



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101541892 B

(45) 授权公告日 2012. 09. 05

(21) 申请号 200880000475. 3

(22) 申请日 2008. 03. 28

(30) 优先权数据

10-2007-0032575 2007. 04. 02 KR

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 01. 21

(86) PCT申请的申请数据

PCT/KR2008/001765 2008. 03. 28

(87) PCT申请的公布数据

W02008/120922 EN 2008. 10. 09

(73) 专利权人 釜山大学校产学协力团

地址 韩国釜山

(72) 发明人 全虎焕 李仁远 朴炫 郑元燮

赵南柱

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

11127

代理人 丁香兰 庞东成

(51) Int. Cl.

C09D 5/16 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1764703 A, 2006. 04. 26,

US 6001157 A, 1999. 12. 14,

CN 1336949 A, 2002. 02. 20,

US 5614006 A, 1997. 03. 25,

JP 2005272802 A, 2005. 10. 06,

审查员 陈娇

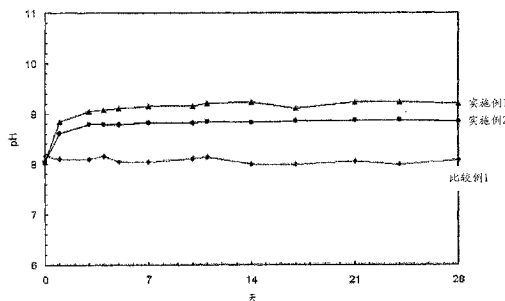
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

防污涂料组合物

(57) 摘要

本发明涉及一种防污涂料组合物,所述组合物由于不含有作为海洋环境污染主要原因的有机锡和铜化合物而有利于环境,并且对海洋生物在表面上的附着具有优异的抑制效果。本发明的防污涂料组合物特征性地含有树脂、电气石以及碱金属、碱土金属和 / 或其氧化物。



1. 一种防污涂料组合物,所述组合物含有:聚合物树脂;电气石;碱土金属和碱土金属的氧化物;颜料;和溶剂,其中100重量%的所述防污涂料组合物由(A)5重量%~50重量%的所述聚合物树脂、(B)1重量%~15重量%的所述电气石、(C)1重量%~20重量%的碱土金属和碱土金属的氧化物、(D)15重量%~60重量%的所述颜料和(E)5重量%~25重量%的所述溶剂组成。

2. 如权利要求1所述的防污涂料组合物,其中所述电气石是平均直径为250目~5000目的粉末。

3. 如权利要求1所述的防污涂料组合物,其中所述聚合物树脂是选自由下列物质组成的组的一种或多种树脂:醇酸树脂;聚酯树脂;松香;氯化橡胶树脂;乙烯基树脂;和选自由丙烯酸锌聚合物、丙烯酸铜聚合物和甲硅烷基丙烯酸酯聚合物组成的组的一种或多种自抛光树脂。

4. 如权利要求1所述的防污涂料组合物,其中所述碱土金属选自由Be、Mg、Ca、Sr和Ba组成的组。

5. 如权利要求4所述的防污涂料组合物,其中所述碱土金属是镁,且碱土金属的氧化物是氧化镁。

6. 如权利要求3所述的防污涂料组合物,其中所述自抛光树脂还包括松香。

7. 如权利要求1~权利要求6中任一项所述的防污涂料组合物,其中所述颜料是选自由滑石、云母、粘土、碳酸钙、高岭土、矾土白、白炭黑、氢氧化铝、碳酸镁、碳酸钡、硫酸钡、膨润土、炭黑、酞菁蓝、品蓝、钛白、三氧化二铁、氧化钡粉末、白垩、铁氧化物粉末、氧化锌和锌粉组成的组的一种或多种增量剂或着色颜料。

8. 如权利要求7所述的防污涂料组合物,其中所述溶剂是选自由烃类、醚类、乙酸酯类、酮类以及醇类组成的组的一种或多种化合物,其中所述烃类选自二甲苯、甲苯、乙苯、环戊烷、辛烷、庚烷和环己烷;所述醚类选自二噁烷、四氢呋喃、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇二甲醚、乙二醇单丁醚、乙二醇二丁醚、二乙二醇单甲醚、和二乙二醇单乙醚;所述乙酸酯类选自乙酸丁酯、乙酸丙酯、乙酸苄酯、乙二醇单甲醚乙酸酯和乙二醇单乙醚乙酸酯;所述酮类选自乙基·异丁基酮和甲基·异丁基酮;所述醇类选自丁醇和丙醇。

