



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103857754 A

(43) 申请公布日 2014. 06. 11

(21) 申请号 201280043063. 4

(22) 申请日 2012. 09. 06

(30) 优先权数据

11180197. 3 2011. 09. 06 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 03. 05

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/DK2012/050331 2012. 09. 06

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/034158 EN 2013. 03. 14

(71) 申请人 汉伯公司

地址 丹麦林比

(72) 发明人 S·M·奥尔森 D·M·叶勃拉

T·钱德尔

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 陈季壮

(51) Int. Cl.

C09D 5/16 (2006. 01)

C09D 183/00 (2006. 01)

B01J 13/00 (2006. 01)

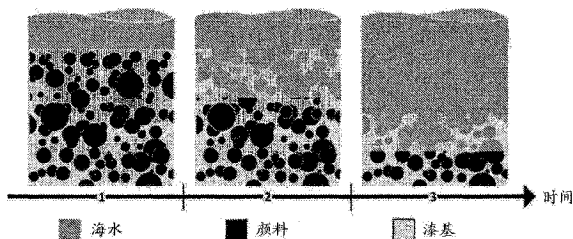
权利要求书1页 说明书22页 附图1页

(54) 发明名称

含捕获或包封的松香成分的固体颗粒的自抛光的防污漆组合物

(57) 摘要

本申请公开了一种新型的自抛光防污漆组合物,它包括漆组合物中固体体积 30-80% 的漆基相;漆组合物中固体体积 20-70% 的颜料相,所述颜料相包括由捕获或包封在基体(例如,氧化硅,如氧化硅气溶胶)内的一种或更多种松香成分(例如,松香,松香衍生物,或松香改性的聚合物)组成的固体颗粒;和任选地一种或更多种溶剂。本申请进一步公开了 a) 自抛光的防污漆组合物的制备方法,该方法包括使由捕获或包封在基体内的一种或更多种松香成分组成的固体颗粒与漆基体系和选自染料,添加剂,颜料,填料,纤维和防污剂,和为包括在漆组合物中的或者漆基相或者颜料相内的任何其他合适的成分中的一种或更多种成分混合;b) 提供漆组合物自抛光效果的方法,该方法包括将该固体颗粒掺入到漆组合物内的步骤;和 c) 海上构筑物。



1. 一种自抛光的防污漆组合物,它包括:
漆组合物中固体体积 30-80% 的漆基相;
漆组合物中固体体积 20-70% 的颜料相,所述颜料相包括由捕获或包封在基体内的一种或更多种松香成分组成的固体颗粒;和
任选地一种或更多种溶剂。
2. 权利要求 1 的漆组合物,其中一种或更多种松香成分选自松香、松香衍生物和松香改性的聚合物。
3. 前述任何一项权利要求的漆组合物,其中所述固体颗粒具有 0.10-50 μm 的重均直径。
4. 前述任何一项权利要求的漆组合物,其中所述固体颗粒在二甲苯中不溶,其不溶程度为在本文描述的二甲苯溶解度试验中测试之后,至少 60% 重量的固体颗粒样品得以保持。
5. 前述任何一项权利要求的漆组合物,其中一种或更多种松香成分捕获在基体的孔隙,所述基体为例如硅胶,尤其气溶胶。
6. 权利要求 1-2 任何一项的漆组合物,其中一种或更多种松香成分被包封在基体的壳内。
7. 权利要求 5 的漆组合物,其中其内包封有一种或更多种松香成分的基体的壳是水可渗透、水可降解或水可腐蚀的。
8. 权利要求 2 的漆组合物,其中一种或更多种松香成分选自松香改性的聚合物。
9. 权利要求 8 的漆组合物,其中松香改性的聚合物的重均分子量为至少 1,500g/mol。
10. 权利要求 1-9 任何一项的自抛光的防污漆组合物的制备方法,所述方法包括下述步骤:使由捕获或包封在基体内的一种或更多种松香成分组成的固体颗粒与漆基体系和选自染料、添加剂、溶剂、颜料、填料、纤维和防污剂中的一种或更多种成分、和包括在漆组合物中的漆基相或者颜料相内的任何其他合适的成分混合。
11. 提供漆组合物的自抛光效果的方法,所述方法包括下述步骤:将由捕获或包封在基体内的一种或更多种松香成分组成的固体颗粒掺入到漆组合物内。
12. 用权利要求 1-9 任何一项定义的漆组合物的一层或数层、尤其连续层涂布的海上构筑物。

含捕获或包封的松香成分的固体颗粒的自抛光的防污漆组合物

发明领域

[0001] 本发明涉及自抛光的防污漆组合物,它包括捕获或包封的松香成分的固体颗粒。这一性质的固体颗粒使替代海水-可溶颜料,例如 Cu_2O 和 ZnO 的一部分成为可能。

[0002] 发明背景

[0003] 正如 Yebra 等人所述 (Yebra, D. M., Kill, S., Weinell, C., Dam-Johansen, K.; "Dissolution Rate Measurements of Sea Water Soluble Pigments for Antifouling Paints:ZnO", Progress in Organic Coatings 56(4) (2006), 327-337), 已有的防污漆技术中的 Cu_2O 负载的显著下降将要求使用替代的海水可溶的颜料。除了 Cu_2O 和 ZnO 以外,在漆技术中通常使用的普通颜料是海水不可溶的。当 Cu_2O 和 / 或 ZnO 被这些颜料或填料替代时,该漆显示出降低的抛光速率 (即,防污涂层的膜厚下降时的速率)。在海水内浸渍之后,在涂层的最外层处形成多孔浸滤 (leached) 层,这是由于海水可溶的颜料成分与海水接触时溶解导致的。浸滤层的多孔壁的表面积决定了漆基的降解 / 溶解程度。当在漆表面处的漆基降解 / 溶解到给定程度时 (在所谓的“延迟时间”之后),该表面变得足够弱到因移动的海水的作用而溶解 / 腐蚀。因此,当海水可溶的颜料,例如 Cu_2O 和 / 或 ZnO 被不那么可溶的颗粒替代时,浸滤的层的多孔壁的表面积减少,和因此漆基的降解 / 溶解速率下降。这典型地导致较低的抛光速率和增加的浸滤层厚。另外,较厚的浸滤层导致涂层内活性成分增加的抗扩散,从而导致在海水-涂层界面较低的通量,和最终降低的防污性能。

[0004] 正如 Kill 等人 (Kill S., Dam-Johansen K., Weinell C. E., Pedersen M. S.; "Seawater-soluble pigments and their potential use in self-polishing antifouling paints:simulation-based screening tool". Progress in Organic Coatings 45(4), 423-434) 指出的,合适的可溶颜料必须满足的所要求的性能不是无机材料常见的,除了含有环境有害的重金属的产品,例如铅或汞衍生物以外。这是令人遗憾的,因为无机材料是最吸引人的替代品,因为它们通常价格较低。防污文献证明仅仅数种已有的有机材料在海水中具有足以使得它们在防污漆组合物中使用的溶解度。然而,这些数种候选物,例如松香衍生物典型地容易被漆组合物的溶剂溶解,因此它将成为漆组合物的漆基相的一部分。

[0005] 迄今为止,不可能在显著的程度使用海水可溶的漆基组分来替代 Cu_2O 和 / 或 ZnO ,因为这将太大地增加漆的亲水性,从而导致高的吸水和随后生物杀灭剂,和贯穿薄膜的其他可溶材料早期溶解。在防污漆中重要的是,仅仅漆的最外层与海水反应,而漆的其余部分大部分保持未反应。以上解释的第二理由是某些程度的固体可溶材料的需求,以便产生具有充足表面积的多孔层来降解 / 溶解相对缓慢的降解 / 溶解 (不是太亲水) 的漆基组分。此外,降低颜料的体积浓度 (PVC) 将牺牲干燥的漆膜的物理性能。最后,增加漆基组分将要求较高量的溶剂来溶解漆基组分。

[0006] 鉴于以上概述的问题,需要能使用漆基组分作为可溶填料的配方概念。这一概念将使得可增加海水可溶漆基组分的用量且不需要增加溶剂量,并且没有丧失抛光性能的控制

制和没有减少颜料的体积浓度 (PVC)。

[0007] 发明概述

[0008] 鉴于以上提及的目的,本发明提供基于新的原料的新型自抛光防污漆组合物,因为发明人已发现,通过掺入某些固体颗粒,对海水可溶的颜料,例如 Cu_2O 和 ZnO 的需求可急剧减少或者甚至不需要它们。

[0009] 而且,迄今为止的结果表明,在延迟时间没有任何显著增加的情况下,发生抛光的引发。

[0010] 本发明提供新型的自抛光防污漆组合物,它包括漆组合物中固体体积 30-80% 的漆基相;漆组合物中固体体积 20-70% 的颜料相,所述颜料相包括由捕获或包封在基体内的一种或更多种松香成分;和任选地一种或更多种溶剂组成的固体颗粒。

[0011] 本发明进一步提供本文定义的自抛光防污漆组合物的制备方法,所述方法包括下述步骤:使由捕获或包封在基体内的一种或更多种松香成分组成的固体颗粒与漆基体系和选自染料、添加剂、颜料、填料、纤维和防污剂以及为包括在漆组合物中的或者漆基相或者颜料相内的任何其他合适的成分中的一种或更多种成分混合。

[0012] 本发明更进一步提供漆组合物自抛光效果的方法,该方法包括下述步骤:在漆组合物内掺入由捕获或包封在基体内的一种或更多种松香成分组成的固体颗粒。

[0013] 附图简述

[0014] 图 1 示出了在抛光防污涂层中牵涉的机理,它将该方法分成三个步骤。1:防污涂层由含漆基体系的漆基相和含颜料和/或填料以及本文定义的固体颗粒的不连续相组成。新鲜浸渍的防污涂层将浸出海水可溶的颜料和固体颗粒中的松香成分到大海中。2:因洗脱的海水可溶颜料和松香成分而留下的海水填充的孔隙构成涂层的浸滤层。通过形成浸滤层,水/涂层界面的表面积增加,这便于水和漆基相的残渣之间更多的相互作用。3:结果,涂层的最外层被释放到海水内。

