



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108307639 B

(45) 授权公告日 2021.06.22

(21) 申请号 201680028411.9

(22) 申请日 2016.04.05

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108307639 A

(43) 申请公布日 2018.07.20

(30) 优先权数据
2015-078931 2015.04.08 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2017.11.16

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2016/061136 2016.04.05

(87) PCT国际申请的公布数据
W02016/163360 JA 2016.10.13

(73) 专利权人 日东电工株式会社
地址 日本大阪府

(72) 发明人 铃木聪 内藤友也 平松刚
浅井量子 仓田直记

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所
11256
代理人 杨宏军 李国卿

(51) Int.Cl.
C09J 7/24 (2018.01)
B32B 27/00 (2006.01)
C09J 201/00 (2006.01)

(56) 对比文件
JP S61-126002 A, 1986.06.13
JP S61-126002 A, 1986.06.13
CN 104011158 A, 2014.08.27
CN 1602251 A, 2005.03.30

审查员 朱莉莉

权利要求书1页 说明书18页 附图1页

(54) 发明名称

防止水生生物附着的粘合带

(57) 摘要

本发明提供一种防止水生生物附着的粘合带,其具有由廉价材料形成的基材层,并且依次包含防污层、基材层和粘合剂层,即使不进行底涂处理、电晕处理之类的易粘接处理,防污层与基材层的密合性也高。本发明的防止水生生物附着的粘合带是依次包含防污层、基材层和粘合剂层的防止水生生物附着的粘合带,其中,该基材层含有离聚物树脂。

- 1.防止水生生物附着的粘合带,其依次包含防污层、基材层和粘合剂层,其中,
所述防污层含有有机硅树脂和聚醚改性硅油,
所述基材层含有50重量%~100重量%的离聚物树脂。
- 2.如权利要求1所述的防止水生生物附着的粘合带,其中,所述粘合剂层在23℃、拉伸速度为300mm/min的条件下的180度剥离粘接力为30N/20mm以下。

防止水生生物附着的粘合带

技术领域

[0001] 本发明涉及防止水生生物附着的粘合带(adhesive tape)。详细而言,本发明涉及用于防止水生生物在水中结构物(船舶、浮标、港湾设备、海上油田设备、发电厂冷却水用的水槽、工厂冷却水用的水槽、水上漂浮道路等)上附着并繁殖的、防止水生生物附着的粘合带。

背景技术

[0002] 在船舶等水中结构物与海水接触的部位,藤壶、牡蛎、紫贻贝(blue mussel)、水螅、龙介虫、海鞘、苔藓虫、石莼、肠浒苔、附着硅藻等水生生物会附着并繁殖,引起流体阻力的增加或热传导性的降低这样的设备机械性能的降低、附着的海洋生物向海外的扩散等不理想的状态。另外,除去附着的水生生物的操作需要花费大量的劳力和大量的时间,蒙受经济上的损失。

[0003] 为了避免上述损失,以往在水中结构物上涂装有防污涂料。在防污涂料中,以前含有有机锡化合物、现在含有氧化亚铜等毒性防污剂。虽然通过防污涂料的毒性可基本上抑制水生生物的附着生长,但有机锡化合物、氧化亚铜等毒性防污剂对人体和环境造成许多不良影响,因此,长期来看将成为严重的问题。另外,在涂装后使防污涂料干燥时,30重量%左右的有机溶剂(VOC)挥发,对操作环境及周边环境造成不良影响。在喷雾式涂装中,据报道除了VOC向大气中的排放以外,涂料的10重量%~20重量%在风的作用下而飞散到周围。另一方面,在对经过了长年使用的防污涂料进行重新涂布时,要利用喷砂器或金属研磨机将旧的防污涂料剥离,此时,含有有机锡化合物或氧化亚铜等毒性防污剂的大量涂膜片飞散到周围,对操作者和环境造成不良影响,而且已剥离的防污涂料作为工业废弃物被处理,因此成为大的问题。

[0004] 如上所述,现状是:以往的防污涂料虽然具有抑制水生生物附着的效果,但是对人体和环境有大的不良影响,许多问题至今仍未得到解决。

[0005] 因此,提出了将铜箔与粘合剂隔着底漆进行贴合的粘合带(参见专利文献1、2)。但是,在这样的粘合带中,由于是利用铜箔的铜成分来抑制水生生物的附着,因此,存在可能对环境造成不良影响这样的问题。另外,这样的粘合带以与FRP板的剥离粘接力高达2.6kg/25mm或7.5kg/25mm(底漆预处理后)的方式进行设计,在更换使用后的粘合带时,很难认为利用人力可容易地将粘合带剥离,结果,需要进行削除等操作,需要花费大量的劳力。另外,铜是比重为8.94g/cm³的重物质,在船舶等移动结构物中使用时,会使得燃油经济性恶化,在经济上是不理想的。

[0006] 另外,提出了由有机硅橡胶层和粘合剂层这两层形成的防污带(参见专利文献3)。但是,在担负防污效果的有机硅橡胶层中不含有油等防污剂,只有有机硅橡胶自身。在不含防污剂的情况下,虽然在短时间内可通过其防水性来抑制水生生物的附着,但无法长时间维持该防污效果。另外,这样的防污带由有机硅橡胶层和粘合剂层这两层构成,因此在强度方面是非常令人担心的。一般而言,有机硅橡胶的断裂点强度非常低,因此,在使用这样的

防污带之后再行剥离时,难以以带的形态进行剥离,并不实用。

[0007] 因此,为了提高强度,考虑设置基材层。

[0008] 例如,提出了在基材层上隔着底涂剂设置有机硅弹性体、并在基材层的另一侧设置粘合剂层的片状带(参见专利文献4)。专利文献4中公开的片状带含有含氟液态化合物及/或疏水性的有机硅系液态化合物作为防污剂。但是,含有这样的防污剂的片状带无法呈现出充分的防污性能。另外,专利文献4中完全没有与能够在水中使用的粘合剂组成有关的记载、与粘接力有关的记载等,因此,在考虑将其用于防止水生生物附着的粘合带方面缺乏现实性。另外,在水中结构物中对防污带进行施工时,需要进行柔软性、伸长性的设计,以使得能够在曲面、锐角面施工,另外还需要进行强度设计,以使得在使用后将防污带剥离时基材层不会在中途断裂,但是,在专利文献4中完全没有记载这样的内容,因此,在考虑将其用于防止水生生物附着的粘合带方面缺乏现实性。

[0009] 考虑到作为防止水生生物附着的粘合带的构成要素的基材层,降低基材本身的成本也是一个大的课题。作为廉价的基材材料(大概100日元/m²以下),可举出氯乙烯、聚乙烯等。然而,在由这些材料形成的基材层上设置以往的有机硅系防污层时,会发生该防污层从该基材层剥离这样的问题,需要提高该基材层与该防污层的密合性。

[0010] 作为提高基材层与防污层的密合性的技术手段,可举出向基材层表面实施的底涂处理、电晕处理之类的易粘接处理。然而,进行这样的易粘接处理时,存在防止水生生物附着的粘合带的制造工序增多这样的问题。

[0011] 现有技术文献

[0012] 专利文献

[0013] 专利文献1:日本特公昭63-62487号公报

[0014] 专利文献2:日本特公平1-54397号公报

[0015] 专利文献3:日本专利第3000101号公报

[0016] 专利文献4:日本特开2002-69246号公报

发明内容

[0017] 发明要解决的课题

[0018] 本发明的课题在于提供一种防止水生生物附着的粘合带,其具有由廉价材料形成的基材层,并且依次包含防污层、基材层和粘合剂层,即使不进行底涂处理、电晕处理之类的易粘接处理,防污层与基材层的密合性也高。

[0019] 用于解决课题的手段

[0020] 本发明的防止水生生物附着的粘合带是依次包含防污层、基材层和粘合剂层的防止水生生物附着的粘合带,其中,该基材层含有离聚物(ionomer)树脂。

[0021] 在优选的实施方式中,上述防污层含有有机硅树脂(silicone resin)。

[0022] 在优选的实施方式中,上述防污层还含有硅油(silicone oil)。

[0023] 在优选的实施方式中,上述硅油包含聚醚改性硅油。

[0024] 在优选的实施方式中,上述粘合剂层在23℃、拉伸速度为300mm/min的条件下的180度剥离粘接力为30N/20mm以下。

[0025] 发明的效果

[0026] 根据本发明,可提供一种防止水生生物附着的粘合带,其具有由廉价材料形成的基材层,并且依次包含防污层、基材层和粘合剂层,即使不进行底涂处理、电晕处理之类的易粘接处理,防污层与基材层的密合性也高。

