A)的制造 >

[0118] (制造例1:聚酯树脂溶液(a-1)的制造)

[0119] 在2L的4口烧瓶内配合间苯二甲酸371.0份、癸二酸427.1份、新戊二醇238.2份、乙二醇89.0份,在氮气存在下、于220 $^{\circ}\text{C}$ 反应5小时(酯化反应)。反应中,通过回流脱水除去生成的水,通过KOH滴定法进行酸值的测定以及通过乙酰化法进行羟基值的测定,当达到固体成分酸值为100、固体成分羟基值为30时停止反应。冷却反应液后,使用甲基异丁基酮进行稀释,得到不挥发成分为70.3%、酸值为70(固体成分换算为100)、羟基值为21(固体成分换算为30)、粘度为320 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、重均分子量为1800的聚酯树脂溶液(a-1)。

[0120] (制造例2:聚酯树脂溶液(a-2)的制造)

[0121] 除把原料的使用量变更为表 1 所示的量以外,和实施例 1 同样地得到聚酯树脂溶液 (a-2)。

[0122] (制造例 3:聚酯树脂溶液 (a-3) 的制造)

[0123] 在 2L 的 4 口烧瓶内配合间苯二甲酸 225.0 份、癸二酸 366.0 份、新戊二醇 205.0 份、乙二醇 131.0 份、安息香酸 86.0 份,在氮气存在下、于 220℃ 反应 6 小时(酯化反应)。通过回流脱水除去生成的水,通过 KOH 滴定法进行酸值的测定以及通过乙酰化法进行羟基值的测定,当达到固体成分酸值为 43、固体成分羟基值为 115 时停止反应。之后,冷却至 170℃,加入偏苯三酸酐 108.0 重量份,保温 2 小时,进行加成反应,当固体成分酸值为 90、固体成分羟基值为 60 时停止反应。冷却后使用甲基异丁基酮进行稀释,即得到加热残余成分为 70.0%、酸值为 63(固体成分换算为 90)、羟基值为 42(固体成分换算为 60)、粘度为 345mPa·s、重均分子量为 2060 的聚酯树脂溶液 (a-3)。

[0124] (制造例 4~7:聚酯树脂溶液 (a-4)~(a-7) 的制造)

[0125] 除把原料的种类和使用量如表 2 所示地变更以外,和制造例 3 同样地得到聚酯树脂溶液 (a-4)~(a-7)。

[0126] (比较制造例 1~4)

[0127] 作为比较制造例的树脂溶液的制造中使用的原料的使用量如表 3 所示。

[0128] 对于比较制造例 1、2,通过和制造例 3 同样的工序进行合成,使用 KOH 滴定法确认固体成分酸值为 2 以下后,使偏苯三酸酐反应,即得树脂溶液 (a-8) 或 (a-9)。

[0129] 对于比较制造例 3,通过和制造例 3 同样的工序进行合成,使用 KOH 滴定法确认固体成分酸值为 10 后,使偏苯三酸酐反应,使固体成分酸值为 40,即得树脂溶液 (a-10)。

[0130] 对于比较制造例 4,通过和制造例 3 同样的工序进行合成,使用 KOH 滴定法确认固体成分酸值为 140 后,使偏苯三酸酐反应,使固体成分酸值为 210,即得树脂溶液 (a-11)。

[0131] <树脂特性的评价>

[0132] 对于制造例 1~7 中得到的聚酯树脂溶液 (a-1)~(a-7) 以及比较制造例 1 中得到的树脂溶液 (a-8)~(a-11),实施以下的评价。所得结果如表 1~3 所示。

[0133] (1)GPC:

[0134] 通过以下的条件测定。

[0135] (GPC 测定条件)

[0136] 装置:日立公司制造 L-6200

[0137] 色谱柱:日立化成株式会社制造 gelpack GL-420、GL-430、GL-440

[0138] 洗提液:四氢呋喃

[0139] 流速:2.0ml/min

[0140] (2)加热残余成分(重量 NV):

[0141] 称取树脂溶液 1g 至平底皿中,使用质量已知的金属丝均匀地铺开,在 125℃ 干燥 1 小时后,称量残渣和金属丝的质量,算出加热残余成分(重量%)。

[0142] 另外,“加热残余成分”和前述的“不挥发成分”同义。

[0143] (3)粘度:

[0144] 聚酯树脂溶液的粘度在 25℃ 通过粘度计进行测定。

[0145] (4)相溶性评价:

[0146] 以固体成分比 1 : 1 混合从制造例得到的聚酯树脂溶液和表 1 ~ 3 所示的各种并用树脂,通过膜涂布器(间隙 0.3mm)涂覆在玻璃板上,观察 23℃干燥 24 小时后的外观。表 1 ~ 3 中,“A”是指有相溶性,“B”是指没有相溶性(分离)。

[0147] 表 1

[0148]

聚酯树脂 (A) 溶液		制造例 1	制造例 2
单体组成 (份)	乙二醇	89	79
	新戊二醇	238.2	235
	三羟甲基丙烷	-	-
	癸二酸	427.1	452
	邻苯二甲酸	-	-
	间苯二甲酸	371	358.9
	对苯二甲酸	-	-
	安息香酸	-	-
不挥发成分 (%)	偏苯三酸酐	-	-
		70.3	69.9
树脂特性	粘度 (mPa·s)	320	360
	固体成分酸值 (mgKOH/g)	100	110
	固体成分羟基值 (mgKOH/g)	30	10
	数均分子量 (Mn)	860	920
	重均分子量 (Mw)	1800	2200
相溶性	松香	A	A
	脂环式烃 (Quiu tone 1500)	A	A
	酮树脂 (Laropal A81)	A	A

[0149] 表 2

[0150]

聚酯树脂 (A) 溶液		制造例 3	制造例 4	制造例 5	制造例 6	制造例 7
单体组成 (份)	乙二醇	131	112	126	120	118
	新戊二醇	205	184	173	202	177
	三羟甲基丙烷	-	10	-	-	-
	癸二酸	366	331	309.7	334	318
	邻苯二甲酸	-	-	-	190	-
	间苯二甲酸	225	218	204.7	-	148
	对苯二甲酸	-	-	-	-	105
	安息香酸	86	-	119.3	110	122
	偏苯三酸酐	108	127	180	-	130.9
不挥发成分 (%)		70	69.7	69.8	70.3	72.2
树脂特性	粘度 (mPa·s)	345	320	320	400	340
	固体成分酸值 (mgKOH/g)	90	100	120	100	100
	固体成分羟基值 (mgKOH/g)	50	5	5	30	5
	数均分子量 (Mn)	1000	1000	900	900	920
	重均分子量 (Mw)	2060	2090	1890	1960	1840
相溶性	松香	A	A	A	A	A
	脂环式烃 (Quiu tone 1500)	A	A	A	A	A
	酮树脂 (Laropal A81)	A	A	A	A	A

[0151] 表 3

[0152]

		比较制造例 1	比较制造例 2	比较制造例 3	比较制造例 4
树脂溶液		a-8	a-9	a-10	a-11
单体组成(份)	乙二醇	-	-	33.7	120
	新戊二醇	544	526	292.9	197.1
	三羟甲基丙烷	-	-	91.5	10.7
	癸二酸	-	-	168.4	354.6
	邻苯二甲酸	-	-	-	-
	间苯二甲酸	390.2	291.3	379	233.5
	对苯二甲酸	-	-	-	-
	己二酸	93	81.3	-	-
	安息香酸	-	-	92.1	-
	偏苯三酸酐	83	187.6	68.1	160.7
不挥发成分(%)		69.4	71.3	70	70
树脂特性	粘度(mPa·s)	1100	1200	210	2000
	固体成分酸值(mgKOH/g)	50	100	40	210
	固体成分羟基值(mgKOH/g)	210	240	80	157
	数均分子量(Mn)	770	620	1080	360
	重均分子量(Mw)	1340	1000	2000	500
相容性	松香	B	B	B	B
	脂环式烃(Quiu tone 1500)	B	B	B	B
	酮树脂(Laropal A81)	B	B	B	B

[0153] < 防污涂料组合物的调制 >

[0154] (实施例 1)

[0155] 防污涂料组合物的第 2 成分如下所述进行调制。

[0156] 首先,在 1000ml 的塑料容器中配合溶剂二甲苯(8.5 份)、PGM(2.5 份)、甲基异丁基酮(1 份)、Duomeen TDO(1.3 份)、松香(7.5 份)、氯化石蜡(2 份),通过涂料振荡机搅拌直至均匀溶解。