[0015] 发明详述

[0016] 本发明基于下述概念:在自抛光的防污漆组合物中包括在基体内或者中部捕获或包封的一种或更多种松香成分。因此,与常规的漆组合物相反,松香成分(捕获或包封形式)替代(或甚至省去了)漆组合物中的一部分颜料/填料相,而不是形成漆基相部分。借助捕获或包封的松香成分,使得可减少或者甚至省去 Cu_2O 和/或 ZnO 在漆组合物内的存在,同时仍然保持漆组合物的自抛光性能。

[0017] 当制备漆组合物时,一种或更多种松香成分基本上保持捕获或包封在该材料内。然而,一旦暴露于海水下,则松香成分将逐渐溶解(可能地在水解之后)在海水中,这最终有助于漆组合物的自抛光性能。

[0018] 如上所述,本发明提供一种新型的自抛光的防污漆组合物,它包括:

[0019] 漆组合物中固体体积 30-80% 的漆基相;

[0020] 漆组合物中固体体积 20-70% 的颜料相,所述颜料相包括由捕获或包封在基体内的一种或更多种松香成分组成的固体颗粒分;和

[0021] 任选地一种或更多种溶剂。

[0022] 该固体颗粒典型地具有 0.10-50 μm 的(重)均直径。

[0023] 漆组合物

[0024] 该漆组合物（有时称为“漆”或“涂料组合物”）典型地由漆基相（所述漆基相当干燥时形成漆膜，从而相当于最终漆涂层的连续相）和颜料相（所述颜料相对应于最终漆涂层的不连续相组成）。

[0025] 在本发明的上下文中，漆基相为漆基体系的形式，在本发明上下文中所使用的漆基体系是本领域技术人员将理解的常规体系。以下进一步描述了在本发明的概念中使用的目前优选的漆基体系的实例。

[0026] 该漆组合物还包括本文进一步定义的固体颗粒作为颜料相的一部分。

[0027] 在大多数实际的实施方案中，漆基相占漆组合物中固体体积的 30-80%，和颜料相占漆组合物中固体体积的 20-70%。在优选的实施方案中，漆基相占固体体积的 50-70%，例如漆组合物中固体体积的 55-65%，和颜料相占固体体积的 30-65%，例如漆组合物中固体体积的 35-55%。

[0028] 当以湿重表达时，典型地漆基相占漆组合物湿重的 15-70%，和颜料相占漆组合物湿重的 20-80%。在优选的实施方案中，漆基相占漆组合物湿重的 20-60%，和颜料相占漆组合物湿重的 25-75%。

[0029] 在大多数实施方案中，漆基相占漆组合物湿重的 15-70%，和颜料相占漆组合物湿重的 30-85%，在其他实施方案中，所公开的发明不含铜或含较少的铜，在这些实施方案中，漆基相占漆组合物湿重的 30-85%，和颜料相占漆组合物湿重的 15-40%。

[0030] 然而，在没有受限于一种特定理论的情况下，认为由捕获或包封在基体内的一种或更多种松香成分组成的固体颗粒（除了任何漆基相成分，颜料，填料，防污剂等的影响以外）提供独特的可能性以供提供充足，均匀（即在引发抛光之前具有有限的延迟时间）和长期的自抛光速率。

[0031] 当在本文中使用时，术语“自抛光”拟指漆涂层（即，漆组合物的干燥 / 固化膜）应当具有至少 $1 \mu\text{m}/10,000$ 海里 (18,520km) 的抛光速率，这根据在实施例部分中规定的“Polishing rate test”来测定。优选抛光速率范围为 $1-50 \mu\text{m}$ ，尤其范围为 $1-30 \mu\text{m}/10,000$ 海里 (18,520km)。

[0032] 颜料相

[0033] 本发明漆组合物的主要特征是包括由捕获或包封在基体内的一种或更多种松香成分组成的固体颗粒。这些固体颗粒构成漆组合物中颜料相的一部分。

[0034] 固体颗粒是指替代在常规的自抛光的防污漆组合物中常用的至少一部分海水可溶的颜料（例如 Cu_2O 和 ZnO ）。因此，该固体颗粒应当具有合适的尺寸，以便有效地模拟这种海水可溶颜料的存在。

[0035] 典型地，固体颗粒的重均直径为 $0.10-50 \mu\text{m}$ ，例如 $0.30-40 \mu\text{m}$ ，或 $0.50-30 \mu\text{m}$ ，或 $0.80-20 \mu\text{m}$ ，甚至 $1-15 \mu\text{m}$ 。可如实施例部分所述，测定固体颗粒的重均直径。

[0036] 在本发明的上下文中，措辞“固体颗粒”拟指在 25°C 的温度， 1atm 下，在 60% 相对湿度下 72 小时处，固体形式（即，非 - 融合）的颗粒。此外，本发明的固体颗粒的特征在于以与常规颜料和填料相同的方式出现在漆组合物内。本文定义的固体颗粒因此以与它们加入到漆组合物中的形式相同的形式出现在最终的涂层内。

[0037] 固体颗粒进一步特征在于由捕获或包封在基体内的一种或更多种松香成分组成。

[0038] 一种或更多种松香成分典型地选自松香（原样的），松香衍生物以及松香改性的

聚合物。

[0039] 在本发明上下文中,术语“松香”拟指脂松香,B, C, D, E, F, FF, G, H, I, J, K, L, M, N, W-G, W-W 等级的木松香(根据 ASTM D509 标准定义);原始(virgin)的松香;硬松香;黄色的提取浸胶;NF 木松香;妥尔油松香;或透明松香(colophony)或松脂(colophonium);以及天然松香质量中的任何单一成分,例如松香酸(abietic acid),松香亭酸,松香酸(sylvic acid),二氢松香酸,四氢松香酸,新松香酸,海松酸,左旋海松酸,异海松酸,山达海松酸,长叶松酸,右旋海松酸,异右旋海松酸,cativinic acid, eperuanic acid 和基于松香酸的二萜烯骨架的所有其他松香组分,以及它们的任何混合物。要理解术语“松香”可以是指以上提及的化学物种的任何混合物以及原样的任何化学物种。

[0040] 在本发明的上下文中,术语“松香衍生物”拟指根据任何下述化学反应或方法改性或衍生化的所有类型的松香(以上定义的):聚合/低聚;酯化;金属盐形成/金属松香酸盐形式;铵盐形成;氢化;脱氢-氢化/歧化(disproportionation)/歧化(dismutation);以及它们的混合物。

[0041] 松香改性的聚合物优选是基于具有羧酸侧链的聚合物主链的那些,例如聚丙烯酸酯,聚甲基丙烯酸酯和聚(丙酸酯-共-甲基丙烯酸酯)。这些聚合物采用松香或松香衍生物,借助可水解的化学键,尤其酯键来改性。在实施例部分中提供了列举的实例。除了具有羧酸侧链的聚合物以外,可在具有羟基官能侧基的聚合物上改性松香。

[0042] 优选地,松香或松香衍生物占松香改性聚合物重量的至少 50%。

[0043] 在一个令人感兴趣的实施方案中,一种或更多种松香成分包括松香改性的聚合物,在这些情况下,松香改性的聚合物的重均分子量典型地为至少 1,500g/mol,例如 1,500-200,000g/mol,例如 3,000-100,000g/mol。

[0044] 捕获或包封一种或更多种松香成分的合适的基体是硅胶(例如,氧化硅气溶胶,氧化硅干凝胶,氧化硅冷冻凝胶或 aeromossils),碳的凝胶(例如,碳的气凝胶,碳的冷冻凝胶,碳的干凝胶),氧化铝的凝胶(例如,氧化铝的气凝胶,氧化铝的冷冻凝胶,氧化铝的干凝胶),和聚合物材料,例如基于聚丙交酯(PLA),聚乙交酯(PGA),聚(丙交酯-共-乙交酯)(PLGA),聚酸酐,聚原酸酯,聚(甲基丙烯酸 2-羟乙酯),聚(n-乙基吡咯烷酮),聚(乙基吡咯烷酮),聚(甲基丙烯酸甲酯),聚(乙烯醇),聚(丙烯酸),聚丙烯酰胺,聚(乙烯-共乙酸乙烯酯),聚(乙二醇),聚(甲基丙烯酸),聚(氨酯),聚(硅氧烷),聚(甲基丙烯酸甲酯),聚(乙烯醇),和聚(乙烯),聚氨酯,聚脲,水解的聚(乙烯醇),酚类树脂(例如,聚(乙烯醇)-脲-间苯二酚-戊二醛,聚(乙烯醇)-脲-间苯二酚-甲醛),聚异氰酸酯(芳族和脂族),氨基-甲醛(例如,三聚氰胺-甲醛),明胶-阿拉伯胶。

[0045] 基体对溶剂的稳定性应当受到有机溶剂的限制。在海水中,基体应当或者可降解,可腐蚀或者便于水渗透。基体可化学降解,当它与在水中水解一起出现时。或者,可通过纯的机械作用侵蚀基体,当固体颗粒在其中摩擦损耗颗粒的表面处存在时,出现所述侵蚀,或者在溶解/降解一些或所有捕获的松香成分之后基体坍塌导致基体可侵蚀掉。

[0046] 有益的是,在工业漆组合物中所使用的常规溶剂体系内,固体颗粒具有低或者甚至不具有溶解度。

[0047] 在一个实施方案中,固体颗粒主要不溶于二甲苯中,典型地使得在实施例部分中描述的二甲苯稳定性试验中测试之后,至少 60% 固体颗粒样品的重量得以维持。优选地,在

本文描述的二甲苯稳定性试验中测试之后,至少 70% 的样品重量,例如 80% 的样品重量,尤其至少 85% 的样品重量,例如至少 90% 的样品重量,或至少 95% 的样品重量得以维持。