附图说明

[0027] [图1]为本发明的防止水生生物附着的粘合带的一例的截面简图。

具体实施方式

[0028] 本发明的防止水生生物附着的粘合带依次包含防污层、基材层和粘合剂层。

[0029] 本发明的防止水生生物附着的粘合带只要依次包含防污层、基材层和粘合剂层,则可在不损害本发明效果的范围内具有任意合适的其他层。

[0030] 在不损害本发明效果的范围内,本发明的防止水生生物附着的粘合带的厚度可根据其所包含的各层的厚度而被设定为任意合适的厚度。本发明的防止水生生物附着的粘合带的厚度优选为 $50\mu\text{m}$ ~ $5000\mu\text{m}$ 。

[0031] 图1中示出本发明的防止水生生物附着的粘合带的一例的截面简图。本发明的防止水生生物附着的粘合带100依次包含防污层2、基材层3和粘合剂层4。如图1所示,可在防污层2的表面、粘合剂层4的表面设置剥离膜1。

[0032] 基材层含有离聚物树脂。基材层中的离聚物树脂的含有比例优选为50重量%~100重量%,更优选为70重量%~100重量%,进一步优选为80重量%~100重量%,进一步更优选为90重量%~100重量%,更进一步优选为95重量%~100重量%,特别优选为98重量%~100重量%,最优选实质上为100重量%。通过将基材层中的离聚物树脂的含有比例调节至上述范围内,能够制成由廉价材料形成的基材层,而且,即使不进行底涂处理、电晕处理之类的易粘接处理,也能够提高防污层与基材层的密合性。基材层可含有除离聚物树脂以外的树脂,作为这样的树脂,可举出固化性树脂(例如酚醛树脂、不饱和聚酯树脂)、热塑性树脂(例如聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃、ABS树脂、聚氯乙烯)、热塑性弹性体(例如苯乙烯系、烯烃系、氨基甲酸酯系)。

[0033] 作为离聚物树脂,可在不损害本发明效果的范围内采用任意合适的离聚物树脂。离聚物树脂可以仅为1种,也可以为2种以上。

[0034] 离聚物树脂是在疏水性高分子主链上部分地含有少量羧酸、磺酸等的金属盐或铵盐的离子基团作为侧链的离子性高分子,是在分子内具有离子交联的树脂。

[0035] 作为离聚物树脂,例如可举出下述物质:其由乙烯和/或丙烯等 α -烯烃、具有阴离子性基团的聚合性单体和任意的其他极性单体的共聚物形成,并利用金属离子(钠离子、钾离子、镁离子、锌离子等)的阳离子将该阴离子性基团进行交联。

[0036] 作为具有阴离子性基团的聚合性单体,例如,可举出丙烯酸、甲基丙烯酸、富马酸、马来酸、马来酸酐、马来酸单甲酯、马来酸单乙酯等。

[0037] 作为其他极性单体,例如可举出:乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等乙烯酯;丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸异辛酯、甲基丙烯酸甲酯、马来酸二甲酯、马来酸二乙酯等不饱和羧酸酯;一氧化碳;等等。

[0038] 作为金属离子,例如,可举出具有1价、2价或3价的原子价的金属离子,尤其可举出

元素周期表中的第IA、第IIA、第IIIA、第IVA及第VIII族的具有1~3价的原子价的金属离子,具体而言,可举出 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 Cs^+ 、 Ag^+ 、 Hg^+ 、 Cu^+ 、 Be^{++} 、 Mg^{++} 、 Ca^{++} 、 Sr^{++} 、 Ba^{++} 、 Cu^{++} 、 Cd^{++} 、 Hg^{++} 、 Sn^{++} 、 Pb^{++} 、 Fe^{++} 、 Co^{++} 、 Ni^{++} 、 Zn^{++} 、 Al^{+++} 、 Sc^{+++} 、 Fe^{+++} 、 Y^{+++} 等。

[0039] 作为离聚物树脂,具体而言,例如可举出乙烯-甲基丙烯酸共聚物离聚物、乙烯-丙烯酸共聚物离聚物、丙烯-甲基丙烯酸共聚物离聚物、丙烯-丙烯酸共聚物离聚物、丁烯-丙烯酸离聚物等。

[0040] 作为离聚物树脂,可举出Dupont-Mitsui Polychemicals (株) 制造的“HIMILAN 1554”、“HIMILAN 1555”、“HIMILAN 1557”、“HIMILAN 1601”、“HIMILAN 1605”、“HIMILAN 1650”、“HIMILAN 1706”、“HIMILAN 1707”、“HIMILAN 1855”、“HIMILAN 1856”等、Dupont制造的“Surlyn”等、Daikin工业(株)制造的作为氟系离聚物的ETFE离聚物等。

[0041] 基材层的伸长率优选为100%以上,更优选为120%以上,进一步优选为150%以上。通过使基材层的伸长率为100%以上,从而本发明的防止水生生物附着的粘合带能够良好地追随各种被粘接物的形状,不仅能够良好地贴附于平面,还能够良好地贴附于船体表面上存在的曲面部分、90度角的部分、锐角部分等。基材层的伸长率低于100%时,无法充分地追随各种被粘接物的形状,产生皱褶或粘接剂的未粘接部分,有可能可能成为外观不良、粘接不良的原因。从基材层的强度的观点考虑,基材层的伸长率的上限优选为2000%以下。

[0042] 基材层的断裂点应力优选为10MPa以上,更优选为12MPa以上,进一步优选为15MPa以上。通过使基材层的断裂点应力处于上述范围内,从而在将使用过的本发明的防止水生生物附着的粘合带从被粘接物剥离时可抑制基材层被切断。基材层的断裂点应力低于10MPa时,在将使用过的本发明的防止水生生物附着的粘合带从被粘接物剥离时,有可能频繁地切断基材层,操作效率明显变差。从基材层的操作性的观点考虑,基材层的断裂点应力的上限优选为200MPa以下。

[0043] 基材层的弹性模量优选为4000MPa以下,更优选为1000MPa以下,进一步优选为100MPa以下,特别优选为50MPa以下。通过使基材层的弹性模量为4000MPa以下,从而本发明的防止水生生物附着的粘合带能够良好地追随各种被粘接物的形状,施工性提高。从基材层的操作性的观点考虑,基材层的弹性模量的下限优选为0.1MPa以上。

[0044] 在不损害本发明效果的范围内,基材层可含有任意合适的添加剂。作为这样的添加剂,例如,可举出烯烃系树脂、有机硅系聚合物、液态丙烯酸系共聚物、增粘剂、抗老化剂、受阻胺系光稳定剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂、抗静电剂、聚乙烯亚胺、脂肪酸酰胺、脂肪酸酯、磷酸酯、润滑剂、表面活性剂、填充剂、颜料(例如氧化钙、氧化镁、二氧化硅、氧化锌、氧化钛、炭黑等)等。

[0045] 基材层优选含有紫外线吸收剂。通过使基材层含有紫外线吸收剂,从而本发明的防止水生生物附着的粘合带的耐气候性提高。在基材层不含紫外线吸收剂的情况下,有可能在室外使用时基材容易因太阳光而发生劣化,难以维持初始的基材强度。而且,如果基材发生劣化,则在将使用过的本发明的防止水生生物附着的粘合带从被粘接物剥离时有可能频繁地切断基材层,操作效率明显变差。

[0046] 基材层的厚度可根据本发明的防止水生生物附着的粘合带的用途、使用环境等而采用任意合适的厚度。基材层的厚度优选为 $1\mu\text{m}$ ~ $1000\mu\text{m}$,更优选为 $10\mu\text{m}$ ~ $800\mu\text{m}$,进一步优选为 $20\mu\text{m}$ ~ $500\mu\text{m}$ 。通过将基材层的厚度控制在上述范围内,从而本发明的防止水生生物附

着的粘合带也能够容易且操作性良好地粘贴于曲面、锐角面等平面以外的部位,不易在粘贴后的表面上产生皱褶、隆起等外观不良。基材层的厚度过薄时,有可能操作性变差,无法发挥作为基材的作用,变得不实用。基材层的厚度过厚时,有可能无法充分地追随被粘接物的形状,带的接缝部分的凹凸变大,容易附着污垢。

[0047] 为了进一步提高与防污层的密合性,基材层中可以含有硅烷偶联剂。防污层含有有机硅树脂时,通过硅烷偶联剂向基材层中导入与有机硅树脂进行反应的硅烷醇基、烷氧基硅烷基,可提高密合性。