[0157] 接着,配合滑石 FC-1(3 份)、氧化锌(11 份)、钾长石(4.2 份)、Novoperm Red F5RK(0.3 份)、氧化亚铜(43.4 份)、吡啶硫酮铜(2.5 份)、防沉剂 Dis 4200-20X(1 份),添加玻璃珠 200 份,分散 1 小时。

[0158] 进一步添加防流挂剂 Dis 630-20X(1.8 份),进一步分散 20 分钟之后,使用 80 目的过滤网进行过滤,即制得作为第 2 成分的糊剂(1)。

[0159] 另一方面,作为第 1 成分,原样使用通过制造例 1 得到的聚酯树脂溶液(a-1)。

[0160] 将作为第 1 成分的上述聚酯树脂溶液(a-1)10 重量份和上述第 2 成分使用分散器均匀地混合,制成防污涂料组合物。

[0161] (实施例 2 ~ 19)

[0162] 除了如表 4 ~ 6 所示地改变第 2 成分的配合成分和配合量,以及第 1 成分的种类和量之外,和实施例 1 同样地制成防污涂料组合物。

[0163] (比较例 1 ~ 7)

[0164] 除了如表 7 所示地改变第 2 成分的配合成分和配合量,以及第 1 成分的种类和量之外,和实施例 1 同样地制成防污涂料组合物。

[0165] 表 4

[0166]

		实施例						
		1	2	3	4	5	6	7
第一成分 (份)	聚酯树脂溶液 a-1	10	-	-	-	-	-	-
	聚酯树脂溶液 a-2	-	10	-	-	-	-	-
	聚酯树脂溶液 a-3	-	-	10	-	-	-	-
	聚酯树脂溶液 a-4	-	-	-	10	-	-	-
	聚酯树脂溶液 a-5	-	-	-	-	10	-	-
	聚酯树脂溶液 a-6	-	-	-	-	-	10	-
	聚酯树脂溶液 a-7	-	-	-	-	-	-	10
	聚酯树脂溶液 a-8	-	-	-	-	-	-	-
	聚酯树脂溶液 a-9	-	-	-	-	-	-	-
	聚酯树脂溶液 a-10	-	-	-	-	-	-	-
	聚酯树脂溶液 a-11	-	-	-	-	-	-	-
	小计	10	10	10	10	10	10	10
第二成分 (份)	二甲苯	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5
	PGM	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	MIBK	1	1	1	1	1	1	1
	松香	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
	Laropal A81	-	-	-	-	-	-	-
	Quiu tone 1500	-	-	-	-	-	-	-
	CERECLOR S-52	2	2	2	2	2	2	2
	Duomeen TDO	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
	BYK-101	-	-	-	-	-	-	-
	氧化锌	11	11	11	11	11	11	11
	滑石 FC-1	3	3	3	3	3	3	3
	钾长石	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2
	吡啶硫铜铜 (Copper Omagin)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	4,5-二氯-2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮	-	-	-	-	-	-	-
	氧化亚铜 NC803	43.4	43.4	43.4	43.4	43.4	43.4	43.4
	防沉剂 Dis4200-20X	1	1	1	1	1	1	1
	有机红颜料 (Novoperm Red F5RK)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
抗流挂剂 Dis630-20XC	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	
小计	90	90	90	90	90	90	90	
合计	100	100	100	100	100	100	100	

[0167] 表 5

[0168]