[0048] 在进一步的实施方案中,一种或更多种松香成分被捕获在基体,例如硅胶,尤其气溶胶的孔隙内。

[0049] 在仍然进一步的实施方案中,该颗粒由捕获在硅胶,尤其气溶胶孔隙内的松香,松香衍生物和 / 或松香改性的聚合物组成。

[0050] 在一个重要的实施方案中,基体是硅胶。在一个实施方案中,基体是气溶胶,例如氧化硅的气溶胶。在一个变体中,该材料是气溶胶,例如氧化硅的气溶胶,其中通过掺入金属烷氧化物,任选地一个或两个烷氧基被烷基(例如, C1-6 烷基)或芳基(例如苯基)替代的烷氧化物来控制降解。

[0051] 在仍然进一步的实施方案中,一种或更多种松香成分被包封在基体材料的壳内。

[0052] 在仍然进一步的实施方案中,一种或更多种松香成分包封在其内的基体壳是水可渗透的。

[0053] 在一个实施方案中,包封材料的降解与在海水内的水解一起发生。在这一情况下,预见的是包封材料本身或“空”胶囊可适合作为可溶填料,在这两种情况下,可溶填料一定不会对大的程度上增加漆的吸水性,且应当允许在 PVC/CPVC 之比没有大的变化情况下,替代 PVC 内的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ (CPVC= 临界颜料体积浓度)。

[0054] 本文以上描述的固体颗粒典型地以固体体积总量的 1-50%,例如漆组合物中固体体积的 1-30%,例如固体体积的 1-15%,或者固体体积的 10-30% 的用量存在。

[0055] 在一些实施方案中,固体颗粒以固体体积的 1-90%,例如颜料相中固体体积的 1-60%,例如固体体积的 1-30%,或者固体体积的 20-50% 的用量存在。

[0056] 当以湿重表达时,固体颗粒典型地以漆组合物湿重的 1-30%,例如湿重的 1-20%,例如湿重的 1-15%,湿重的 10-30% 的用量存在。

[0057] 在一些实施方案中(当以湿重表达时),固体颗粒以颜料相中湿重的 1-80%,例如湿重的 1-50%,例如湿重的 1-25%,或湿重的 15-40% 的用量存在。

[0058] 颜料相中的其他成分

[0059] 颜料相(即,该相对应于最终(干燥)的漆涂层中的不连续相)除了包括以上所述的固体颗粒以外,也可包括颜料,填料,纤维和防污剂。

[0060] 颜料相中的这种其他成分(即除了以上定义的固体颗粒以外的成分)不是严格强制的组分。然而,典型地掺入重量最多 60%,例如最多 50% 固体体积,例如用量为漆组合物中固体体积 20-50% 或 35-50% 的这些其他成分。当涉及全部组合物的湿重时,典型地掺入总量为最多 60%,例如最多 50% 湿重,例如用量为漆组合物湿重的 0.1-40%,或 0.1-30% 的这种其他成分。

[0061] 颜料的实例是金属氧化物级,例如氧化亚铜 (Cu_2O) 和氧化铜 (CuO) (即使例如氧化亚铜和氧化铜可具有防污剂特征,但要理解在本发明的上下文中这些金属氧化物仅仅被视为“颜料”),二氧化钛,氧化铁红,氧化锌,炭黑,石墨,氧化铁黄,红钼酸盐,黄钼酸盐,硫化锌,氧化锑,磺基硅酸铝钠,喹吡酮,酞菁蓝,酞菁绿,二氧化钛,氧化铁黑,石墨,阴丹士林蓝,氧化铝钴,咪唑二噁嗪,氧化铬,异吲哚啉橙,叔胺-乙酰乙酸-o-tolidiole,苯并咪唑酮,quinaphtalone 黄,异吲哚啉黄,四氯异吲哚啉酮,喹酞酮黄。这些物质的特征在于它们

赋予最终的漆涂层非 - 透明和非 - 半透明性。

[0062] 当氧化亚铜存在于漆组合物内时, Cu_2O 含量优选为固体体积的 1-40%, 例如范围为漆组合物中固体体积的 5-35%。当以漆组合物的湿重表达时, 和当存在氧化亚铜时, Cu_2O 含量优选为漆组合物湿重的至少 5%, 例如范围为湿重的 10-75%。

[0063] 颜料相可进一步包括颜料 - 状成分, 例如填料。

[0064] 填料的实例包括碳酸钙, 白云石, 滑石, 云母, 硫酸钡, 高岭土, 氧化硅 (其中包括热解法二氧化硅, 胶态氧化硅, 熔凝硅石, 等), 珍珠岩, 氧化镁, 方解石和石英粉, 分子筛, 合成沸石, 磷硅酸钙, 水合硅酸铝 (膨润土), 有机改性粘土, 无水石膏等。这些物质的特征在于它们没有赋予最终的漆涂层非 - 半透明性和因此没有显著有助于遮盖最终的漆涂层下的任何物质。

[0065] 应当注意, 一些填料 (和颜料) 可提供由漆基相中的添加剂 (例如抗湿稳定剂, 脱水剂, 水清除剂, 增稠剂和抗沉降剂等) 所提供类型的一些有利性能, 然而对于本申请漆权利要求的目的来说, 这些粒状物质将被解释为颜料相的一部分。

[0066] 纤维的实例例如是通常且具体地在 W000/77102 中描述的那些, 在此通过参考将其引入。

[0067] 在本发明的上下文中, 对于一些颗粒来说, 为了被解释为纤维, 在沿着纵轴的基本上所有点处 (长度方向 - 最长方向), 垂直于长度方向的最大尺寸和最小尺寸之间的比值应当不超过 2.5:1, 优选不超过 2:1。此外, 最长方向和两个最短方向的平均值之间的比值应为至少 5:1。因此, 纤维的特征在于具有一个长的尺寸和两个短的尺寸, 其中长的尺寸显著长于两个短的尺寸 (典型地一个数量级或甚至更大), 和两个短的尺寸基本上相等 (相同的数量级)。对于完全规则的纤维, 即具有圆柱形状的纤维来说, 显而易见的是如何确定 “长度” (最长的尺寸) 和两个 (相同) 的最短尺寸。对于更加不规则的纤维来说, 认为可通过下述假设实验, 评价尺寸之间的关系: 规则的直角盒 (box) 绕纤维构造。构造该盒, 以便具有最小可能的体积, 因为它应当完全包括纤维。就纤维弯曲的情形来说, (再次假设) 认为纤维是挠性的, 以便假设的盒子的体积可以通过 “弯曲” 纤维而最小化。在本发明上下文中为了被视为这样的 “纤维”, 盒子的两个最小尺寸之间的比例应当最多为 2.5:1 (优选 2:1), 和盒子的最长尺寸和盒子的两个最小尺寸的平均值之间的比例应当为至少 5:1。

[0068] 目前, 特别优选的是矿物纤维, 例如矿物 - 玻璃纤维, 硅灰石纤维, 蒙脱土纤维, 雪硅钙石纤维, 活性白土纤维, 煅烧的矾土纤维, 火山岩纤维, 矾土纤维, 岩棉纤维, 和来自矿物棉的加工过的矿物纤维。

[0069] 当存在时, 纤维的浓度范围通常为漆组合物中固体体积的 0.5-15%, 例如 1-10%。

[0070] 当涉及全部组合物 (湿重) 时, 和当存在时, 纤维的浓度范围通常为漆组合物湿重的 0.1-20%, 例如 0.5-10%。

[0071] 应当理解, 上述范围是指纤维的总量, 因此, 在其中使用两类或更多类纤维的情况下, 结合量应当落在上述范围内。

[0072] 该漆组合物也可包括一种或更多种本领域常规的防污剂。防污剂的实例是: 二硫代氨基甲酸金属盐, 例如双 (二甲基二硫代氨基甲酸) 锌, 亚乙基 - 双 (二硫代氨基甲酸根合) 锌, 亚乙基 - 双 (二硫代氨基甲酸根合) 锰, 和这些之间的络合物; 双 (1-羟基 -2-(1H)-吡啶 - 硫代根合 -O, S) - 铜 (Copper Omadine); 丙烯酸铜; 双 (1-羟

基-2(1H)-吡啶-硫代根合-0,S)-锌(Zinc Omadine);苯基(双吡啶)-铋二氯;金属盐,例如硫氰酸亚铜,碱式碳酸铜,氢氧化铜,偏硼酸钡,以及硫化铜;杂环氮化物,如3a,4,7,7a-四氢化-2-((三氯-甲基)-硫代)-1H-异吲哚-1,3(2H)-二酮,吡啶-三苯基硼烷,1-(2,4,6-三氯-苯基)-1H-吡咯-2,5-二酮,2,3,5,6-四氯-4-(甲磺酰)-吡啶,2-甲硫基-4-叔丁基氨基-6-环丙胺-s-三嗪,以及喹啉衍生物;杂环含硫化合物,如2-(4-噻唑基)苯并咪唑,4,5-二氯-2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮,4,5-二氯-2-辛基-3(2H)-异噻唑啉,1,2-苯并异噻唑啉-3-酮,以及2-(氰硫基甲硫基)-苯并噻唑;脲衍生物,如N-(1,3-双(羟甲基)-2,5-二氧代-4-咪唑烷基)-N,N'-双(羟甲基)脲,以及N-(3,4-二氯苯基)-N,N'-二甲基脲,和N,N'-二甲基氯代苯基脲;羧酸的酰胺或者酰亚胺;磺酸以及次磺酸,如2,4,6-三氯苯基马来酰亚胺,1,1-二氯-N-((二甲基氨基)磺酰基)-1-氟代-N-(4-甲基苯基)-甲烷次磺酰胺,2,2-二溴-3-次氨基-丙酰胺,N-(氟代二氯甲硫基)-邻苯二甲酰亚胺,N,N'-二甲基-N'-苯基-N'-(氟代二氯甲硫基)-磺酰胺,以及N-羟甲基甲酰胺;羧酸的盐或者酯,如2-((3-碘代-2-丙炔基)氧)-乙醇苯基氨基甲酸酯以及N,N'-二癸基-N-甲基-聚(氧乙基)丙酸铵;胺,如脱氢松香基-胺以及椰子二甲基胺;取代甲烷,如二(2-羟基乙氧基)甲烷,5,5'-二氯-2,2'-二羟基二苯基甲烷,以及亚甲基-双硫氰酸酯;取代苯,如2,4,5,6-四氯-1,3-苯二腈,1,1-二氯-N-((二甲基-氨基)-磺酰基)-1-氟代-N-苯基甲烷次磺酰胺,以及1-((二碘甲基)磺酰基)-4-甲基苯;四烷基卤化磷,如三正丁基十四烷基氯化磷;胍衍生物,如正-十二烷基盐酸胍;二硫化物,如双-(二甲基硫代氨基甲酰)-二硫化物,二硫化四甲基秋兰姆;含咪唑的化合物,如美托咪定(medetomidine);2-(对-氯苯基)-3-氰基-4-溴-5-三氟甲基吡咯及其混合物。