[0048] 硅烷偶联剂可以仅为1种,也可以为2种以上。作为市售的具体的硅烷偶联剂,例如,可举出信越化学工业(株)制造的KBM 5103、KBM 1003、KBM 903、KBM 403、KBM 802等。

[0049] 基材层中含有硅烷偶联剂时,基材层中的硅烷偶联剂的含有比例优选为0.01重量%~10重量%。通过将基材层中的硅烷偶联剂的含有比例控制在上述范围内,能够抑制基材层变得过硬,并且基材层与防污层之间的密合性进一步提高。

[0050] 防污层优选含有有机硅树脂。

[0051] 防污层中的有机硅树脂的含有比例可根据防污剂等其他成分的含有比例而采用任意合适的含有比例。防污层中的有机硅树脂的含有比例优选为30重量%~98重量%,更优选为40重量%~97重量%,进一步优选为45重量%~96重量%,特别优选为50重量%~95重量%。通过将防污层中的有机硅树脂的含有比例控制在上述范围内,从而能够更加充分地呈现出防污层的防污效果,并且能够更加充分地呈现出防污层的机械特性。防污层中的有机硅树脂的含有比例过低时,防污层的机械特性有可能降低。防污层中的有机硅树脂的含有比例过高时,有可能无法充分地呈现出防污层的防污效果。

[0052] 作为有机硅树脂,可在不损害本发明效果的范围内采用任意合适的有机硅树脂。有机硅树脂可以仅为1种,也可以为2种以上。作为这样的有机硅树脂,可以为常温下呈液态的有机硅树脂,也可以为常温下呈固态的有机硅树脂。另外,作为这样的有机硅树脂,可以为缩合型的有机硅树脂,也可以为加成型的有机硅树脂。另外,作为这样的有机硅树脂,可以为单独的经干燥的单液型有机硅树脂,也可以为配合有固化剂的双液型有机硅树脂。

[0053] 在本发明中,从进一步呈现出本发明效果的观点考虑,作为有机硅树脂,这些中优选双液型有机硅树脂,更优选双液型的加成型有机硅树脂。作为这样的双液型的加成型有机硅树脂,例如可举出信越化学工业(株)制造的KE-1950-10(A/B)、KE-1950-20(A/B)、KE-1950-30(A/B)、KE-1950-35(A/B)、KE-1950-40(A/B)、KE-1950-50(A/B)、KE-1950-60(A/B)、KE-1950-70(A/B)、KE-1987(A/B)、KE-1988(A/B)、旭化成瓦克有机硅(株)制造的LR7665系列、LR3033系列、Momentive(株)制造的TSE3032系列、LSR系列等。

[0054] 为了提高本发明的防止水生生物附着的粘合带的水生生物的易除去性,作为有机硅树脂,优选为具有下述物性的有机硅树脂,所述物性为:通过水洗除去时的水压等使树脂表面发生弹性变形,由此附着物的剥离变得容易。对于这样的有机硅树脂而言,该有机硅树脂的100%模量(拉伸应力)优选为0.1MPa~10MPa,更优选为0.1MPa~6MPa。另外,这样的有机硅树脂优选可溶于有机溶剂中。

[0055] 防污层优选还含有硅油。即,防污层优选含有有机硅树脂和硅油。

[0056] 在防污层含有有机硅树脂和硅油的情况下,该硅油移动至作为基体的有机硅树脂的表面,通过防污物质覆盖表面,由此能够抑制水生生物向有机硅树脂表面的附着,呈现出

长期维持高的防污效果的作用。因此,能够提供下述防止水生生物附着的粘合带:其能够长期维持防污效果,对人体、环境的负荷小,重量轻,能够维持稳定的品质,能够有效地防止水生生物的附着。

[0057] 相对于100重量份的有机硅树脂而言,硅油的含量优选为1重量份~150重量份,更优选为40重量份~140重量份,进一步优选为45重量份~130重量份,进一步更优选为50重量份~120重量份,更进一步优选为大于50重量份且为110重量份以下,特别优选为60重量份~100重量份,最优选为70重量份~95重量份。通过将硅油相对于100重量份的有机硅树脂而言的含量调节至上述范围内,能够更加充分地呈现出防污层的防污效果,并且能够更加充分地呈现出防污层的外观特性、机械特性。硅油相对于100重量份的有机硅树脂而言的含量过少时,有可能无法充分地呈现出防污层的防污效果。硅油相对于100重量份的有机硅树脂而言的含量过多时,有可能最终成形品或被膜的外观不良,另外,有可能防污层的强度降低而无法维持防污性。

[0058] 本发明中,硅油优选包含聚醚改性硅油。聚醚改性硅油可以仅为1种,也可以为2种以上。通过使硅油包含聚醚改性硅油,从而能够更加充分地呈现出防污层的防污效果,能够在长时间内更加有效地防止藻类等水生生物的附着。

[0059] 在本发明中,当硅油包含聚醚改性硅油时,聚醚改性硅油相对于100重量份的有机硅树脂而言的含量优选为0.01重量份~50重量份,更优选为0.05重量份~45重量份,进一步优选为0.1重量份~40重量份,进一步更优选为0.5重量份~35重量份,特别优选为0.7重量份~30重量份,最优选为1.0重量份~25重量份。通过将聚醚改性硅油相对于100重量份的有机硅树脂而言的含量调节为上述范围内,从而能够更加充分地呈现出防污层的防污效果,能够在长时间内更加有效地防止藻类等水生生物的附着,并且能够更加充分地确保防污层与基材层之间的密合性。

[0060] 在本发明中,特别地,即使为了更加充分地呈现出防污层的防污效果、在长时间内更加有效地防止藻类等水生生物的附着而增多聚醚改性硅油相对于100重量份的有机硅树脂而言的含量(例如,优选为5重量份以下,更优选为10重量份以下,进一步优选为15重量份以下,特别优选为20重量份以下,最优选为25重量份以下),通过使基材层含有离聚物树脂,也能够有效地抑制防污层从基材层剥离。另一方面,在基材层不含离聚物树脂的情况下,若为了更加充分地呈现出防污层的防污效果、在长时间内更加有效地防止藻类等水生生物的附着而增多聚醚改性硅油相对于100重量份的有机硅树脂而言的含量,则防污层有可能从基材层剥离。

[0061] 在本发明中,聚醚改性硅油的HLB优选为3~15,更优选为3~10。通过将聚醚改性硅油的HLB控制在上述范围内,从而能够更加充分地呈现出防污层的防污效果,能够在长时间内更加有效地防止藻类等水生生物的附着,并且能够更加充分地呈现出防污层的外观特性、机械特性。需要说明的是,所谓HLB,是以数值形式示出油的亲水性与亲油性的平衡而得到的亲水性亲油性平衡,是Value of Hydrophile and Liophile Balance的简称。聚醚改性硅油的HLB例如可通过聚醚聚氧化烯链(基)和二甲基硅氧烷链(基)的链长的选择、聚醚聚氧化烯链(基)中的亲水性的聚环氧乙烷和较之聚环氧乙烷而言更显疏水性的聚环氧丙烷的各自的链长的选择等进行控制。

[0062] 聚醚改性硅油是主链具有硅氧烷键的聚硅氧烷,具有1个以上的聚氧化烯基作为

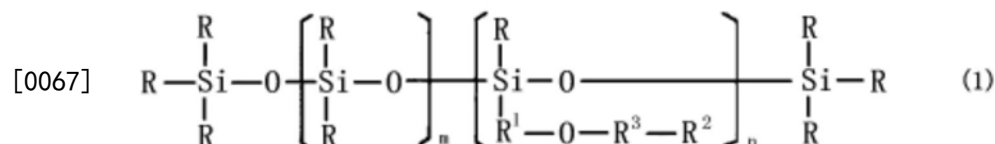
取代基。主链可形成环。

[0063] 聚醚改性硅油中的聚氧化烯基的键合位置可以为任意合适的键合位置。例如,聚氧化烯基可以被键合至主链的两末端,聚氧化烯基也可以被键合至主链的一个末端,聚氧化烯基还可以被键合至侧链。

[0064] 为了更加充分地呈现本发明的效果,作为聚醚改性硅油,优选为聚氧化烯基被键合至侧链的侧链型(直链型)聚醚改性硅油。

[0065] 侧链型(直链型)聚醚改性硅油优选由通式(1)表示。

[0066] [化学式1]