		实施例						
		8	9	10	11	12	13	14
第一成分	聚酯树脂溶液 a-1	10	10	10	10	-	10	10
	聚酯树脂溶液 a-2	-	-	-	-	10	-	-
	聚酯树脂溶液 a-3	-	-	-	-	-	-	-
	聚酯树脂溶液 a-4	-	-	-	-	-	-	-
	聚酯树脂溶液 a-5	-	-	-	-	-	-	-
	聚酯树脂溶液 a-6	-	-	-	-	-	-	-
	聚酯树脂溶液 a-7	-	-	-	-	-	-	-
	聚酯树脂溶液 a-8	-	-	-	-	-	-	-
	聚酯树脂溶液 a-9	-	-	-	-	-	-	-
	聚酯树脂溶液 a-10	-	-	-	-	-	-	-
	聚酯树脂溶液 a-11	-	-	-	-	-	-	-
		小计	10	10	10	10	10	10
第二成分	二甲苯	8.5	8.5	8.5	5.3	5.3	6.5	8.5
	PGM	2.5	2.5	2.5	1.5	1.5	2.5	2.5
	MIBK	1	1	1	1	1	1	1
	松香	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.2
	Laropal A81	-	-	-	-	-	-	0.3
	Quiu tone 1500	-	-	-	-	-	-	-
	CERECLOR S-52	2	2	2	2	2	2	2
	Duomeen TDO	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	0.8	1.3
	BYK-101	-	-	-	-	-	0.5	-
	氧化锌	15	18	7	10	10	11	11
	滑石 FC-1	3	3	3	3	3	3	3
	钾长石	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2
	吡啉硫酮铜 (Copper Omagin)	2.5	2.5	2.5	2.5	-	2.5	2.5
	4,5-二氯-2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮	-	-	-	-	-	2	-
	2-甲硫基-4-叔丁基氨基-6-环丙基氨基-均三嗪	-	-	-	-	3	-	-
	氧化亚铜 NC803	39.4	36.4	47.4	48.6	48.1	43.4	43.4
	防沉剂 Dis4200-20X	1	1	1	1	1	1	1
	有机红颜料 (Novoperm Red F5RK)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	抗流挂剂 Dis630-20XC	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
		小计	90	90	90	90	90	90
	合计	100	100	100	100	100	100	

[0169] 表 6

[0170]

		实施例				
		15	16	17	18	19
第一成分	聚酯树脂溶液 a-1	-	10	10	-	10
	聚酯树脂溶液 a-2	-	-	-	-	-
	聚酯树脂溶液 a-3	-	-	-	10	-
	聚酯树脂溶液 a-4	-	-	-	-	-
	聚酯树脂溶液 a-5	-	-	-	-	-
	聚酯树脂溶液 a-6	10	-	-	-	-
	聚酯树脂溶液 a-7	-	-	-	-	-
	聚酯树脂溶液 a-8	-	-	-	-	-
	聚酯树脂溶液 a-9	-	-	-	-	-
	聚酯树脂溶液 a-10	-	-	-	-	-
	聚酯树脂溶液 a-11	-	-	-	-	-
	小计	10	10	10	10	10
第二成分	二甲苯	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5
	PGM	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	MIBK	1	1	1	1	1
	松香	7.2	7.2	7	7	7.5
	Laropal A81	0.3	-	0.5	-	-
	Quiu tone 1500	-	0.3	-	0.5	-
	CERECLOR S-52	2	2	2	2	2
	Duomeen TDO	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
	BYK-101	-	-	-	-	-
	氧化锌	11	11	11	11	11
	滑石 FC-1	3	3	3	3	3
	钾长石	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2
	吡啶硫铜铜 (Copper Omagin)	-	2.5	2.5	2.5	-
	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-均三嗪	2.5	-	-	-	-
	氧化亚铜 NC803	43.4	43.4	43.4	43.4	45.9
	防沉剂 Dis4200-20X	1	1	1	1	1
	有机红颜料 (Novoperm Red F5RK)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	抗流挂剂 Dis630-20XC	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
	小计	90	90	90	90	90
合计	100	100	100	100	100	

[0171] 表 7

[0172]