[0073] 目前优选防污剂是不包含锡的试剂。

[0074] 在一个优选的实施方案中,漆组合物包括选自下述中的防污剂:吡啶-三苯基硼烷,2-(对氯苯基)-3-氰基-4-溴-5-三氟甲基吡咯和含咪唑的化合物,例如美托咪定。

[0075] 防污剂(若存在的话)的总量范围典型地为漆组合物中固体体积的最多30%,例如0.05-25%,如0.05-20%。

[0076] 当涉及漆组合物的总重量时,防污剂(若存在的话)的总量范围典型地为漆组合物湿重的0-40%,例如0.05-30%,例如漆组合物湿重的0.05-20%。在一些高固体的实施方案中,防污剂(若存在的话)的总量范围通常为漆组合物湿重的0-50%,例如0.05-25%。

[0077] 漆基相

[0078] 该漆组合物中的漆基相一旦干燥,则形成漆膜,和进而对应于最终(干燥)漆涂层中的连续相。

[0079] 在自抛光漆组合物中常规使用的基本上所有漆基体系可用作本发明漆组合物中的漆基相。还发现,关于漆基体系 vs 颜料/填料/等的相对用量,可需要仅仅微小改性(优化),以便获得合适的抛光速率。

[0080] 为了相对于可能的漆基体系的类型,阐述本发明范围的目的,以下分别提供海洋目的和游艇目的用漆基体系的许多实施例。

[0081] 对于游艇目的来说,认为在漆基体系内的下述类型的成分是特别令人感兴趣的:(天然)松香,松香衍生物,歧化松香,部分聚合的松香,氢化松香,脂松香,歧化脂松香,丙

烯酸类树脂, 聚乙烯基甲醚, 和乙酸乙烯酯-氯乙烯-乙烯三元共聚物。这些成分也可存在于用于海洋目的的漆基体系内。

[0082] 对于海洋目的来说, 认为非水的分散漆基体系, 聚草酸酯, 甲硅烷化的丙烯酸酯漆基体系和丙烯酸金属盐的漆基体系代表目前非常令人感兴趣的变体。为了阐述的目的, 以下将进一步详细地描述这些漆基体系。

[0083] 非水的分散漆基体系

[0084] 术语“非水的分散树脂”, “NAD” 和类似的措辞拟指壳-核结构, 它包括使用高分子量组分 (“壳组分”), 在低极性溶剂中, 通过稳定地分散高极性、高分子量树脂粒状物组分 (“芯组分”) 到非水的液体介质内而获得的树脂。

[0085] 从最终漆涂层的防污性能的角度看, 可使用壳组分, 例如丙烯酸类树脂或乙烯基树脂。

[0086] 作为芯组分, 具有高极性的烯键式不饱和单体的共聚物通常是可采用的。

[0087] 优选非水分散型树脂中的芯组分具有游离酸基或甲硅烷酯基, 其中通过在海水中水解, 它们可转化成酸基, 或者它们的结合物。优选地, 芯聚合物中单体重量的 5-75%, 例如 5-60wt% 或 7-50wt% 应当携带游离酸基或甲硅烷酯基或其结合物。由于游离酸基将对漆配方性能具有直接影响, 而甲硅烷酯基将仅仅在海水中水解之后具有影响, 因此目前优选具有超重的游离酸基。

[0088] 甲硅烷酯单体的实例是丙烯酸或甲基丙烯酸的甲硅烷酯。

[0089] 没有特别限制在 NAD 树脂内芯组分对壳组分的干燥重量比, 但范围通常是 90/10 至 10/90, 优选 80/20 至 25/75, 例如 60/40 至 25/75。

[0090] 聚草酸酯漆基体系

[0091] 漆基中另一令人感兴趣的组是基于聚草酸酯的漆基, 例如在 W02009/100908 中公开的那些。

[0092] 聚草酸酯可以是直链或支链的聚合物, 典型地它是共聚物, 例如无规共聚物或嵌段共聚物。聚草酸酯中的重复单元可以是饱和和 / 或不饱和的脂族和 / 或脂环族单元和 / 或芳族单元。该重复单元可以未取代或被取代。要理解, 聚草酸酯包括至少两个草酸酯单元, 优选至少 5 个草酸酯单元, 例如至少 8 个草酸酯单元。聚草酸酯优选由聚合至少一种草酸酯单体和至少一种二醇单体而形成。

[0093] 可使用本领域中已知且使用的各种方法中的任何一种, 通过缩聚, 制备聚草酸酯。普通的缩聚反应的实例包括草酸和二元醇之间的直接酯化反应; 草酸二烷酯和二元醇之间的酯交换反应; 草酰氯和二元醇之间在溶液内的反应; 和草酰氯和二元醇或二元醇的碱金属盐之间, 或者草酸的碱金属盐, 例如草酸钠或草酸钾, 和二元醇之间的界面缩合反应。可作为熔体或者在溶液内进行缩聚反应。可在熔体缩聚条件下或者在溶液内进行聚合。

[0094] 在聚合反应中所使用的草酸酯单体可以是草酸的酯, 特别是二酯。酯可以是烷酯, 链烯基酯, 或芳酯。制备聚草酸酯用的合适的草酸二烷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。优选草酸二烷酯。制备聚草酸酯用的二元醇的实例包括饱和脂族和饱和脂环族的二元醇, 不饱和的脂族二元醇和芳族二元醇。优选直链或支链的饱和脂族二元醇。以上提及的二元醇可单独或与两种或更多种二元醇结合使用。优选地, 使用两种或更多种二元醇的混合物来制造聚草酸酯。支化聚合物和“星形”形状的聚合物是

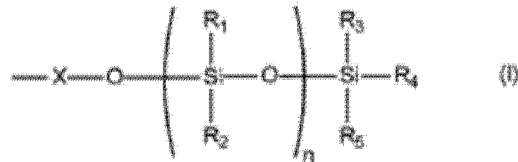
以改性聚合物性能,例如在有机溶剂内的溶解度,在聚合物共混物内的混溶性和机械性能而可有利地使用的有用的结构变量的实例。

[0095] 关于这种漆基组分的细节,进一步参考 W02009/100908。

[0096] 甲硅烷化的丙烯酸酯漆基体系

[0097] 术语甲硅烷化的丙烯酸酯拟覆盖具有带至少一个通式 I 的端基的至少一个侧链的甲硅烷化的丙烯酸酯共聚物:

[0098]



[0099] 其中 n 是 0 或大于或等于 1 的整数,和 X, R₁, R₂, R₃, R₄ 和 R₅ 如上所定义。

[0100] R₁-R₅ 各自是选自 C₁₋₂₀-烷基, C₁₋₂₀-烷氧基,苯基,任选取代的苯基,苯氧基和任选取代的苯氧基中的基团。关于上式 I,通常优选每一烷基和烷氧基具有最多约 5 个碳原子(C₁₋₅-烷基)。取代苯基和苯氧基中的取代基的例举实例包括卤素, C₁₋₅-烷基, C₁₋₅-烷氧基或 C₁₋₁₀ 烷基羰基。如上所述, R₁-R₅ 可以是相同或不同的基团。

[0101] 该共聚物的重均分子量范围为 1,000-1,500,000,例如范围为 5,000-1,500,000,例如范围为 5,000-1,000,000,范围为 5,000-500,000,范围为 5,000-250,000 或范围为 5,000-100,000。

[0102] 关于三有机基甲硅烷基,即在上式 I 中所示的 -Si(R₃)(R₄)(R₅) 基, R₃, R₄ 和 R₅ 可以相同或不同,例如 C₁₋₂₀-烷基(例如甲基,乙基,丙基,丁基,环烷基,例如环己基和取代环己基);芳基(例如,苯基和萘基)或取代芳基(例如,取代苯基和取代萘基)。芳基中的取代基的实例是卤素, C₁₋₁₈-烷基, C₁₋₁₀-酰基,磺酰基,硝基,和氨基。

[0103] 合适的带有至少一个通式 I 的端基的甲基丙烯酸-衍生的单体的具体实例包括(甲基)丙烯酸三甲基甲硅烷酯,(甲基)丙烯酸三乙基甲硅烷酯,(甲基)丙烯酸三正丙基甲硅烷酯,(甲基)丙烯酸三异丙基甲硅烷酯,(甲基)丙烯酸三正丁基甲硅烷酯,(甲基)丙烯酸三异丁基甲硅烷酯,(甲基)丙烯酸三叔丁基甲硅烷酯,(甲基)丙烯酸三正戊基甲硅烷酯,(甲基)丙烯酸三正己基甲硅烷酯,(甲基)丙烯酸三正辛基甲硅烷酯,(甲基)丙烯酸三正十二烷基甲硅烷酯,(甲基)丙烯酸三苯基甲硅烷酯,(甲基)丙烯酸三对甲基苯基甲硅烷酯,(甲基)丙烯酸三苄基甲硅烷酯,(甲基)丙烯酸乙基二甲基甲硅烷酯,(甲基)丙烯酸正丁基二甲基甲硅烷酯,(甲基)丙烯酸二异丙基正丁基甲硅烷酯,(甲基)丙烯酸正辛基二正丁基甲硅烷酯,(甲基)丙烯酸二异丙基硬脂基甲硅烷酯,(甲基)丙烯酸二环己基苯基甲硅烷酯,(甲基)丙烯酸叔丁基二苯基甲硅烷酯,和(甲基)丙烯酸月桂基二苯基甲硅烷酯。