防污涂料组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及防污涂料组合物,更准确而言涉及不含有作为海洋环境污染主要原因的有机锡和氧化亚铜的新型防污涂料组合物。

背景技术

[0002] 船舶、海床结构物和港口设施一旦暴露于海洋就会而受到损害,这是由于多种形式的海洋生物粘着其上而引起损害。例如,当海洋生物附着于船舶的表面并在其上生长时,在航行过程中表面与海水之间的摩擦力增加,引起燃料费用增加。

[0003] 为了防止被海洋生物污染,已使用了通过将氯乙烯树脂或乙烯树脂与松香、增塑剂和防污剂混合而制备的常规防污涂料组合物。然而,作为防污剂用于常规防污涂料组合物的铜化合物、汞化合物和有机锡化合物导致海洋环境污染,这已经成为待解决的严重环境问题。

[0004] 美国专利 4,191,570 号和英国专利 1,457,590 号描述了自抛光的防污涂料组合物,其中诸如氧化三丁锡等有机锡化合物以酯的形式与诸如丙烯酸或甲基丙烯酸等不饱和单体组合从而使该组合物可被海水水解。以上专利中所描述的防污涂料组合物从海水接触区域释放有机锡并且该区域的羧酸基形成盐。结果,树脂水合并溶胀,从而使树脂从表面脱离而形成另一表层。这一组合物已经是迄今为止最常见的防污涂料,但是由于从该涂料中所释放的有机锡化合物通过在海洋生物中的累积而引起海洋生物中毒和性畸变,从 2003 年起国际海事组织(International Maritime Organization)已经禁止了该组合物的使用。

[0005] 为了克服以上问题,已经开发了替代性涂料,这种替代性涂料是不含锡的防污涂料。该涂料通过将不含锡的树脂与氧化亚铜和有机防污剂混合而制备。然而,这一防污涂料还具有由从涂料膜表面洗提出的氧化亚铜和有机防污剂所引起的毒性的问题。

发明内容

[0006] 技术问题

[0007] 本发明的目标是提供新型防污涂料组合物,所述组合物是不含有有机锡和氧化亚铜但具有优异的防污染(由海洋生物和微生物引起的污染)效果的,有利于环境、特别是有利于海洋环境且有利于生物的防污涂料组合物,并且所述组合物能够克服常规防污组合物的毒性问题。

[0008] 技术方案

[0009] 通过为克服以上问题而确立的下述实施方式详细描述了本发明。

[0010] 本发明的防污涂料组合物由树脂成分、第一防污成分、第二防污成分、颜料和溶剂组成。

[0011] 本发明所用的树脂可以是醇酸树脂、聚酯树脂、松香、氯化橡胶树脂、乙烯基树脂或自抛光树脂。本发明中所用的树脂代替了常规的有机锡聚合物。所述自抛光树脂的实例为含金属羧酸盐的聚合物和含有有机硅酯基团的聚合物,更准确而言为丙烯酸锌聚合物、

丙烯酸铜聚合物、甲硅烷基丙烯酸酯聚合物等。当将这些聚合物单独作为防污涂料使用时，它们将涂料膜的抛光率保持在有机锡聚合物的抛光率水平。但是，每一种的抛光率随着时间流逝而变化并且该树脂自身不能保持防污能力。因此，这些化合物必须与本发明的组合物共同使用。

[0012] 在本发明中，为了调控所述含金属羧酸盐的聚合物的抛光率，也就是调控抛光速率，可以将自抛光树脂与松香化合物混合，并且此时所述松香化合物的含量相对于所述自抛光树脂优选为 1 重量%~80 重量%。所述丙烯酸铜聚合物含有铜化合物，但是国际海事组织正在考虑限制铜化合物的应用。因此，铜化合物的应用或早或晚会受到限制。