		比较例						
		1	2	3	4	5	6	7
第一成分	聚酯树脂溶液 a-1	-	-	-	-	10	-	-
	聚酯树脂溶液 a-2	-	-	-	-	-	-	-
	聚酯树脂溶液 a-3	-	-	-	-	-	-	-
	聚酯树脂溶液 a-4	-	-	-	-	-	-	-
	聚酯树脂溶液 a-5	-	-	-	-	-	-	-
	聚酯树脂溶液 a-6	-	-	-	-	-	-	-
	聚酯树脂溶液 a-7	-	-	-	-	-	-	-
	聚酯树脂溶液 a-8	10	-	-	-	-	-	10
	聚酯树脂溶液 a-9	-	10	-	-	-	-	-
	聚酯树脂溶液 a-10	-	-	10	-	-	-	-
	聚酯树脂溶液 a-11	-	-	-	10	-	10	10
	小计	10	10	10	10	10	10	10
第二成分	二甲苯	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5
	PGM	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	MIBK	1	1	1	1	1	1	1
	松香	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
	Laropal A81	-	-	-	-	-	-	-
	Quit tone 1500	-	-	-	-	-	-	-
	CERCLOR S-52	2	2	2	2	2	2	2
	Duomeen TDO	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
	BYK-101	-	-	-	-	-	-	-
	氧化锌	11	11	11	11	-	-	11
	滑石 FC-1	3	3	3	3	5	5	3
	钾长石	4.2	4.2	4.2	4.2	7.2	7.2	4.2
	吡啶硫酮铜 (Copper Omagin)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	-
	4,5-二氯-2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮	-	-	-	-	-	-	-
	氧化亚铜 NC803	43.4	43.4	43.4	43.4	49.4	49.4	45.9
	防沉剂 Dis4200-20X	1	1	1	1	1	1	1
	有机红颜料 (Novoperm Red F5RK)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	抗流挂剂 Dis630-20XC	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
	小计	90	90	90	90	90	90	
	合计	100		100	100	100	100	

[0173] < 防污涂料组合物的物性评价 >

[0174] 实施例 1 ~ 19 和比较例 1 ~ 7 的防污涂料组合物以及使用这些形成的涂膜的物性, 如下进行评价。所得结果如表 8 ~ 11 所示。

[0175] (1) 挥发性有机化合物 (VOC) 重量测定

[0176] 使用上述的涂料比重和重量 NV 的值由下式算出。

[0177] $VOC(g/L) = \text{涂料比重} \times 1000 \times (100 - \text{重量 NV}) / 100$ 。

[0178] (2) 比重

[0179] 将第 1 成分和第 2 成分混合后, 立即在 25°C 称量充满容积为 100ml 的比重杯的防污涂料组合物的质量, 从而测定比重 (涂料比重) (g/cm³)。

[0180] (3) 加热残余成分 (重量 NV)

[0181] 将第 1 成分和第 2 成分混合后, 立即量取防污涂料组合物 1g 至平底皿中, 使用质量已知的金属丝均匀地铺开, 在 125°C 干燥 1 小时后, 称量残渣和金属丝的质量, 算出加热残余成分 (重量%)。

[0182] (4) 防污涂料组合物的粘度测定

[0183] 按第 1 成分和第 2 成分的总量为 1000g 进行称量, 调整至 23°C, 使用 RION 粘度计

(RION CO., LTD VISCOTESTER VT-04F 高粘度用, 1 号转子) 测定混合后的涂料粘度。

[0184] (5) 真空喷涂操作性

[0185] 按第 1 成分和第 2 成分的总量为 5000g 进行称量, 确认通过真空喷涂的涂装操作性 (雾化性、涂膜外观)。表 8 ~ 11 中, “A” 指的是涂装操作性良好, “B” 指的是涂装操作性差。

[0186] (6) 涂膜干燥性试验 (木板加压试验)

[0187] 在 $150 \times 70 \times 3.2$ mm 的喷砂处理钢板上涂装环氧系防锈涂料 (中国涂料制造商品名“BANNOH-500”), 使干燥膜厚达到 $150 \mu\text{m}$, 在室温 (约 20°C) 下干燥 1 天而形成涂膜, 在该涂膜的表面再涂装环氧系粘合剂涂料 (中国涂料制造商品名“BANNOH-500”), 使干燥膜厚达到 $100 \mu\text{m}$, 在室温 (约 20°C) 下干燥 1 天而形成涂膜。在该涂膜的表面涂装防污涂料组合物, 使其干燥膜厚达到 $100 \mu\text{m}$, 在室温 (约 20°C) 下干燥 1 天而形成涂膜, 该操作重复进行 2 次, 制成防污涂膜的干燥膜厚为 $200 \mu\text{m}$ 的试验板。

[0188] 将上述试验板在室温 23°C 再干燥 1、3、5、7 天, 在涂膜上 (中央部) 放置 $30 \times 30 \times 10$ mm 的木片, 从该木片的上方沿垂直方向施加 $40\text{kgf}/\text{cm}^2$ (3.9MPa) 的压力 20 分钟, 观察涂膜表面的状态 (测定涂膜的变形度)。评价基准如图 1 所示。图 1 中, 10 为木片, 20 为涂膜。评价基准 5 表示涂膜 20 无变形, 为最良好的状态。评级基准 4 表示虽然可以看到涂膜 20 有若干变形, 但看不到木片 10 的露出, 为良好的状态。评价基准 3、2、1 表示由于涂膜 20 变形而木片 10 露出的状态, 损坏 (变形) 的程度按 3、2、1 的顺序变大。