[0104] 甲硅烷化的丙烯酸酯可包括具有通式 I 的端基的单体单元(如上讨论的)结合通式 II 的单体单元 B:

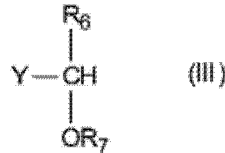
[0105] Y-(CH(R_A)-CH(R_B)-O)_p-Z (II)

[0106] 其中 Z 是 C₁₋₂₀-烷基或芳基;Y 是丙烯酰氧基,甲基丙烯酰氧基,马来酰氧基或富马酰氧基;R_A 和 R_B 独立地选自氢, C₁₋₂₀-烷基和芳基;和 p 是整数 1-25。

[0107] 在分子内具有(甲基)丙烯酰氧基的单体B的具体实例包括(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯,(甲基)丙烯酸乙氧基乙酯,(甲基)丙烯酸丙氧基乙酯,(甲基)丙烯酸丁氧基乙酯,(甲基)丙烯酸己氧基乙酯,(甲基)丙烯酸甲氧基二甘醇酯,(甲基)丙烯酸甲氧基三乙二醇酯,(甲基)丙烯酸乙氧基二甘醇酯和(甲基)丙烯酸乙氧基三乙二醇酯。

[0108] 甲硅烷化的丙烯酸酯可包括具有通式 I 的端基的单体单元(如上讨论的)结合通式 III 的第二单体 C 的共聚物:

[0109]



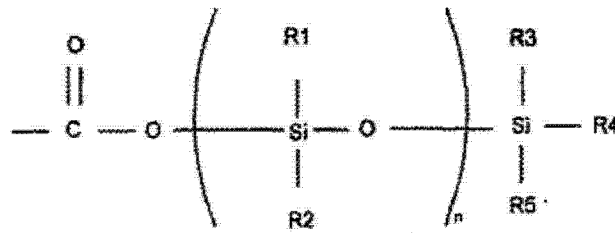
[0110] 其中Y是丙烯酰氧基,甲基丙烯酰氧基,马来酰氧基或富马酰氧基,且R₆和R₇二者是C₁₋₁₂-烷基。

[0111] 关于可与以上提及的单体共聚的其他单体,可使用各种乙烯基单体。

[0112] 甲硅烷酯-类漆基的替代品是在W02005/005516中公开的低分子量的变体。

[0113] 典型地,漆基是甲硅烷酯共聚物,它是含带有至少一个下式的端基的至少一个侧链的共聚物:

[0114]



[0115] 其中n是0或整数1-50,以及R1,R2,R3,R4和R5各自独立地选自任选取代的C₁₋₂₀-烷基,任选取代的C₁₋₂₀-烷氧基,任选取代的芳基,和任选取代的芳氧基,且重均分子量小于20,000,多分散性小于3.0,玻璃化转变温度低于90°C,且具有小于70wt%由具有甲硅烷酯官能度的侧链组成的所述甲硅烷酯共聚物。关于这种漆基组分的进一步的细节,参见W02005/005516。

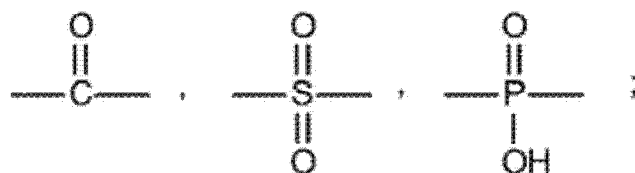
[0116] 丙烯酸金属盐漆基体系

[0117] 术语丙烯酸金属盐拟覆盖具有带至少一个通式IV的端基的至少一个侧链的共聚物:

[0118] X-O-M-(L)_n (IV)

[0119] 其中X是:

[0120]



[0121] M是价态大于或等于2的金属;

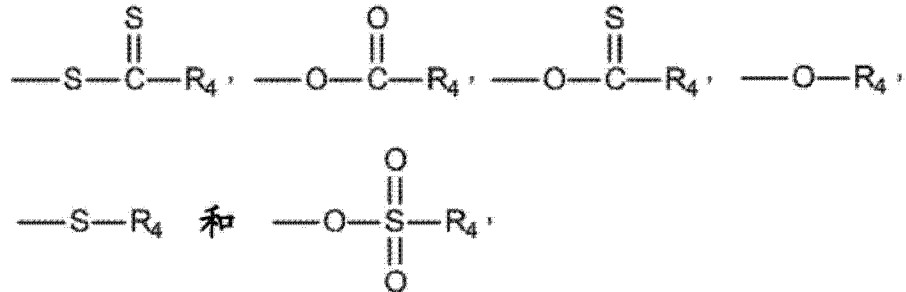
[0122] n 是大于或等于 1 的整数,条件是 n+1 等于该金属的价态;

[0123] L 是有机酸的残基,和每一 L 独立地选自由下述组成的组:

[0124] 其中 R_4 是单价有机残基,或者 L 是 -OH 或其结合物;

[0125] R_3 是氢或具有 1-10 个碳原子的烃基。

[0126]



[0127] 具有通式 IV(以上所示)的端基的单体的实例是酸-官能的乙烯基可聚合单体,例如甲基丙烯酸,丙烯酸,对苯乙烯磺酸,2-甲基-2-丙烯酰胺丙磺酸,甲基丙烯酸磷氧基丙基,甲基丙烯酸酰基 3-氯-2-酸磷氧基丙基,甲基丙烯酸磷氧基乙基,衣康酸,马来酸,马来酸酐,衣康酸单烷酯(例如甲酯,乙酯,丁酯,2-乙基己酯),马来酸单烷酯(例如甲酯,乙酯,丁酯,2-乙基己酯);酸酐与含羟基的可聚合的不饱和单体的偏酯(例如,琥珀酸酐,马来酸酐或邻苯二甲酸与甲基丙烯酸 2-羟乙酯的偏酯)。

[0128] 可共聚以上提及的单体(为了获得具有一个或更多个乙烯基可聚合单体的共聚物)。这种乙烯基可聚合单体的实例是丙烯酸甲酯,甲基丙烯酸甲酯,丙烯酸乙酯,甲基丙烯酸乙酯,丙烯酸丙酯,甲基丙烯酸丙酯,丙烯酸丁酯,甲基丙烯酸丁酯,丙烯酸辛酯,甲基丙烯酸辛酯,丙烯酸 2-乙基己酯,甲基丙烯酸 2-乙基己酯,甲基丙烯酸甲氧基乙酯,苯乙烯,乙烯基甲苯,乙烯基吡啶,乙烯基吡咯烷酮,乙酸乙烯酯,丙烯腈,甲基丙烯腈,衣康酸二甲酯,衣康酸二丁酯,衣康酸二-2-乙基己酯,马来酸二甲酯,马来酸二(2-乙基己酯),乙烯,丙烯和氯乙烯。

[0129] 关于金属(M),可使用价态大于或等于 2 的任何金属。

[0130] 合适的金属的具体实例包括 Ca, Mg, Zn, Cu, Ba, Te, Pb, Fe, Co, Ni, Bi, Si, Ti, Mn, Al 和 Sn。优选实例是 Co, Ni, Cu, Zn, Mn 和 Te,尤其 Cu 和 Zn。当合成含金属的共聚物时,该金属可以以其氧化物,氢氧化物或氯化物形式使用。可例如如 EP0471204B1, EP0342276B1 或 EP0204456B1 中描述来制备丙烯酸金属盐共聚物。

[0131] 应当注意,在所得共聚物中,并非所有的有机酸侧基需要含有金属酯键;一些有机酸侧基可视需要以游离酸形式保持未反应。

[0132] 含金属的共聚物的重均分子量范围通常是 1,000-150,000,例如范围为 3,000-100,000,优选范围为 5,000-60,000。

[0133] 进一步的漆基组分

[0134] 以上提及的漆基体系(例如,非水的分散漆基体系和甲硅烷化的丙烯酸酯漆基体系)可在其内包括一种或更多种进一步的漆基组分作为漆基体系的一部分,应当理解以下提及的漆基组分也可构成漆基体系,即漆基体系的通用代表。

[0135] 这种进一步的漆基组分的实例是:松香和松香衍生物(参见以上进一步的定义)。其中包括松香的金属盐,油,例如亚麻籽油及其衍生物,蓖麻油及其衍生物,大豆油及其衍

生物；和其他聚合物漆基组分，例如饱和聚酯树脂；聚乙酸乙烯酯，聚乙烯缩丁醛，聚氯乙烯-乙酸酯，乙酸乙烯酯和乙烯基异丁基醚的共聚物；氯乙烯；氯乙烯和乙烯基异丁基醚的共聚物；醇酸树脂或改性醇酸树脂；烃树脂，例如石油馏分缩合物；氯化聚烯烃，例如氯化橡胶，氯化聚乙烯，氯化聚丙烯；苯乙烯共聚物，例如苯乙烯/丁二烯共聚物，苯乙烯/甲基丙烯酸酯和苯乙烯/丙烯酸酯共聚物；丙烯酸类树脂，例如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯和甲基丙烯酸异丁酯的均聚物和共聚物；羟甲基-丙烯酸酯根据；环化橡胶；环氧树脂；环氧基聚氨酯；聚氨酯；环氧基聚合物；等；以及它们的共聚物。