[0068] 通式(1)中,R各自独立地表示碳原子数1~3的烷基,R¹表示碳原子数1~4的亚烷基,R²表示氢原子或碳原子数1~15的烷基,R³为由-(C₂H₄O)_a-(C₃H₆O)_b-表示的聚氧化烯基,a为1~50,b为0~30,m为1~7000,n为1~50。

[0069] 通式(1)中,R优选为甲基。

[0070] 作为聚醚改性硅油,例如可举出:信越有机硅(株)制造的、商品名“KF-6011”(HLB:14.5)、“KF-6011P”(HLB:14.5)、“KF-6012”(HLB:7.0)、“KF-6013”(HLB:10.0)、“KF-6015”(HLB:4.5)、“KF-6016”(HLB:4.5)、“KF-6017”(HLB:4.5)、“KF-6017P”(HLB:4.5)、“KF-6043”(HLB:14.5)、“KF-6004”(HLB:9.0)、KF351A、KF352A、KF353、KF354L、KF355A、KF615A、KF945、KF-640、KF-642、KF-643、KF-644、KF-6020、KF-6204、X22-4515等侧链型(直链型)聚醚改性硅油;信越有机硅(株)制造的、商品名“KF-6028”(HLB:4.0)、“KF-6028P”(HLB:4.0)等侧链型(支链型)聚醚改性硅油;信越有机硅(株)制造的、商品名“KF-6038”(HLB:3.0)等侧链型(支链型、烷基共改性型)聚醚改性硅油;等等。

[0071] 在本发明中,硅油可以包含聚醚改性硅油以外的非反应性硅油。这样的聚醚改性硅油以外的非反应性硅油可以仅为1种,也可以为2种以上。

[0072] 在本发明中,通过使硅油包含聚醚改性硅油以外的非反应性硅油,从而能够更加充分地呈现出防污层的防污效果,能够在长时间内更加有效地防止藻类等水生生物的附着。

[0073] 另外,在本发明中,通过使硅油包含聚醚改性硅油以外的非反应性硅油,从而硅油能够更加有效地渗出至防污层的表面,能够长期维持防污效果,并且在附着了水生生物之后将其除去后,还能够更加充分地呈现出防污效果。

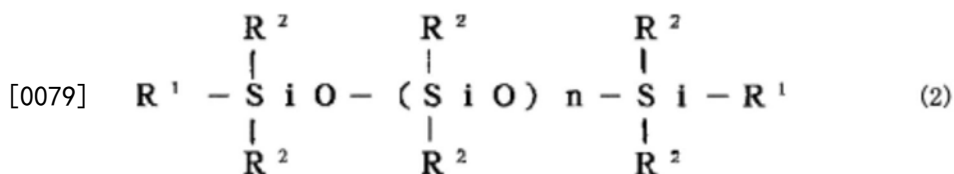
[0074] 作为聚醚改性硅油以外的非反应性硅油,为主链由硅氧烷键形成的聚硅氧烷,可以具有取代基。主链可以形成环。作为聚醚改性硅油以外的非反应性硅油,例如,可举出普通硅油(straight silicone oil)、改性硅油(不包括聚醚改性硅油)。

[0075] 普通硅油中的取代基优选为甲基、苯基。

[0076] 普通硅油中的取代基的键合位置可以为任意合适的键合位置。例如,取代基可被键合至主链的两末端,取代基也可以被键合至主链的一个末端,取代基还可以被键合至侧链。

[0077] 聚醚改性硅油以外的非反应性硅油优选由通式(2)表示。

[0078] [化学式2]



[0080] 通式(2)中, R^1 相同或不同,表示碳原子数1~10的烷基、芳基、芳烷基、氟烷基、聚醚基或羟基, R^2 相同或不同,表示碳原子数1~10的烷基、芳基、芳烷基、聚醚基、氟烷基, n 表示0~150的整数。作为通式(2)中的 R^1 ,优选甲基、苯基、羟基。作为通式(2)中的 R^2 ,优选甲基、苯基、4-三氟丁基。

[0081] 通式(2)表示的硅油的数均分子量优选为180~20000,更优选为1000~10000。

[0082] 通式(2)表示的硅油的粘度优选为10cSt~10000cSt,更优选为100cSt~5000cSt。

[0083] 作为通式(2)表示的硅油,具体而言,例如可举出两末端或一个末端的 R^1 为羟基的含有末端羟基的二甲基硅油、 R^1 及 R^2 均为甲基的二甲基硅油、这些二甲基硅油的部分甲基被替换为苯基而得到的苯基甲基硅油等。

[0084] 作为聚醚改性硅油以外的非反应性硅油,例如可举出:信越有机硅(株)制造的、商品名“KF96L”、“KF96”、“KF69”、“KF99”、“KF50”、“KF54”、“KF410”、“KF412”、“KF414”、“FL”、“KF-6104”、“KF-6100”;Toray-Dow Corning(株)制造的、商品名“BY16-846”、“SF8416”、“SH200”、“SH203”、“SH230”、“SF8419”、“FS1265”、“SH510”、“SH550”、“SH710”、“FZ-2110”、“FZ-2203”;等等。

[0085] 在本发明中,聚醚改性硅油以外的非反应性硅油相对于100重量份的有机硅树脂而言的含量优选为10重量份~120重量份,更优选为15重量份~110重量份,进一步优选为20重量份~100重量份,特别优选为25重量份~95重量份。通过将聚醚改性硅油以外的非反应性硅油相对于100重量份的有机硅树脂而言的含量调节至上述范围内,从而能够更加充分地呈现出防污层的防污效果,能够在长时间内更加有效地防止水生生物的附着,并且能够更加充分地呈现出防污层的外观特性、机械特性。

[0086] 在不损害本发明效果的范围内,防污层可含有任意合适的其他油。作为这样的其他油,例如可举出液体石蜡、表面活性剂、液态烃、氟化油、抗菌剂、蜡、凡士林、动物脂类、脂肪酸、防硅藻附着剂、农药、药品(美托咪定等)、酶活性抑制剂(烷基苯酚、烷基间苯二酚等)、生物趋避剂等。这些物质可以仅为1种,也可以为2种以上。

[0087] 防污层含有上述其他油时,有时能够更加充分地呈现出防污层的防污效果,有时能够在长时间内更加有效地防止水生生物的附着,有时能够更加充分地呈现出由本发明的树脂组成物的固化物形成的防污层的外观特性、机械特性。

[0088] 作为液体石蜡,可在不损害本发明效果的范围内采用任意合适的液体石蜡。作为液体石蜡,例如可举出(株)MORESCO制造的P-40、P-55、P-60、P-70、P-80、P-100、P-120、P-150、P-200、P-260、P-350、和光纯药工业(株)制造的烃系液体石蜡等。

[0089] 防污层含有液体石蜡时,有时能够进一步更充分地呈现出防污层的防污效果,有时能够在长时间内进一步更有效地防止水生生物的附着。

[0090] 防污层含有液体石蜡时,液体石蜡相对于100重量份的有机硅树脂而言的含量优选为0.1重量份~50重量份,更优选为0.5重量份~30重量份,进一步优选为1重量份~25重

量份,特别优选为1重量份~20重量份。通过将液体石蜡相对于100重量份的有机硅树脂而言的含量调节至上述范围内,从而能够更加充分地呈现出防污层的防污效果,能够在长时间内更加有效地防止水生生物的附着。

[0091] 作为表面活性剂,例如可举出阴离子系表面活性剂、非离子系表面活性剂、两性表面活性剂、阳离子系表面活性剂等。

[0092] 作为阴离子表面活性剂,可在不损害本发明效果的范围内采用任意合适的阴离子表面活性剂。作为这样的阴离子表面活性剂,例如可举出烷基苯磺酸盐、烷基或链烯基醚硫酸盐、烷基或链烯基硫酸盐、 α -烯炔磺酸盐、 α -磺基脂肪酸或酯盐、烷炔磺酸盐、饱和或不饱和脂肪酸盐、烷基或链烯基醚羧酸盐、氨基酸型表面活性剂、N-酰基氨基酸型表面活性剂、烷基或链烯基磷酸酯或其盐等。阴离子表面活性剂可以仅为1种,也可以为2种以上。

[0093] 作为非离子表面活性剂,可在不损害本发明效果的范围内采用任意合适的非离子表面活性剂。作为这样的非离子表面活性剂,例如可举出聚氧化烯烷基或链烯基醚、聚氧乙烷烷基苯基醚、高级脂肪酸烷醇酰胺或其环氧烷加成物、蔗糖脂肪酸酯、烷基糖苷、脂肪酸丙三醇单酯、烷基氧化胺等。非离子表面活性剂可以仅为1种,也可以为2种以上。