[0189] (7) 防污涂膜的消耗度试验:

[0190] 在 $50 \times 50 \times 1.5$ mm 的硬质氯乙烯板上用涂布器涂覆实施例制备的防污涂料组合物, 使干燥膜厚达到 $150 \mu\text{m}$, 使其在室内于室温 (约 20°C) 下干燥 7 天, 制成试验板。将该试验板安装于设置在加入了 25°C 的海水的恒温槽的旋转鼓的侧面, 以 15 节的圆周速度旋转, 测定每 1 个月的防污涂膜的消耗度 (膜厚减少)。

[0191] (8) 防污涂膜的静置防污性试验:

[0192] 在 $100 \times 300 \times 3.2$ mm 的喷砂处理钢板上依次将环氧系涂料 (中国涂料制造商品名“BANNOH-500”)、环氧系粘合剂涂料 (中国涂料制造商品名“BANNOH-500”) 以 1 天的间隔涂装而使干燥膜厚分别达到 $150 \mu\text{m}$ 、 $100 \mu\text{m}$ 后, 在由该环氧系粘合剂涂层形成的涂膜的表面随后涂装实施例制备的防污涂料组合物, 使其干燥膜厚达到 $150 \mu\text{m}$, 并以 1 天的间隔进行涂覆, 制成试验板。

[0193] 将上述试验板在 23°C 干燥 7 天, 静置浸渍于长崎县长崎湾, 通过目视测量以 1 个月为间隔的附着生物的附着面积, 基于下述评价基准进行评价:

[0194] 0: 无水生生物的附着

[0195] 0.5: 水生生物的附着面积超过 0%, 在 10% 以下

[0196] 1: 水生生物的附着面积超过 10%, 在 20% 以下

[0197] 2: 水生生物的附着面积超过 20%, 在 30% 以下

[0198] 3: 水生生物的附着面积超过 30%, 在 40% 以下

[0199] 4: 水生生物的附着面积超过 40%, 在 50% 以下

[0200] 5: 水生生物的附着面积超过 50%。

[0201] 表 8

[0202]

		实施例						
		1	2	3	4	5	6	7
VOC (g/L)		339	339	339	339	339	339	339
比重		1.97	1.97	1.97	1.97	1.97	1.97	1.97
加热残余成分 (重量%)		82.8	82.8	82.8	82.8	82.8	82.8	82.8
涂料混合物粘度 (dPa·s)		19	18	20	19	21	21	21
真空喷涂操作性	雾化性	A	A	A	A	A	A	A
	外观	A	A	A	A	A	A	A
涂膜干燥性/加压试验	干燥1天后	2	2	2	2	2	2	2
	干燥3天后	4	4	3	4	5	4	4
	干燥7天后	5	5	5	5	5	5	5
涂膜消耗性 (25°C/15节)	1个月后	6.9	7.6	12.1	8.9	12.1	13.3	6.8
	2个月后	11.1	13.2	18.9	16.8	18.9	17.6	11.3
	3个月后	14.8	21.2	26.7	23.6	26.7	23.4	18.8
	4个月后	20.1	27.8	34.3	28.9	34.3	33.2	26.5
	5个月后	27.5	33.4	39.7	35.5	39.7	42.3	34.5
	6个月后	33.2	39.7	44.3	41.2	44.3	48.7	41.3
静置防污性	1个月后	0	0	0	0	0	0	0
	2个月后	0	0	0	0	0	0	0
	3个月后	0	0.5	0	0.5	0	0	0
	4个月后	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	5个月后	1	1	1	1	1	1	1
	6个月后	1	1	1	1	1	1	1

[0203] 表9

[0204]