[0136] 应当理解，进一步的漆基组分组可包括聚合物增韧剂，例如通常且具体地在 W097/44401 中定义的那些，在此通过参考将其引入。

[0137] 这种进一步的漆基组分典型地占漆组合物固体体积的 0-10%。这种进一步的漆基组分中干物质典型地为漆组合物湿重的 0-10%。

[0138] 漆基相中的进一步的成分

[0139] 漆基相（即，该相对应于最终（干燥）漆涂层中的连续相）除了包括漆基体系（其中包括进一步的漆基组分）以外，当然也可包括染料，添加剂和溶剂，以及在漆组合物中的漆基相内包括的其他合适的成分。

[0140] 染料的实例是 1,4-双（丁基氨基）蒽醌和其他蒽醌衍生物；甲苯胺染料等。

[0141] 添加剂的实例是增塑剂，例如氯化烷属烃；邻苯二甲酸酯，例如邻苯二甲酸二丁酯，邻苯二甲酸苄基丁酯，邻苯二甲酸二辛酯，邻苯二甲酸二异壬酯和邻苯二甲酸二异癸酯；磷酸酯，例如磷酸三甲苯酯，壬基苯酚磷酸酯，辛基-氧基聚（亚乙基氧基）乙基磷酸酯，磷酸三丁氧基乙酯，磷酸异辛酯和磷酸 2-乙基己基二苯酯；磺酰胺，例如 N-乙基-对甲苯磺酰胺，烷基-对甲苯磺酰胺；己二酸酯，例如己二酸双（2-乙基己酯），己二酸二异丁酯和己二酸二辛酯；磷酸三乙酯；硬脂酸丁酯；脱水山梨醇三叶酸酯；和环氧化大豆油；表面活性剂，例如环氧丙烷或环氧乙烷的衍生物，例如烷基苯酚-环氧乙烷缩合物；不饱和脂肪酸的乙氧化单乙醇酰胺，例如亚油酸的乙氧化单乙醇酰胺；十二烷基硫酸钠；烷基苯酚乙氧化物；和大豆卵磷脂；润湿剂和分散剂；消泡剂，例如硅油；稳定剂，例如光和热稳定剂，例如受阻胺光稳定剂（HALS），2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮，2-(5-氯-(2H)-苯并三唑-2-基)-4-甲基-6-(叔丁基)苯酚，和 2,4-二叔丁基-6-(5-氯苄基苯并三唑-2-基)苯酚；抗湿气的稳定剂或水清除剂，取代异氰酸酯，取代硅烷和原甲酸三乙酯；抗氧化的稳定剂，例如丁化羟基茴香醚；丁化羟基甲苯，没食子酸丙酯，生育酚；2,5-二叔丁基氢醌；L-抗坏血酸基棕榈酸酯；胡萝卜素；维生素 A；抗腐蚀的抑制剂，例如氨基羧酸盐，苯甲酸铵，烷基萘磺酸的钡/钙/锌/锰盐，磷酸锌；偏硼酸锌；聚结剂，例如二元醇类，2-丁氧基乙醇，和 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯；和增稠剂和抗沉降剂，例如三硬脂酸铝，单硬脂酸铝，蓖麻油，黄原胶，水杨酸，氢化蓖麻油，聚酰胺蜡和聚乙烯蜡。脱水剂，例如原丙酸酯，原甲酸酯，原乙酸酯，烷氧基硅烷，硅酸烷酯，例如原硅酸四乙酯或异氰酸酯。

[0142] 优选该漆组合物包括染料和添加剂，其累积量为漆组合物中固体体积的 0-20%，例如 1-20%。

[0143] 当涉及漆组合物的总重量时，优选该漆组合物包括染料和添加剂，其累积量为漆组合物湿重的 0-10%，例如 1-10%。

[0144] 溶剂的实例是醇,例如甲醇,乙醇,丙醇,异丙醇,丁醇,异丁醇和苜醇;脂族,脂环族和芳族烃,例如石油溶剂油,环己烷,甲苯,和石脑油溶剂;酮,例如甲乙酮,甲基异丁基酮,甲基异戊基酮,双丙酮醇和环己酮;醚醇,例如 2-丁氧基乙醇,丙二醇单甲醚,乙二醇单乙醚,乙醚和丁基二甘醇;酯,例如乙酸乙酯,乙酸丙酯,乙酸甲氧基丙酯,乙酸正丁酯和乙酸 2-乙氧基乙酯;氯化烃,例如二氯甲烷,四氯乙烷和三氯乙烯及其混合物。

[0145] 当涉及漆组合物的总重量时,优选漆组合物包括累积量为漆组合物湿重的 0-60%,例如 10-60% 的一种或更多种溶剂。

[0146] 在本发明的上下文中,术语“%湿重”拟指漆组合物中湿物质的重量/重量百分比。应当理解包括溶剂。

[0147] 在本发明的上下文中,术语“%固体体积”拟指漆组合物中固体(即,非挥发物)物质的体积/体积百分比。应当理解不包括任何溶剂(即挥发物)。

[0148] 制备固体颗粒

[0149] 可通过包封方法,例如微封,制备固体颗粒,其中最终结果是由局限在不同材料的一个或更多个均匀壁(壳/膜)内的一种物质(芯/内部相/填充物)组成的小颗粒。可通过物理方法,例如盘涂布(pan coating),空气悬浮涂布,离心挤出,喷雾干燥,制备胶囊,并使用振动喷嘴技术,制备芯-壳包封或微粒,从而制备微囊。或者可通过物理-化学方法,例如 ionotropic 胶凝,凝聚,来制备它们。此外,可采用化学方法;这些是界面缩聚,界面交联,原位聚合,和基体聚合。或者,可通过在基体内捕获一种或更多种松香成分,制备固体颗粒,所述基体便于捕获的物质和周围之间接触,但有效地防止捕获的物质在溶剂内扩散或溶解。可通过在多孔结构,例如气溶胶,干凝胶,冷冻凝胶或 aeromosil 内原位聚合物质,制备基于捕获的固体颗粒。也可通过在一种或更多种松香成分的熔体或溶液内浸渍合适的多孔材料,在多孔结构内引入一种或更多种松香成分,制备固体颗粒。扩散和毛细力然后驱动一种或更多种松香成分进入到多孔材料的孔隙内。

[0150] 典型地通过溶胶-凝胶方法,进行氧化硅气溶胶的生产。首先,在溶液内生成凝胶,然后仔细地除去液体,完整地留下气溶胶。第一步是生成称为“溶胶”的固体颗粒的胶态悬浮液。通过生成胶态氧化硅,制造氧化硅气溶胶。该方法始于液体醇,如乙醇,所述液体醇将与硅烷氧化物前体,例如原硅酸四甲酯(TMOS)或原硅酸四乙酯(TEOS)混合。水解反应形成二氧化硅的颗粒,从而形成溶胶溶液。氧化物悬浮液开始经历缩合反应,所述缩合反应导致生成金属氧化物桥(或者 M-O-M,“氧代”桥,或者 M-OH-M,“醇”桥),从而连接分散的胶态颗粒。

[0151] 当这一互连终止液体在材料内的流动时,它被称为凝胶。这一方法称为胶凝化。这些反应通常具有适中的缓慢的反应速率,和结果使用或者酸性或者碱性催化剂,以改进加工速度。碱性催化剂倾向于产生较少收缩的更加透明的凝胶。

[0152] 从真实的气溶胶中除去液体牵涉特殊的加工。其中允许液体蒸发的凝胶通常称为干凝胶。当液体蒸发时,通过液体-固体界面的表面张力引起的力足以破坏发脆的凝胶网络。结果干凝胶不可能实现高的孔隙率和反而在较低孔隙率下的峰值,且在干燥之后显示出大量的收缩。

[0153] 本发明的实施方案

[0154] 在一个实施方案中,本发明提供一种自抛光的防污漆组合物,它包括:

[0155] 组合物固体体积 50-75% 的漆基体系,

[0156] 组合物固体体积 25-50% 的颜料相,所述颜料相包括用量为固体体积的 1-49% 的由在基体内捕获的松香改性的聚合物组成的固体颗粒,和用量为固体体积的 0.05-20% 的金属-有机或有机防污剂;和

[0157] 任选地一种或更多种溶剂。

[0158] 在一个特别的实施方案中,本发明提供一种自抛光的防污漆组合物,它包括:

[0159] 组合物固体体积 50-75% 的漆基体系,

[0160] 组合物固体体积 25-50% 的颜料相,所述颜料相包括用量为固体体积的 1-49% 的由在基体内包封的松香或松香衍生物组成的固体颗粒,和用量为固体体积的 0.05-20% 的无机,金属-有机或有机防污剂;和

[0161] 任选地一种或更多种溶剂。

[0162] 在另一实施方案中,本发明提供一种自抛光的防污漆组合物,它包括:

[0163] 组合物固体体积 50-75% 的漆基体系,

[0164] 组合物固体体积 25-50% 的颜料相,所述颜料相包括用量为固体体积的 1-49% 的由在氧化硅气溶胶内捕获的松香或松香衍生物组成的固体颗粒,和用量为固体体积的 0.05-20% 的金属-有机或有机防污剂;和

[0165] 任选地一种或更多种溶剂。

[0166] 制备漆组合物

[0167] 本发明还提供本文定义的自抛光的防污漆组合物的制备方法,所述方法包括下述步骤:使在基体内捕获或包封的一种或更多种松香成分组成的固体颗粒与漆基体系和选自染料,添加剂,溶剂,颜料,填料,纤维和防污剂以及包括在漆组合物中的或者漆基相或者颜料相内的任何其他合适的成分中的一种或更多种成分混合。