[0094] 作为两性表面活性剂,可在不损害本发明效果的范围内采用任意合适的两性表面活性剂。作为这样的两性表面活性剂,例如可举出羧基型或磺基甜菜碱型两性表面活性剂等。两性表面活性剂可以仅为1种,也可以为2种以上。

[0095] 作为阳离子表面活性剂,可在不损害本发明效果的范围内采用任意合适的阳离子表面活性剂。作为这样的阳离子表面活性剂,例如可举出季铵盐等。阳离子表面活性剂可以仅为1种,也可以为2种以上。

[0096] 作为抗菌剂,可在不损害本发明效果的范围内采用任意合适的抗菌剂。作为这样的抗菌剂,可举出所谓的抗菌剂、除草剂等。

[0097] 作为所谓的抗菌剂,例如可举出噻菌酯、苯霜灵、苯菌灵、联苯三唑醇、糠菌唑、敌菌丹、克菌丹、多菌灵、灭螨猛、百菌清、乙菌利、噻菌环胺、抑菌灵、双氯酚、哒菌清、氯硝胺、乙霉威、烯酰吗啉、烯唑醇、二噻农、氟环唑、噁唑酮菌、氯苯嘧啶醇、腈苯唑、甲呋酰胺、拌种咯、三苯锡、氟啶胺、咯菌腈、唑啉草、氟唑唑、磺菌胺、氟酰胺、灭菌丹、六氯苯、己唑醇、亚胺唑、种菌唑、异菌脲、醚菌酯、代森锰锌、代森锰、噻菌胺、担菌宁、叶菌唑、代森联、双(二甲基二硫代氨基甲酸)镍、氟苯嘧啶醇、喹啉铜、噁唑酸、戊菌隆、四氯苯酞、腐霉利、甲基代森锌、五氯硝基苯、硫、戊唑醇、叶枯酞、四氧硝基苯、噻氟菌胺、甲基硫菌灵、双硫胺甲酰、甲基立枯磷、对甲抑菌灵、三唑酮、三唑醇、咪唑嗪、噻氨灵、灭菌唑、乙烯菌核利、代森锌、福美锌等。另外,作为天然产物的抗菌剂,例如可举出孟宗竹提取物、桉木醇、大蒜提取物、甘草等中药成分。另外,可举出银、铜、锌、锡、铅、金等无机抗菌剂。另外,根据需要,作为这些无机抗菌剂的载体,可使用沸石、羟基磷灰石、碳酸钙、二氧化硅溶胶、硅酸铝钙、聚硅氧烷化合物、磷酸锆、硫酸锆、离子交换体、氧化锌等。作为合成物的抗菌剂,例如可举出2-巯基吡啶-N-氧化物、对氯间甲酚、聚六亚甲基双胍盐酸盐、苄索氯铵、烷基多氨基乙基甘氨酸、苯并异噻唑啉、5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮、1,2-苯并异噻唑啉-3-酮、2,2'-二硫代-双(吡啶-N-氧化物)等。

[0098] 作为除草剂,例如可举出苄嘧磺隆、嘧啶磺隆、唑吡醚磺隆、环丙醚磺隆、乙氧嘧磺隆、氟吡磺隆、四唑嘧磺隆、氟醚磺隆、氟磺隆、砒嘧磺隆、氟吡醚磺隆、烟嘧磺隆、噻吩磺隆、

三氟甲磺隆、甲酰胺磺隆、酰胺磺隆、氯磺隆、碘磺隆、甲磺隆、磺酰胺磺隆、嘧啶磺隆、氯嘧磺隆、氟胺磺隆、环氧嘧磺隆、甲嘧磺隆、三氟啶磺隆钠、氯啶嘧磺隆、甲氧咪草烟、咪草烟、咪唑喹啉酸、咪唑烟酸、甲咪唑烟酸、氟唑磺隆、丙苯磺隆、双草醚钠盐、环酯草醚、嘧草醚、pyrimisulfan、嘧草硫醚、唑嘧磺草胺、五氟磺草胺、磺草唑胺、噻吡嘧磺隆、丙噻嘧磺隆、灭草松、莠去津、西玛津、异戊乙净、哒草特、氯苯哒醇、特丁津、特丁净 (terbutryn)、溴苯腈、碘苯腈、噻草酮、环草定、除草定、甜菜安 (desmedipham)、甜菜宁、苯噻草酮、西草净、扑草净、敌草隆、异恶隆、利谷隆、环草隆、绿麦隆、吡草酮、吡啶特、苄草唑、双环磺草酮、异恶唑草酮、特糠酯酮、环磺酮、异噁氯草酮 (isoxachlortole)、硝磺草酮、磺草酮、苯甲酰基己二酮 (benzoylhexadione)、丙草胺 (pretilachlor)、去草胺、苯砒唑 (cafenstrole)、四唑草酰胺 (fentrazamide)、苯噻草胺、乙氧苯草胺、甲氧噻草胺、氟噻草胺、茛草酮、莎稗磷、S-异丙甲草胺、吡啶草胺、甲草胺、毒草胺、哌草磷 (piperophos)、二甲酚草胺 (dimethenamid)、乙草胺、敌草胺、禾草丹、禾草特、呋草磺、稗草畏、醚菊酯、戊草丹 (esprocarb)、苄草丹、茅草枯、丁酸酯/盐 (butyrate)、噁嗪酮、双唑草腈 (pyraclonil)、恶草酮、丙炔噁草酮、pyrazil (日文:ピラゾジル)、氟硝草醚、三氟羧草醚、甲羧除草醚、吡草醚、fluazolate、氟噻甲草酯、氟丙嘧草酯、双苯嘧草酮、唑酮草酯、磺酰唑草酮 (sulfentrazone)、丙炔氟草胺、苯草醚、氟胺草酯、调环酸 (prohexadione)、烯禾啶 (sethoxydim)、烯草酮、吡喃草酮 (tepraloxymid)、禾草灭、精噁唑禾草灵、禾草灵、精吡氟禾草灵、精喹禾灵、氟氟草酯、草丁膦、glufosinate-P、双丙氨磷、草甘膦、草甘膦异丙胺盐 (glyphosate-isopropylamine)、草硫膦 (Sulfosate)、毒莠定、定草酯、氯甲酰草胺、MCPB、2,4-D、MCPA、麦草畏、二氯喹啉酸、氯苯氧丙酸 (Mecoprop)、2,4-滴丙酸 (Dichlorprop)、吡氟酰草胺、呋草酮、氟吡草胺 (picolinafen)、氟啶草酮、达草灭、氟丁酰草胺、氟咯草酮、百草枯二氯化物 (paraquat dichloride)、敌草快、抑草磷 (butamifos)、二甲戊乐灵 (Pendimethalin)、氟乐灵、氟硫草定、噻唑烟酸、甲基氨草磷 (amiprophos methyl)、溴丁酰草胺、苄草隆 (cumyluron)、杀草隆、异噁酰草胺 (isoxaben)、敌草腈、flupoxame、草克乐、噁嗪草酮、三唑酰草胺、fenoxasulfone、SW-065、壬酸 (pelargonic acid)、异噁草酮 (clomazone)、及它们的盐等。

[0099] 在不损害本发明效果的范围内,防污层可含有任意合适的其他添加剂。作为这样的其他添加剂,例如可举出作为耐气候剂的紫外线吸收剂。作为这样的紫外线吸收剂,具体而言,例如可举出BASF制造的、商品名“TINUVIN 571”、“TINUVIN 460”、“TINUVIN 213”、“TINUVIN 234”、“TINUVIN 329”、“TINUVIN 326”等。相对于100重量份的有机硅树脂,这样的紫外线吸收剂的添加量优选为0.5重量份以上且小于10重量份。通过将紫外线吸收剂相对于有机硅树脂而言的添加量调节至上述范围内,能够在不妨碍防污层的形成的情况下充分地呈现出作为耐气候剂的效果。另外,作为其他添加剂,可举出光稳定剂。作为这样的光稳定剂,具体而言,例如可举出BASF制造的商品名“TINUVIN 123”、“TINUVIN 292”、“TINUVIN 5100”等。相对于100重量份的有机硅树脂而言,这样的光稳定剂的添加量优选为0.5重量份以上且小于10重量份。通过将光稳定剂相对于有机硅树脂而言的添加量调节至上述范围内,能够在不妨碍防污层的形成的情况下充分地呈现出作为光稳定剂的效果。