		实施例						
		8	9	10	11	12	13	14
VOC (g/L)		339	339	339	279	273	335	339
比重		1.97	1.97	1.97	2.144	2.1	1.98	1.97
加热残余成分 (重量%)		82.8	82.8	82.8	87	87	83.1	82.8
涂料混合物粘度 (dPa·s)		20	20	17	24	25	19	20
真空喷涂操作性	雾化性	A	A	A	A	A	A	A
	外观	A	A	A	A	A	A	A
涂膜干燥性/加压试验	干燥1天后	2	2	2	2	2	2	2
	干燥3天后	4	4	4	4	4	4	4
	干燥7天后	5	5	5	5	5	5	5
涂膜消耗性 (25°C/15节)	1个月后	4.3	6.3	10.8	4.7	8.7	4.2	6.7
	2个月后	8.9	11.4	17.8	11.1	11.3	8.9	11.1
	3个月后	13.3	18.9	26.7	14.8	16.7	12.3	16.7
	4个月后	18.9	24.5	35.7	20.1	22.3	19.1	24.4
	5个月后	23.2	29.7	41.3	27.5	26.4	24.5	32.2
	6个月后	27.5	33.2	50.6	33.2	32.3	33.4	27.8
静置防污性	1个月后	0	0	0	0	0	0	0
	2个月后	0	0	0	0	0	0	0
	3个月后	0	0	0.5	0.5	0	0	0.5
	4个月后	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	5个月后	1	0.5	1	1	0.5	1	1
	6个月后	1	0.5	1	1	0.5	1	1

[0205] 表10

[0206]

		实施例				
		15	16	17	18	19
VOC (g/L)		335	339	339	339	346
比重		1.95	1.97	1.97	1.97	2.02
加热残余成分 (重量%)		82.8	82.8	82.8	82.8	82.8
涂料混合物粘度 (dPa·s)		18	20	19	19	19
真空喷涂操作性	雾化性	A	A	A	A	A
	外观	A	A	A	A	A
涂膜干燥性/加压试验	干燥1天后	2	2	2	2	2
	干燥3天后	4	4	4	4	4
	干燥7天后	5	5	5	5	5
涂膜消耗性 (25°C/15节)	1个月后	8.1	6.7	9.8	7.8	7.8
	2个月后	13.6	11.4	14.3	16.4	11.1
	3个月后	18.7	17.6	20.2	21.3	15.6
	4个月后	23.3	18.9	25.5	26.6	21.2
	5个月后	28.7	24.5	31.3	31.7	26.5
	6个月后	33.9	31.2	37.6	36.6	31.3
静置防污性	1个月后	0	0	0	0	0
	2个月后	0	0	0	0	0.5
	3个月后	0	0.5	0	0	1
	4个月后	0.5	0.5	0.5	0.5	1
	5个月后	0.5	1	1	1	1.5
	6个月后	1	1	1	1	2

[0207] 表 11

[0208]

		比较例						
		1	2	3	4	5	6	7
VOC (g/L)		339	339	339	339	332	332	339
比重		1.97	1.97	1.97	1.97	1.93	1.93	1.97
加热残余成分 (重量%)		82.8	82.8	82.8	82.8	82.8	82.8	82.8
涂料混合物粘度 (dPa·s)		31	33	23	63	19	56	30
真空喷涂操作性	雾化性	B	B	A	B	A	B	B
	外观	B	B	A	B	A	B	B
涂膜干燥性/加压试验	干燥1天后	1	1	1	1	1	1	1
	干燥3天后	2	2	2	2	1	1	2
	干燥7天后	2	2	2	2	2	2	2
涂膜消耗性 (25°C/15节)	1个月后	20.2	23.2	25.4	30.5	34.1	25.4	19.8
	2个月后	23.3	24.1	27.1	31.2	36.5	28.8	25.4
	3个月后	24.3	25.1	28.4	32.2	37.1	30.3	28.9
	4个月后	26.4	25.9	29.1	33.3	37.7	30.7	30.7
	5个月后	27.1	26.3	30.1	34.1	38.3	31.7	31.7
	6个月后	27.3	27.3	31.3	35.1	39.5	33.3	32.3
静置防污性	1个月后	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	2个月后	0.5	0.5	1	3	3	3	3
	3个月后	1	1	1	4	4	4	4
	4个月后	2	2	2	5	5	5	4
	5个月后	3	3	3	5	5	5	4
	6个月后	4	4	4	5	5	5	5

[0209] 关于上述实施例和比较例中使用的原料的一部分,其详情如表 12 所示。

[0210] 表 12

[0211]