[0168] 通过生产漆组合物(漆)用常规装置,例如,球磨机,珍珠磨机,三辊磨机,高速分散器,通常通过全部一次或者以单独的方式,混合并分散上述组分,从而制备本发明的漆组合物。可使用袋滤器、patron 过滤器、线间隙过滤器、条缝过滤器(wedge wire filters)、多孔金属片过滤器(metal edge filters)、EGLM turnoclean 过滤器(购自 Cuno), DELTA 粗滤过滤器(购自 Cuno),以及自清洗过滤机(购自 Jenag) 过滤或者通过振动过滤过程,从而过滤任选地含纤维的本发明漆组合物。可以通过例如无空气的喷涂,空气喷涂,辊涂或刷涂,在其上涂布了防锈涂层材料的轮船或海上构筑物上原位涂布或者在通过稀释溶剂调节粘度之后涂布如此制备的本发明漆组合物。所选的确切的技术取决于待保护的物体以及还取决于特定的组合物(例如其粘度等)和取决于特定的场所。优选的施加技术是喷涂和借助刷子或辊。

[0169] 优选地,将由在基体内捕获或包封的一种或更多种松香成分组成的固体颗粒以粉末形式加入到漆组合物中。

[0170] 取决于施加技术,期望漆组合物包括溶剂,以便固体体积比(SVR)在 30-100% 范围内,例如 30-70%。

[0171] 本发明进一步涉及用本文以上定义的漆组合物的一层或数层,尤其连续层涂布的海上构筑物。

[0172] 可将本发明的漆组合物以一层或数层连续层,典型地 1-5 层,优选 1-3 层施加

到待保护的海上构筑物上。每一层施加的涂层的干燥膜厚 (DFT) 典型地为 10-300 μm , 优选 20-250 μm , 例如 40-200 μm 。因此, 涂层的总的干燥膜厚典型地为 10-900 μm , 优选 20-750 μm , 尤其 40-600 μm , 例如 80-400 μm 。

[0173] 本发明的漆组合物可施加到其上的海上构筑物可以是与水接触的任何宽泛的各种实心物体, 例如如船舶 (包括而不限于船、游艇、汽艇、摩托艇、远洋班轮、拖船、油船、集装箱船及其它货运船、潜水艇 (核潜艇和常规潜艇二者)、以及所有类型舰船); 管道、海岸以及离岸机械、构造和所有类型物体如桥墩、桩、桥梁下部结构、漂浮装置, 水下油井结构体; 网及其它水生的养殖装备, 冷却装置; 和救生圈; 且特别地可应用到轮船和船的外壳以及管道上。

[0174] 在施加漆组合物到海上构筑物上之前, 该海上构筑物可首先涂布有底漆体系, 所述底漆体系可包括数层且可以是与施加漆组合物到海上构筑物上相关使用的任何常规的底漆体系。因此, 底漆体系可包括防腐的底漆, 任选地接着粘合促进底漆层。

[0175] 以上提及的底漆体系可例如是环氧当量为 160-600 的环氧树脂及其固化剂 (例如氨基类型, 羧酸类型或酸酐类型) 的结合物, 多元醇树脂与多异氰酸酯类型固化剂的结合物, 或者含有乙烯基酯树脂, 不饱和聚酯树脂或类似物作为漆基体系的涂层材料, 和视需要进一步含有热塑性树脂 (例如氯化橡胶, 丙烯酸类树脂或氯乙烯树脂), 固化促进剂, 防锈颜料, 着色颜料, 增量剂颜料, 溶剂, 四烷氧基硅烷化合物, 增塑剂, 添加剂 (例如, 抗流挂剂或防沉淀剂) 或焦油环氧树脂类涂层材料, 作为典型的实例。

[0176] 用途和方法

[0177] 本发明进一步提供由在基体内捕获或包封的一种或更多种松香成分组成的固体颗粒在漆组合物内的用途, 以提供所述漆组合物自抛光性能。

[0178] 本发明进一步提供漆组合物的自抛光效果的方法, 该方法包括下述步骤: 将由在基体内捕获或包封的一种或更多种松香成分组成的固体颗粒掺入到漆组合物内。

[0179] 上述规格, 其中包括关于固体颗粒的规格, 也适用于以上所述的用途与方法。

[0180] 一般说明

[0181] 尽管本说明书和权利要求有时提到一种成分 (例如, “一种颜料”, “一种填料”, “一种漆基组分”等), 但应当理解, 本文定义的漆组合物可包括一类, 两类或更多类单独的成分, 在这些实施方案中, 各成分的总量应当对应于以上针对单独成分定义的用量。

[0182] 在措辞中的“(s)”: 颜料(s), 填料(s), 试剂(s)等表示可存在一类, 两类或更多类单独成分。

[0183] 另一方面, 当使用措辞“一(one)”时, 是指存在仅仅一种(1)的各成分。

实施例

[0184] 测定固体颗粒的重均直径

[0185] 可使用获自 Malvern Instruments 的 Malvern Mastersizer2000 和 Hydro2000G 样品分散器, 确立固体颗粒的平均粒度和粒度分布。可在固体颗粒在有机溶剂, 例如乙醇或二甲苯内的悬浮液上进行测量。

[0186] 抛光速率试验

[0187] 使用类似于 Kiiil 等人 (Kiiil, S, Weinell, C E, Yebra, D M, Dam-Johansen, K, “Marine

biofouling protection: design of controlled release antifouling paints," in: Ng, K M, Gani, R, Dam-Johansen, K (编辑) Chemical Product Design; Towards a Perspective Through Case Studies, 23IDBN-13:978-0-444-52217-7. Part II (7), Elsevier. (2006)) 描述的旋转装置, 测量抛光和浸滤特征。该装置由旋转钻机组成, 所述旋转钻机具有带内部圆柱体 (转子, 直径为 0.3m 和高度 0.17m) 的能旋转的两个同心的圆柱体。将这对圆柱体浸渍在含约 400-500 升人工海水的储罐内 (参见表 1)。

| 表 1: 人工海水的组成 | |
|--------------------------------------|---------|
| 盐 | 浓度(g/L) |
| NaCl | 32 |
| MgSO ₄ ·7H ₂ O | 14 |
| NaHCO ₃ | 0.2 |

[0188]

[0189] 该储罐配有挡板, 以打破流体的流动, 这将提高涡流并能比较快速地混合从漆中释放的物种和提高来自恒温器体系的传热。使用两个圆柱体的目的是生成紧密近似于库艾特流 (在两个平行壁之间的流动, 其中一个壁在恒定速度下运动)。在 25°C 下, 在 20 节下操作转子 (除非另有说明), 和经常使用 1M 氢氧化钠或 1M 盐酸, 调节 pH 到 8.2。

[0190] 使用字幕片 (overhead transparencies) (3M PP2410), 使用间隙尺寸为 200 μm 的刮刀施涂器施加, 制备样品, 所述字幕片使用双组份漆 (Hempadur45182, 购自 Hempel A/S) 打底过。使用间隙尺寸为 500 μm 的刮刀施涂器彼此相邻地施加涂层样品。在干燥 1 天之后, 将字幕片切割成 2cm 的长条, 从而在长 (21cm) 的长条上得到 1.5x2cm² 的 8 个样品。在转子上安装长条, 并静置干燥 1 周。

[0191] 1 周之后, 开始试验, 和在实验过程中, 大约每一个月取出样品, 以便测定抛光速率和浸滤深度。在环境条件下干燥样品 3 天, 之后, 将它们切割成两半并在烷属烃内流延。在总的膜厚之前, 刨掉样品的内部正面, 和使用光学显微镜, 确定浸滤的层厚 (涂层截面检查)。

[0192] 在新加坡和西班牙中的防污性能试验

[0193] 首先通过空气喷涂施加, 用获自 Hempel A/S 的 80 μm (DFT) Hempatex 高成膜性的 4633 (基于氯化橡胶漆基的体系) 涂布在一面上喷砂以促进涂层粘合的丙烯酸类试验面板 (15x20cm²)。在实验室中, 在室温下, 最小 24 小时的干燥时间之后, 采用具有四个间隙尺寸的刮刀类施涂器, 施加试验漆, 且膜的宽度为 80mm。在 90-100 μm 的 DFT 内施加一层涂层。在至少 72 小时干燥之后, 在支架上固定试验面板并浸渍在海水中。

[0194] 在新加坡, 在范围为 29-31°C 的温度下, 将面板浸渍在盐度范围为 29-31°C /1000 份的海水内。在西班牙, 将面板浸渍在地中海中, 其中温度在 13 至 25°C 之间变化, 这取决于季节。

[0195] 每 4-12 周, 观察面板, 并根据表 2 所示的标度评价防污性能。针对每一结垢类型: 藻类和动物给出一个分数。

| 分数 | 结垢面积(%) |
|----|-----------|
| 0 | 0%结垢 |
| 1 | 0-2%结垢 |
| 2 | 3-5%结垢 |
| 3 | 6-25%结垢 |
| 4 | 26-50%结垢 |
| 5 | 51-100%结垢 |

[0196]

[0197] 最相关的结垢物种是动物。对于动物结垢来说,水平 1 被视为良好。对于藻类结垢,最多等级为 2 的水平是可接受的。

[0198] 来自固体颗粒的松香成分在人工海水内的溶解速率

[0199] 可通过在动态条件下,暴露于人工海水下,测量松香从固体颗粒中释放的速率。使用研钵,粉碎该固体。随后,在人工海水中制备粉碎颗粒的悬浮液。在 25°C 下,将该悬浮液置于搅拌的台面上 3 周,离心该悬浮液。取出上清液样品,并测量在人工海水内降解或溶解的颗粒物质的浓度。为了通过 IR 量化,可通过将松香提取到含有 0.1% 内标(例如,1,4-二氰基丁烯)的甲苯溶液内,测量在人工海水内松香的浓度。在溴化钾粒料上分散甲苯提取物之后,随后在通风橱内,在 25°C 下,蒸发甲苯,可获得 IR 光谱图,并可通过比较特征峰的面积(例如,松香 1660 cm^{-1} 和内标 2250 cm^{-1}),确定甲苯内的松香量。作为参考,使用氢化松香(Eastman Foral AX-E 完全氢化的松香),并以纯松香的释放速率的分数形式表达样品的释放速率。

[0200] 在二甲苯内浸渍的固体颗粒的稳定性(二甲苯稳定性试验)