[0013] 本发明的组合物的第一防污成分是电气石。电气石是归类为硅酸盐矿物的天然矿物。电气石随矿物种类而不同，但通常具有 7~7.5 的硬度和 3~3.25 的比重。电气石具有热电性因此它在被加热时吸引粉尘，而且它具有压电性因此它在受压时在表面产生电荷从而持续产生少量的阴离子。在本发明中，可以将任何电气石用做所述第一防污成分，但是在本发明的优选实施方式中，平均直径至少为 1500 目的镁电气石和黑电气石被用做所述第一防污成分并且具有增强诸如碱金属化合物、碱土金属化合物或其金属氧化物等第二防污成分的活性的效果。更优选的是使用平均直径为 250 目~5000 目的电气石。

[0014] 本发明的组合物的第二防污成分是选自由碱金属 (Li、Na、K、Pb、Cs 等)、碱土金属 (Be、Mg、Ca、Sr、Ba 等) 和其金属氧化物组成的组的一种或多种化合物。这些化合物将涂料膜周围的海水转变成碱性从而抑制所粘着的生物的生长并且以海水中所含有的天然化合物的形式释放，因此它们不影响环境。

[0015] 海洋环境受到各种不断变化的因素的影响。通常，海洋环境是碱性的并且其酸度受空气中二氧化碳含量的影响，不过通常将该碱性调控为 8.0~8.3。据推测，海洋生物调控其代谢以使自己适应海洋环境，并且已经进化以脱离异常环境或适应不断变化的环境。

[0016] 在本发明中，将选自由碱金属、碱土金属和其金属氧化物组成的组的一种或多种化合物置于所述涂料膜和海水之间的界面以增加所述界面的酸度从而赋予其防污能力。而且，这些化合物可以单独施用，但是当它们与电气石一起施用防污能力显著改善。本发明的化合物不受限制，只要其具有至少为 250 目并且优选为 5000 目~250 目的平均直径即可。

[0017] 本发明的颜料可以是本领域可接受的任何常规颜料，其组成不受限制，但优选含有增量剂或着色颜料。所述增量剂具有低折射率并且在涂料混合过程中是透明的，从而不影响涂料膜的表面，所述增量剂以滑石、云母、粘土、碳酸钙、高岭土、矾土白、白炭黑、氢氧化铝、碳酸镁、碳酸钡、硫酸钡、膨润土以及它们的混合物为例。所述着色颜料可以在常用的有机颜料和无机颜料中选择，其实例为炭黑、酞菁蓝、品蓝、钛白、三氧化二铁、氧化钡粉末、白垩、铁氧化物粉末、氧化锌和锌粉等。本发明的颜料不受限制，只要其平均直径达到 250 目并且优选为 5000 目~250 目即可。

[0018] 本发明的溶剂可选自由下列化合物组成的组：烃类，例如二甲苯、甲苯、乙苯、环戊烷、辛烷、庚烷、环己烷和涂料溶剂油；醚类，例如二噁烷、四氢呋喃、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇二甲醚、乙二醇单丁醚、乙二醇二丁醚、二乙二醇单甲醚和二乙二醇单乙醚；乙酸酯类，例如乙酸丁酯、乙酸丙酯、乙酸苄酯、乙二醇单甲醚乙酸酯和乙二醇单乙醚乙酸酯；酮类，例如乙基·异丁基酮和甲基·异丁基酮；以及醇类，例如丁醇和丙醇。

[0019] 为了实现上述目标,本发明提供了一种防污涂料组合物,相对于 100 重量%的组合物,所述组合物含有 5 重量%~50 重量%的树脂、1 重量%~15 重量%的电气石、1 重量%~20 重量%的碱金属或碱土金属或其金属氧化物或者它们的混合物、15 重量%~60 重量%的颜料和 5 重量%~25 重量%的溶剂。

[0020] 本发明的防污涂料组合物还可以含有本领域中已知的各种添加剂。

[0021] 本发明的防污涂料组合物通过用于涂料组合物产品的常规方法而制备。

[0022] 例如,将树脂充分溶解在诸如二甲苯等有机溶剂中,向其一次或多次添加颜料或第一防污成分或第二防污成分。将该混合物装载入碾磨器或搅拌器中,随后经机械强制混匀并粉碎。

附图说明

[0023] 通过以下结合附图给出的优选实施方式的描述,本发明的上述的以及其它的目的、特征和优势将变得清楚,在附图中:

[0024] 图 1 是图示涂料膜的溶解水的时间过程变化的图。

具体实施方式

[0025] 如在以下的实施例中所示,阐释了本发明的实用的且当前优选的实施方式。

[0026] 然而,应该认识到的是,本领域技术人员考虑到本公开内容可以在本发明的要旨和范围内做出修改和改进。

[0027] 对如上制备的防污涂料组合物的储存稳定性和涂料膜的防污能力进行如下检验。

[0028] (1) 储存稳定性

[0029] 将所制备的防污涂料在高温(60°C)储存 2 个月,随后以肉眼观察是否存在任何变化。接下来,研究分离/沉降特性和再分散特性。

[0030] (2) 涂料膜的防污能力

[0031] 以二甲苯对 PVC 板材(100mm×300mm×2mm)进行表面处理。制备 3 份样品。将实施例和比较例中制备的防污涂料组合物喷射在板材(每种组合物 3 块板材)上,以使涂布层的干燥厚度为 150 μm。将经涂覆的板材固定在钢架上,将钢架浸入海水中,随后检验防污能力。每隔 3 个月拖出架子并以肉眼观察淤泥和海洋生物的附着。通过以下 5 个等级评估结果。

[0032] A:未观察到海洋生物的附着。

[0033] B:在涂料膜的表面观察到较薄的淤泥层,但未观察到海洋生物的附着。

[0034] C:在涂料膜的表面观察到较厚的淤泥层,并且高达 20% 的测试板材有效面积有海洋植物附着但其上没有动物附着。

[0035] D:高达 50% 的测试板材有效面积有海洋植物附着,但其上没有动物附着。

[0036] E:测试板材的全部有效面积上均有海洋植物附着,或者有动物附着于其上。

[0037] 实施例 1~11 和比较例 1~3

[0038] 根据表 1 中所示的实施例和比较例的组成和组成比例,在 2L 容器中通过使用机械搅拌器或粉碎机于 2000rpm 搅拌来混合表 1 的化合物,从而制备防污涂料组合物。实施例和比较例的组合物的物理性质如表 2 和图 1 所示。表 2 给出了组合物的储存稳定性和防污

能力,图 1 图示了在将 5 块测试板材 (PVC 板材,将每一种组合物喷涂于板材两侧从而形成 150 μ m 厚的经干燥的涂料层) 放置在 10L 人造海水中之后所测得的人造海水的酸度变化。在本发明中,除非另外声明,含量以重量%表示。

[0039] 【表 1】

[0040]

成分	实施例											比较例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3
丙烯酸锌聚合物(a)	12	12	12	18	18	18	18	18	24	24	24	12	18	24
松香(b)	8	8	8	12	12	12	12	12	16	16	16	8	12	16
电气石(c)	20	10	10	20	-	20	10	10	20	10	10	-	-	-
镁(d)	10	20	10	-	10	10	20	10	10	20	10	-	-	-
氧化镁(e)	5	5	15	-	15	5	5	15	5	5	15	-	-	-
氧化锌(f)	15	15	15	15	15	5	5	5	5	5	5	15	15	15
氧化钛(g)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
氧化铁(h)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
二甲苯(i)	20	20	20	20	20	20	20	20	10	10	10	25	20	20
滑石(j)	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-	30	25	15
总量	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

[0041] (a) 自抛光丙烯酸锌聚合物 (Byucksan paint & coatings co., ltd, A/F356)

[0042] (b) 松香

[0043] (c) 电气石 (平均直径为 1500 目的黑电气石)

[0044] (d) 镁 (平均直径为 1000 目)

[0045] (e) 氧化镁 (平均直径为 1000 目)

[0046] (f) 氧化锌 (平均直径为 1000 目)

[0047] (g) 氧化钛 (平均直径为 1000 目)

[0048] (h) 氧化铁 (平均直径为 1000 目)

[0049] (i) 二甲苯

[0050] (j) 滑石 (平均直径为 1000 目)

[0051] 表 2

[0052]