[0100] 为了提高强度,可以向防污层中添加填料等。作为填料,例如可举出二氧化硅粒子、硅藻土等。另外,作为填料,从分散性的观点考虑,优选为表面经疏水性处理的粒子。作为这样的表面处理方法,可举出用二甲基聚硅氧烷、二甲基二氯硅烷、六甲基二硅氮烷、环

状二甲基硅氧烷等进行表面处理的方法。作为这样的表面经疏水性处理的粒子的大小,优选平均粒径为5nm~300nm。通过将这样的表面经疏水性处理的粒子的大小调节至上述范围内,从而可向防污层赋予充分的强度,并且该粒子可均匀分散在防污层中,能够在向防污层施加冲击时变得不易产生裂纹。另外,防污层与基材层的密合性也能够提高。这样的表面经疏水性处理的粒子的添加量相对于有机硅树脂而言优选为0.1重量%~10重量%。通过将这样的表面经疏水性处理的粒子的添加量调节至上述范围内,从而可向防污层赋予充分的强度,并且可将添加的材料均匀地分散于防污层中,在涂布至基材层上时可精密地进行涂布。

[0101] 作为这样的表面经疏水性处理的粒子,例如可举出日本AEROSIL公司制造的疏水性气相二氧化硅,具体而言,可举出日本AEROSIL公司制造的、商品名“AEROSIL (注册商标)RX系列”(RX50、RX200、RX300等)、“AEROSIL (注册商标)RY系列”(RY50、RY200、RY200S等)、“AEROSIL (注册商标)NY50系列”、“AEROSIL (注册商标)NAX系列”、“AEROSIL (注册商标)R系列”等。

[0102] 防污层的厚度可根据本发明的防止水生生物附着的粘合带的用途、使用环境等采用任意合适的厚度。防污层的厚度优选为5 μ m~500 μ m。通过将防污层的厚度控制在上述范围内,从而可充分且长期有效地发挥防污效果,并且操作性优异,带的接缝部分的凹凸小,不易附着污垢。防污层的厚度小于5 μ m时,有可能使得有效地发挥防污效果的时间缩短,变得不实用。防污层的厚度大于500 μ m时,本发明的防止水生生物附着的粘合带相应变厚而导致重量增大,因此,有可能操作性变差,带的接缝部分的凹凸变大,容易附着污垢。

[0103] 作为粘合剂层,在不损害本发明效果的范围内,可采用任意合适的粘合剂层。作为这样的粘合剂层的材料,例如可举出丙烯酸树脂系粘合剂、环氧树脂系粘合剂、氨基树脂系粘合剂、乙烯树脂(乙酸乙烯酯系聚合物等)系粘合剂、固化型丙烯酸树脂系粘合剂、有机硅树脂系粘合剂等。粘合剂层的材料可以仅为1种,也可以为2种以上。

[0104] 对于粘合剂层而言,其在23℃、拉伸速度为300mm/min的条件下的180度剥离粘接力优选为30N/20mm以下,更优选为20N/20mm以下,进一步优选为15N/20mm以下。通过将粘合剂层在23℃、拉伸速度为300mm/min的条件下的180度剥离粘接力调节至上述范围内,从而容易将本发明的防止水生生物附着的粘合带从被粘接物剥离。粘合剂层在23℃、拉伸速度为300mm/min的条件下的180度剥离粘接力大于30N/20mm时,有可能难以将使用过的本发明的防止水生生物附着的粘合带从被粘接物剥离,操作效率明显变差。从能够维持充分的粘合力的观点考虑,粘合剂层在23℃、拉伸速度为300mm/min的条件下的180度剥离粘接力的下限优选为3N/20mm以上。

[0105] 在粘合剂层与海水接触时,该粘合剂层中与海水接触的部分的压缩弹性模量相对于接触海水前的该粘合剂层的压缩弹性模量而言优选为1.1倍以上,更优选为1.2倍以上,进一步优选为1.5倍以上。在使粘合剂层与海水接触时,如果该粘合剂层中的与海水接触的部分的压缩弹性模量为接触海水前的该粘合剂层的压缩弹性模量的1.1倍以上,则即使在水中也能够呈现出良好的粘接性。从操作性的观点考虑,在使粘合剂层与海水接触时,该粘合剂层中的与海水接触的部分的压缩弹性模量相对于接触海水前的该粘合剂层的压缩弹性模量的倍率的上限优选为100倍以下。需要说明的是,此处所谓的海水,是指市售的模拟海水(人工海水)。

[0106] 粘合剂层的厚度可根据本发明的防止水生生物附着的粘合带的用途、使用环境等采用任意合适的厚度。粘合剂层的厚度优选为10 μ m以上。粘合剂层的厚度小于10 μ m时,有可能无法充分地追随被粘接物的形状,粘接面积减少,无法呈现出充分的粘合力。从操作性的观点考虑,粘合剂层的厚度的上限优选为100 μ m以下。

[0107] 本发明的防止水生生物附着的粘合带可利用任意合适的方法进行制造。作为这样的方法,例如可举出下述方法:将分别准备的基材层和粘合剂层粘贴后,在基材层上涂布防污层形成材料而形成防污层的方法;在基材层的一面上涂布粘合剂层形成材料而形成粘合剂层,在基材层的另一面上涂布防污层形成材料而形成防污层的方法;将基材层形成材料和粘合剂层形成材料共挤出而形成基材层/粘合剂层的层叠体,然后在基材层上涂布防污层形成材料而形成防污层的方法;等等。

[0108] 作为在基材层上涂布防污层形成材料的方法,例如可举出喷雾、刷涂、罗拉、幕涂、辊、浸渍、涂布机等。通过采用这些方法在基材层上涂布防污层形成材料,并在例如室温至250℃的温度(优选室温至180℃的温度)下使其干燥,从而能够形成防污层。特别地,对于本发明的防止水生生物附着的粘合带而言,采用逗号涂布机等精密涂布机在基材层上涂布防污层形成材料是优选的实施方式之一。

[0109] 实施例

[0110] 以下,利用实施例对本发明具体地进行说明,但本发明并不受这些实施例的任何限定。

[0111] <密合性试验>

[0112] 将作为评价对象的粘合带切成2cm $\times$ 6cm的尺寸,使用切割器在防污层上切入切口,在长度方向上进行拉伸,对防污层是否从基材层剥离进行评价。

[0113] 按照下述基准进行评价。

[0114] ○:防污层未从基材层剥离。

[0115] ×:防污层从基材层剥离。

[0116] <粘合带的制作工序的增加数>

[0117] 根据实施例1的工序数来评价工序数有何种程度的增加。

[0118] <柔软性>

[0119] 用弹性能量[mJ]来评价作为评价对象的粘合带的柔软性。弹性能量按照JIS7161、JIS7162、JIS7127并使用拉伸试验机(AUTOGRAPH AGS-X,岛津制作所(株)制)进行测定。值越小表示越柔软。

[0120] <耐热性的评价>

[0121] 在防污层的干燥·固化后(条件:150℃ $\times$ 2min),通过目视评价作为评价对象的粘合带的状态。另外,作为评价对象的粘合带在固化前后的断裂强度降低率[%]按照JIS7161、JIS7162、JIS7127并使用拉伸试验机(AUTOGRAPH AGS-X、岛津制作所(株)制)进行测定。

[0122] <防污性的测定>

[0123] 将要进行评价的粘合带都切成横10cm $\times$ 纵15cm的大小,将它们粘贴在基本相同大小的氯乙烯制平板上。进而将这些平板(样品)都固定在纵23cm $\times$ 横42cm的氯乙烯制平板上。将该组件以距海水表面向下2m的方式设置在位于爱知县蒲郡市周边的游艇码头的浮桥

上。保持这样的状态放置,126天后通过目视进行评价。评价基准如下。

[0124] ○:没有动物系生物的附着,也没有藻类的附着。

[0125] △:没有动物系生物的附着,有藻类的附着。

[0126] ×:有动物系生物的附着,也有藻类的附着。

[0127] —:防污层从基材层剥离。

[0128] <180度剥离粘接力的测定>

[0129] 使用手动辊将粘合剂层的粘合剂转印于聚酯膜(商品名“S-10”,东丽(株)制,厚38 μm),得到带基材的粘合片。将其切成80mm $\times$ 20mm的试验片尺寸。作为被粘接物,使用在30mm $\times$ 100mm $\times$ 厚2mm的环氧树脂中添加玻璃布而进行了增强的塑料FRP板。用2kg罗拉往返1次从而将试验片贴合在被粘接物上,于23 $^{\circ}\text{C}$ 放置30分钟后,测定初始的180度剥离粘接力。将拉伸速度设为300mm/min。