[0201] 称取约 0.5g 固体颗粒样品的团块,并浸渍在至少 5g 二甲苯内。保持该容器在 25°C 下。每 48-36 小时从容器中取出样品,在通风橱内,在 25°C 下干燥至恒重,之后称重样品,和再次放入至少 5g 纯的二甲苯中。反复该工序至少 6 天或者直到实现稳定重量的样品。

[0202] 在甲苯内浸渍的固体颗粒的稳定性

[0203] 或者可使用甲苯,进行以上的二甲苯稳定性试验。

[0204] 实施例 1:制备氧化硅气溶胶

[0205] 在磁搅拌器上,混合 86.5mLTMOS(原硅酸四甲酯,四甲氧基硅烷 985,购自 Aldrich)与 400ml 甲醇(试剂级)15 分钟,并添加 50mL0.5% 氨水溶液。在 2 分钟剧烈搅拌之后,允许凝胶未搅拌地静置并胶凝 15 分钟。将 300g 所制备的凝胶切割成小片,并置于 500mL 高压流体容器内。在约 1/2mL/min 缓慢地让 MeOH 流动数天之后,为了除去水含量,升高温度到 40°C,并在 3bars/min 的速度下,用 MeOH 逐渐加压该容器到 100bar。采用 100bar 压力下的 CO₂,和在 40°C 的温度下,在 6-7g CO₂/min 的流速下,经 9 小时流过反应器。之后,在数小时的过程中缓慢地排出 CO₂ 气体,从而留下干燥的亲水氧化硅气溶胶以供从容器中收集。

[0206] 为了制备更加疏水的气溶胶,可使用与以上所述相同的工序,部分使用 MTMS(甲

基三甲氧基硅烷) 作为 TMOS 的替代品。

[0207] 实施例 2: 制备松香 - 填充的凝胶材料

[0208] 粉碎实施例 1 中生产的材料, 生产低于 1cm^3 的小团块, 并将其置于具有过量氢化松香 (Eastman Foral AX-E 完全氢化的松香) 的容器内。加热该容器到 140°C , 并在这一温度下保持不超过 4 小时的时间。在冷却之前, 分离填充的凝胶与熔融的松香。粉碎该材料, 获得粉末。

[0209] 实施例 3: 制备含聚合松香的凝胶 - 材料

[0210] 将 20.25g 氢化松香溶解在 100mL 干燥的丁酮内并添加 72mg 氢醌和 360mg 四甲基溴化铵。将 11.6g 甲基丙烯酸缩水甘油酯的溶液溶解在 10ml 干燥丁酮内, 并在室温下缓慢地加入到反应混合物中。在氮气氛围下静置该反应混合物。在搅拌 15 分钟之后, 升高温度到 80°C , 并静置反应混合物 24 小时。

[0211] 在冷却之后, 通过真空蒸馏, 除去丁酮。将蜡状黄色材料再溶解在二氯甲烷内, 并用 5% 氢氧化钠的水溶液洗涤, 接着用盐水溶液洗涤, 和最后用水洗涤。在硫酸钠上干燥二氯甲烷溶液, 并通过真空蒸馏除去溶剂。

[0212] 将如实施例 1 所述制备的气溶胶与松香 - 单体的溶液和几个百分点的偶氮二异丁腈 (AIBN) 一起放置在容器内。允许该溶剂蒸发, 并添加二甲苯。加热悬浮的物质到 85°C 。在冷却该材料之前, 允许发生聚合 15 分钟, 和用二甲苯洗涤数次, 以便除去未反应的松香 - 单体。粉碎该物质, 获得粉末, 在一个实例中, 获得 $41\ \mu\text{m}$ 的重均直径。

[0213] 实施例 4: 制备漆组合物

[0214] 通过添加原材料到合适的容器中, 制备具有以下规定组成的具有包封松香的模型漆。可添加溶剂, 例如二甲苯或者二甲苯和甲基异丁基酮 (MIBK) 的混合物, 以便获得合适的粘度。在高速溶解器上混合漆。添加玻璃珠, 粉碎颜料到粒度低于 $60\ \mu\text{m}$ 的细度。当获得合适的粉碎细度时, 终止分散, 并达到活化触变剂 (添加剂) 的温度。

[0215]

| | 参考漆 1 | 模型漆 3 | 模型漆 4 |
|---|-----------|-----------|-----------|
| | %固体 体积 | %固体 体积 | %固体 体积 |
| 漆基相 | | | |
| 由甲硅烷化的丙烯酸类共聚物溶液和松香组成的漆基体系 | 57 | 57 | 57 |
| 添加剂 | 8 | 8 | 8 |
| 颜料相 | | | |
| 无机颜料和纤维(微米化天然氧化铁红, OSO NR 839M, Tor Minerals International US, Rockforce® MS603-Roxul®1000 Lapinus Fibres BV -荷兰) | 5 | 5 | 5 |
| 松香被捕获在氧化硅气溶胶内的固体颗粒(实施例 2) | | 7 | |
| 松香改性的聚合物被捕获在氧化硅气溶胶内的固体颗粒(实施例 3) | | | 7 |
| Zinc Oxide Read Seal,Umicore, 荷兰 | 2 | 2 | 2 |
| 氧化亚铜(I), Red Copp 97N,Chemet US | 28 | 21 | 21 |
| 总计 | 100 | 100 | 100 |
| 全部颜料相 | 35 | 35 | 35 |
| 稳态下的浸滤层的厚度(μm) | 32 | 28 | - |
| 在 57,000NM 之后的抛光速率(μm/10,000NM) | 4.4 | 5.9 | - |
| 开始抛光(1000NM) | 15 | <15 | - |

[0216] 讨论：

[0217] 注意用在其内捕获了松香的氧化硅气溶胶的固体颗粒替代 1/4 体积的氧化亚铜 (I) 导致起始抛光的改进。事实上,对于模型漆 3 来说,观察到几乎立即抛光,这与参考漆相反。

[0218]

| 模型漆 5 | 模型漆 6 | 参考漆 2 | 模型漆 7 | 参考漆 3 | 模型漆 8 | 参考漆 4 | 模型漆 9 |
|---|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| % 固 体 积 | % 固 体 积 | % 固 体 积 | % 固 体 积 | % 固 体 积 | % 固 体 积 | % 固 体 积 | % 固 体 积 |
| | | | | | | | |
| | 52 | 52 | 52 | 56 | 56 | | |
| 由甲硅烷化的丙烯酸类共聚物溶液, 聚乙烯基甲醚和松香组成的漆基体系 | | | | | | | |
| 由核/壳, SPD3-55SS, Dai Nippon Toryo CO, LTD, 丙烯酸类共聚物溶液和松香组成的漆基体系 | | | | | | 50 | 50 |
| 添加剂 | 10 | 10 | 10 | 9 | 9 | 8 | 8 |
| | | | | | | | |
| 颜料相 | | | | | | | |
| 无机颜料和纤维(微米化的天然氧化铁红, Micronox H, Promindsa, Rockforce® MS603- Roxul®1000 Lapinus Fibres BV-荷兰) | 5 | 5 | 5 | | | | |
| 无机颜料和纤维(二氧化钛 Sachtleben R 320,Sachtleben(德国), Rockforce® MS603-Roxul ® 1000 Lapinus Fibres BV-荷兰) | | | | 5 | 5 | | |

可溶的颜料。

[0222] 实施例 5 :在人工海水内固体颗粒的稳定性

[0223]

| | 氯化松香(参考) | 捕获的松香聚合物(实施例 3) |
|--------------------------|----------|-----------------|
| 相对于在纯松香上的测量, 被人工海水提取的松香量 | 1.0±0.4 | 1.2±0.2 |

[0224] 实施例 6 :在甲苯内浸渍的固体颗粒的稳定性

[0225]

| | 氯化松香(游离形式) | 捕获在氧化硅气溶胶基体内的松香聚合物(实施例 3) |
|-------------------|------------|---------------------------|
| 在起始重量 wt%内颗粒的最终重量 | 0* | 70# |
| 在称重之前变得稳定的时间 | N/A* | <6 天 |

[0226] * 颗粒完全溶解。

[0227] # 氧化硅气溶胶基体完全不溶于二甲苯中。

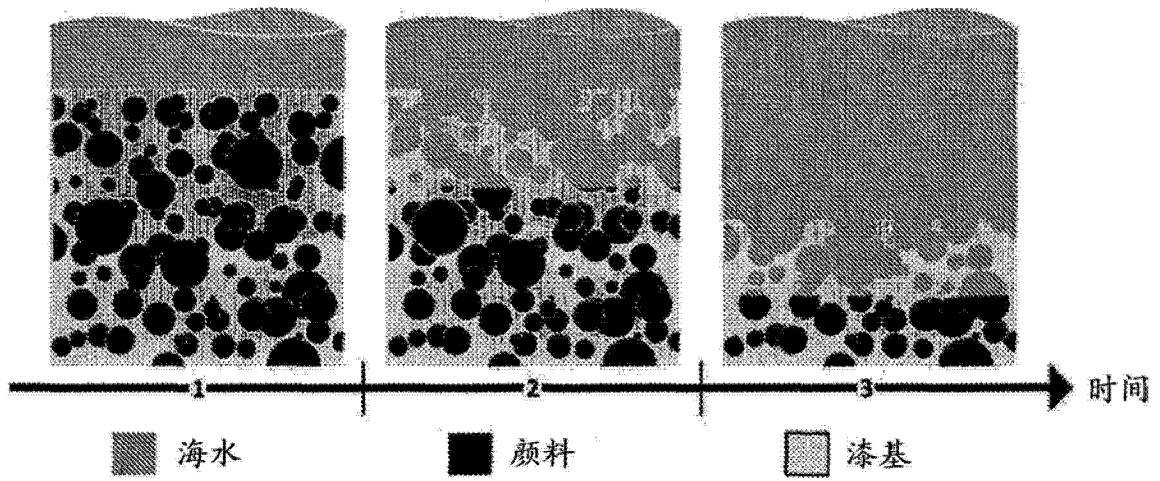


图 1