项目	实施例											比较例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3
储存稳定性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
防污能力	3 个月	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	C	C
	6 个月	B	A	A	B	B	B	A	A	B	A	E	E	E
	9 个月	B	A	A	B	B	B	A	A	B	A	E	E	E
	12 个月	B	A	A	C	C	B	A	A	B	A	E	E	E

[0053] 实施例和比较例的组合物的防污能力的评估

[0054] 如表 2 中所示,含有第一防污成分和第二防污成分中的至少一种的本发明的防污涂料长期保留优异的防污能力。但是,不含有第一防污成分或第二防污成分的组合涂料不显示防污能力。本发明的第一防污成分和第二防污成分对海洋环境无害,因此本发明的防污涂料组合物有希望替代含有作为海洋污染物的有机锡和铜化合物的常规防污涂料组合物。

[0055] 本发明的图 1 图示了在放入此处所开发的防污涂料样品之后所测得的人造海水的酸度的时间过程变化。如图 1 所示,含有所述涂料但不含有第一防污成分或第二防污成分的人造海水的 pH 始终为 8.0,没有变化。但是含有本发明的防污涂料的人造海水的 pH 值在 8.0 ~ 10.0 的范围变化。因此,可以通过改变涂料膜的酸度来防止海洋生物的附着。

[0056] 工业实用性

[0057] 本发明的防污涂料组合物有利于环境并且不含有有机锡化合物、铜化合物和汞化合物,其具有优异的抗污染物生物的防污能力,因此其可作为防污涂料有效地用于船舶和海床结构物。

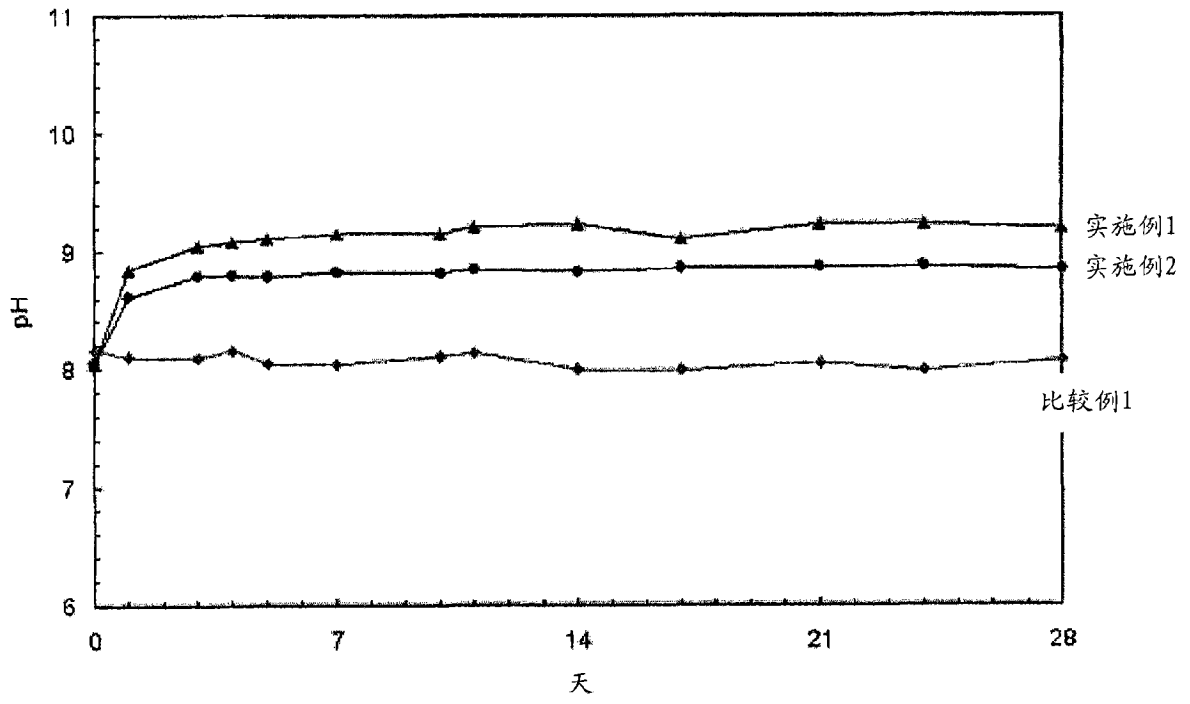


图 1