[0130] (实施例1)

[0131] (粘合剂层)

[0132] 在具备冷凝管、氮导入管、温度计及搅拌机的反应容器中,投入作为(甲基)丙烯酸系单体的丙烯酸2-乙基己酯(2EHA,东亚合成(株)制)90重量份、丙烯酸(AA)10重量份、丙烯酸低聚物(ODM)5重量份、作为光聚合引发剂的2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮(商品名“Irgacure 651”,BASF制)0.1重量份并进行分散,在搅拌的同时,在氮气流下从上部进行UV照射,由此使一部分的单体转化为聚合物从而调节至可涂布的粘度,得到(甲基)丙烯酸系单体混合物。向该(甲基)丙烯酸系单体混合物中添加作为交联剂的1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA)0.08重量份,利用涂敷器将其涂布在隔膜(商品名“MRF38”,三菱树脂(株)制,厚50 μm)的表面上,用手动辊贴合覆盖隔膜(cover separator)(商品名“MRF38”,三菱树脂(株)制,厚38 μm),进一步利用紫外线灯(BL型)照射紫外线(紫外线照度:3.4mW/cm²,累计照射量:2000mJ/cm²),由此得到厚度为50 μm 的粘合剂层(1)。

[0133] (基材层)

[0134] 将聚乙烯系离聚物树脂基材(HIMILAN 1855(金属离子:Zn)、Dupont-Mitsui Polychemicals株式会社制,厚为100 μm)作为基材层(1)。

[0135] (防污层)

[0136] 在上述基材层(1)的一个表面上,用涂敷器涂布将加成型有机硅树脂(KE-1950,信越化学工业(株)制)、二甲基硅油(KF96-100Cs,信越化学工业(株)制)和聚醚改性硅油(KF6017,信越化学工业(株)制)以100:89:1(重量比)进行混合而得到的混合液,使其于150 $^{\circ}\text{C}$ 固化2分钟,得到厚度为100 μm 的防污层(1)。

[0137] (粘合带)

[0138] 将得到的粘合剂层(1)贴合于基材层(1)的与防污层(1)相反的一侧,得到粘合带(1)。

[0139] 得到的粘合带(1)的结构为防污层(1)(厚度:100 μm)/基材层(1)(厚度:100 μm)/粘合剂层(1)(厚度:50 μm)。

[0140] 将结果示于表1。

[0141] (实施例2)

[0142] (粘合剂层)

- [0143] 与实施例1同样地操作,得到厚度为50 μm 的粘合剂层(2)。
- [0144] (基材层)
- [0145] 与实施例1同样地操作,得到厚度为100 μm 的基材层(2)。
- [0146] (防污层)
- [0147] 在上述基材层(2)的一个表面上,用涂敷器涂布将加成型有机硅树脂(KE-1950,信越化学工业(株)制)、二甲基硅油(KF96-100Cs,信越化学工业(株)制)和聚醚改性硅油(KF6017,信越化学工业(株)制)以100:85:5(重量比)进行混合而得到的混合液,使其于150 $^{\circ}\text{C}$ 固化2分钟,得到厚度为100 μm 的防污层(2)。
- [0148] (粘合带)
- [0149] 将得到的粘合剂层(2)贴合于基材层(2)的与防污层(2)相反的一侧,得到粘合带(2)。
- [0150] 得到的粘合带(2)的结构为防污层(2)(厚度:100 μm)/基材层(2)(厚度:100 μm)/粘合剂层(2)(厚度:50 μm)。
- [0151] 将结果示于表1。
- [0152] (实施例3)
- [0153] (粘合剂层)
- [0154] 与实施例1同样地操作,得到厚度为50 μm 的粘合剂层(3)。
- [0155] (基材层)
- [0156] 与实施例1同样地操作,得到厚度为100 μm 的基材层(3)。
- [0157] (防污层)
- [0158] 在上述基材层(3)的一个表面上,用涂敷器涂布将加成型有机硅树脂(KE-1950,信越化学工业(株)制)、二甲基硅油(KF96-100Cs,信越化学工业(株)制)和聚醚改性硅油(KF6017,信越化学工业(株)制)以100:70:20(重量比)进行混合而得到的混合液,使其于150 $^{\circ}\text{C}$ 固化2分钟,得到厚度为100 μm 的防污层(3)。
- [0159] (粘合带)
- [0160] 将得到的粘合剂层(3)贴合于基材层(3)的与防污层(3)相反的一侧,得到粘合带(3)。
- [0161] 得到的粘合带(3)的结构为防污层(3)(厚度:100 μm)/基材层(3)(厚度:100 μm)/粘合剂层(3)(厚度:50 μm)。
- [0162] 将结果示于表1。
- [0163] (比较例1)
- [0164] (粘合剂层)
- [0165] 与实施例1同样地操作,得到厚度为50 μm 的粘合剂层(C1)。
- [0166] (基材层)
- [0167] 将聚乙烯树脂基材(M-6,TAMAPORI株式会社制,厚100 μm)作为基材层(C1)。
- [0168] (防污层)
- [0169] 在上述基材层(C1)的一个表面上,用涂敷器涂布将加成型有机硅树脂(KE-1950,信越化学工业(株)制)、二甲基硅油(KF96-100Cs,信越化学工业(株)制)和聚醚改性硅油(KF6017,信越化学工业(株)制)以100:89:1(重量比)进行混合而得到的混合液,使其于150

℃固化2分钟,得到厚度为100μm的防污层(C1)。

[0170] (粘合带)

[0171] 将得到的粘合剂层(C1)贴合于基材层(C1)的与防污层(C1)相反的一侧,得到粘合带(C1)。

[0172] 得到的粘合带(C1)的结构为防污层(C1)(厚度:100μm)/基材层(C1)(厚度:100μm)/粘合剂层(C1)(厚度:50μm)。

[0173] 将结果示于表1。

[0174] (比较例2)

[0175] (粘合剂层)

[0176] 与实施例1同样地操作,得到厚度为50μm的粘合剂层(C2)。

[0177] (基材层)

[0178] 将PVC树脂基材(Sanvic株式会社制,厚100μm)作为基材层(C2)。

[0179] (防污层)

[0180] 在上述基材层(C2)的一个表面上,用涂敷器涂布将加成型有机硅树脂(KE-1950,信越化学工业(株)制)、二甲基硅油(KF96-100Cs,信越化学工业(株)制)和聚醚改性硅油(KF6017,信越化学工业(株)制)以100:89:1(重量比)进行混合而得到的混合液,使其于150℃固化2分钟,得到厚度为100μm的防污层(C2)。

[0181] (粘合带)

[0182] 将得到的粘合剂层(C2)贴合于基材层(C2)的与防污层(C2)相反的一侧,得到粘合带(C2)。

[0183] 得到的粘合带(C2)的结构为防污层(C2)(厚度:100μm)/基材层(C2)(厚度:100μm)/粘合剂层(C2)(厚度:50μm)。

[0184] 将结果示于表1。

[0185] (比较例3)

[0186] (粘合剂层)

[0187] 与实施例1同样地操作,得到厚度为50μm的粘合剂层(C3)。

[0188] (基材层)

[0189] 将聚乙烯树脂基材(M-6,TAMAPORI株式会社制,厚100μm)作为基材层(C3)。

[0190] (电晕放电处理)

[0191] 在上述基材层(C3)的一个表面上,使用电晕放电处理装置(Corona Treater SST型model P505,电晕处理辊的间隙间隔为1mm,电晕处理速度为1m/分钟,电晕输出功率为0.45KW)实施电晕放电处理。

[0192] (防污层)

[0193] 在上述基材层(C3)的电晕处理面上,用涂敷器涂布将加成型有机硅树脂(KE-1950,信越化学工业(株)制)、二甲基硅油(KF96-100Cs,信越化学工业(株)制)和聚醚改性硅油(KF6017,信越化学工业(株)制)以100:89:1(重量比)进行混合而得到的混合液,使其于150℃固化2分钟,得到厚度为100μm的防污层(C3)。

[0194] (粘合带)

[0195] 将得到的粘合剂层(C3)贴合于基材层(C3)的与防污层(C3)相反的一侧,得到粘合

带 (C3)。

[0196] 得到的粘合带 (C3) 的结构为防污层 (C3) (厚度:100 μ m) / 基材层 (C3) (厚度:100 μ m) / 粘合剂层 (C3) (厚度:50 μ m)。