商品名	制造公司名	种类	固体成分 (%)
滑石 FC-1	福冈滑石	体质颜料	100
氧化锌	九州白水化学	体质颜料	100
Novoperm Red F5RK	Clariant North America	有机红颜料	100
Copper Omagin	Arch Chemicals	有机防污剂	100
氧化亚铜 NC-803	NC Tech	氧化亚铜	100
钾长石	KINSEI MATIC	钾长石	100
CERECLOR S-52	CHLOR CHEMICAL	氟化石蜡	100
Quiu tone 1500	日本 ZEON	脂环式烃	100
Laropal A81	BASF	酮树脂	100
4,5-二氯-2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮	Rohm & Haas	有机防污剂	30
Duomeen TDO	LION	颜料分散剂	100
BYK-101	BYK CHEMICAL	颜料分散剂	100
2-甲硫基-4-叔丁基氨基-6-环丙基氨基-均三嗪	Ciba	有机防污剂	100
Dis630-20XC	楠木化成	防流挂剂	20
Dis4200-20X	楠木化成	防沉剂	20

[0212] 符号说明

[0213] 10 木片, 20 涂膜

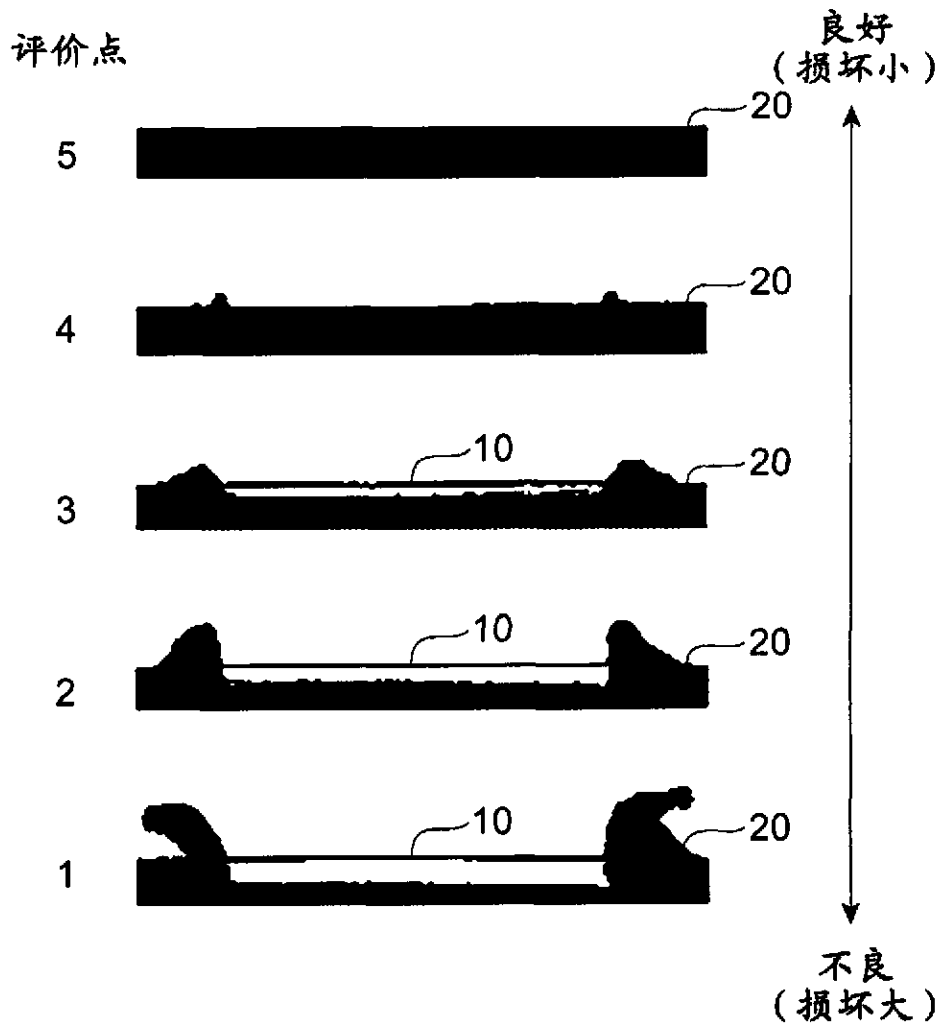


图 1