[0197] 将结果示于表1。

[0198] (比较例4)

[0199] (粘合剂层)

[0200] 与实施例1同样地操作,得到厚度为50 μ m的粘合剂层 (C4)。

[0201] (基材层)

[0202] 将PVC树脂基材 (Sanvic株式会社制,厚100 μ m) 作为基材层 (C4)。

[0203] (底涂处理)

[0204] 将聚乙烯系离聚物树脂乳液 (SA100,三井化学株式会社制)、胶体二氧化硅 (ADELITE AT-50,株式会社ADEKA制) 和表面活性剂 (Surfynol 420,日信化学工业株式会社制) 以100:100:0.5 (重量比) 进行混合而得到混合液。在上述基材层 (C4) 的一个表面上,用线棒 (wire bar) #6涂布得到的混合液,使其于60℃干燥1分钟,实施底涂处理。

[0205] (防污层)

[0206] 在上述基材层 (C4) 的底涂处理面上,用涂敷器涂布将加成型有机硅树脂 (KE-1950,信越化学工业 (株) 制)、二甲基硅油 (KF96-100Cs,信越化学工业 (株) 制) 和聚醚改性硅油 (KF6017,信越化学工业 (株) 制) 以100:89:1 (重量比) 进行混合而得到的混合液,使其于150℃固化2分钟,得到厚度为100 μ m的防污层 (C4)。

[0207] (粘合带)

[0208] 将得到的粘合剂层 (C4) 贴合于基材层 (C4) 的与防污层 (C4) 相反的一侧,得到粘合带 (C4)。

[0209] 得到的粘合带 (C4) 的结构为防污层 (C4) (厚度:100 μ m) / 基材层 (C4) (厚度:100 μ m) / 粘合剂层 (C4) (厚度:50 μ m)。

[0210] 将结果示于表1。

[0211] (比较例5)

[0212] (粘合剂层)

[0213] 与实施例1同样地操作,得到厚度为50 μ m的粘合剂层 (C5)。

[0214] (基材层)

[0215] 将PVC树脂基材 (Sanvic株式会社制,厚100 μ m) 作为基材层 (C5)。

[0216] (底涂处理)

[0217] 在上述基材层 (C5) 的一个表面上,用线棒#6涂布钛低聚物系溶液 (Orgatix PC0620,Matsumoto Fine Chemical Co.,Ltd.制),使其于100℃干燥1分钟,实施底涂处理。

[0218] (防污层)

[0219] 在上述基材层 (C5) 的底涂处理面上,用涂敷器涂布将加成型有机硅树脂 (KE-1950,信越化学工业 (株) 制)、二甲基硅油 (KF96-100Cs,信越化学工业 (株) 制) 和聚醚改性硅油 (KF6017,信越化学工业 (株) 制) 以100:89:1 (重量比) 进行混合而得到的混合液,使其于150℃固化2分钟,得到厚度为100 μ m的防污层 (C5)。

[0220] (粘合带)

[0221] 将得到的粘合剂层 (C5) 贴合于基材层 (C5) 的与防污层 (C5) 相反的一侧, 得到粘合带 (C5)。

[0222] 得到的粘合带 (C5) 的结构为防污层 (C5) (厚度:100 μ m)/基材层 (C5) (厚度:100 μ m)/粘合剂层 (C5) (厚度:50 μ m)。

[0223] 将结果示于表1。

[0224] (比较例6)

[0225] (粘合剂层)

[0226] 与实施例1同样地操作, 得到粘合剂层 (C6)。

[0227] (基材层)

[0228] 将聚碳酸酯系聚氨酯树脂基材 (Esmer URS PXII、日本Matai株式会社制, 厚100 μ m) 作为基材层 (C6)。

[0229] (防污层)

[0230] 在上述基材层 (C6) 的一个表面上, 用涂敷器涂布将加成型有机硅树脂 (KE-1950, 信越化学工业 (株) 制)、二甲基硅油 (KF96-100Cs, 信越化学工业 (株) 制) 和聚醚改性硅油 (KF6017, 信越化学工业 (株) 制) 以100:85:5 (重量比) 进行混合而得到的混合液, 使其于150 $^{\circ}$ C固化2分钟, 得到厚度为100 μ m的防污层 (C6)。

[0231] (粘合带)

[0232] 将得到的粘合剂层 (C6) 贴合于基材层 (C6) 的与防污层 (C6) 相反的一侧, 得到粘合带 (C6)。

[0233] 得到的粘合带 (C6) 的结构为防污层 (C6) (厚度:100 μ m)/基材层 (C6) (厚度:100 μ m)/粘合剂层 (C6) (厚度:50 μ m)。

[0234] 将结果示于表1。

[0235] [表1]

	密合性	增加的 工序数	柔软性 弹性 E [mJ]	耐热性 目视	耐热性 强度降低率	防污性 浸渍 126 天后	180 度剥离 粘接力 (N/20mm)
实施例 1	○	0	3.0	无变化	低于 10%	△	9.5
实施例 2	○	0	3.0	无变化	低于 10%	○	9.2
[0236] 实施例 3	○	0	3.0	无变化	低于 10%	○	9.3
比较例 1	×	0	3.8	卷曲	50%以上	—	10
比较例 2	×	0	2.4	无变化	低于 10%	—	8.6
比较例 3	○	1	3.8	卷曲	50%以上	△	9.8
比较例 4	○	2	2.4	无变化	低于 10%	△	8.4
比较例 5	○	1	2.4	无变化	低于 10%	△	8.5
比较例 6	×	0	8.0	无变化	低于 10%	—	11.3

[0237] 产业上的可利用性

[0238] 本发明的防止水生生物附着的粘合带能够防止水中生物的附着及繁殖, 因此可合适地应用于水中结构物 (船舶、浮标、港湾设备、海上油田设备、发电厂冷却水用的水槽、工厂冷却水用的水槽、水上漂浮道路等)。

[0239] 附图标记说明

[0240]	1	剥离膜
[0241]	2	防污层
[0242]	3	基材层
[0243]	4	粘合层
[0244]	100	防止水生生物附着的粘合带

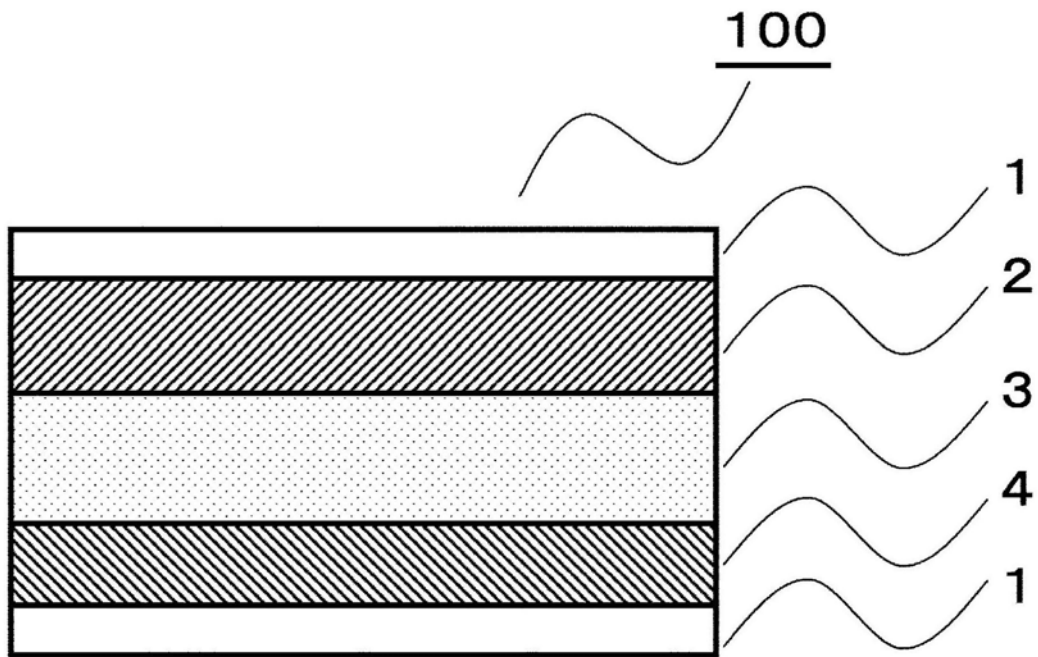


图1