(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 110891990 B
(45)授权公告日 2021.09.21

(21)申请号 201980001881.X
(22)申请日 2019.07.02
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110891990 A
(43)申请公布日 2020.03.17
(30)优先权数据
2018-126809 2018.07.03 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2019.09.30
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2019/026259 2019.07.02
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2020/009104 JA 2020.01.09
(73)专利权人 日本油漆船舶涂料公司
地址 日本国大阪府
(72)发明人 山盛直树 岛田守 永濑靖久 松田雅之
(74)专利代理机构 广州嘉权专利商标事务所有限公司 44205
代理人 伍志健 林明校
(51)Int.Cl.
C08F 230/08(2006.01)
C09D 5/16(2006.01)
C09D 133/02(2006.01)
C09D 143/04(2006.01)
(56)对比文件
JP 2000017203 A,2000.01.18
JP H11279455 A,1999.10.12
JP H11263939 A,1999.09.28
JP H01146808 A,1989.06.08
CN 103080249 A,2013.05.01
审查员 马骅

权利要求书2页 说明书22页

(54)发明名称

共聚物及包含该共聚物的防污涂料组合物

(57)摘要

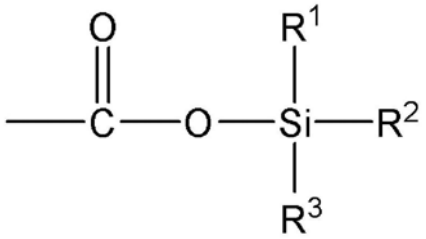
提供共聚物以及包含该共聚物的防污涂料组合物，其中，所述共聚物包含衍生自具有以下述式(1)[式(1)中，R^1、R^2及R^3分别独立地为碳原子数1至6的烃基。]表示的含硅原子基团的聚合性单体(a)的结构单元(A)，和衍生自可和聚合性单体(a)共聚的聚合性单体(b)的结构单元(B)，结构单元(A)的含量，在共聚物100质量％中，为40质量％至80质量％，结构单元(B)的含量，在共聚物100质量％中，为20质量％至60质量％，来自游离羧基的酸值为0.1KOHmg/g至60KOHmg/g。

CN 110891990 B

1.载体树脂,其用于防污涂料组合物,为包含结构单元(A)和结构单元(B)的共聚物,其中,

结构单元(A)衍生自聚合性单体(a),该聚合性单体(a)具有以下述式(1):

[化学式1]



(1)

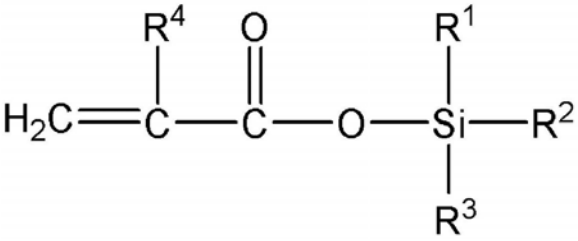
表示的含硅原子基团,

式(1)中,R^1、R^2及R^3分别独立地为碳原子数1至6的烃基;

结构单元(B)衍生自可和聚合性单体(a)共聚的聚合性单体(b);

聚合性单体(a)为以下述式(2):

[化学式2]



(2)

表示的单体,

式(2)中,R^1、R^2及R^3分别独立地为碳原子数1至6的烃基,R^4为氢原子或者甲基;

结构单元(A)的含量,在共聚物100质量%中,为50质量%至60质量%;

结构单元(B)的含量,在共聚物100质量%中,为40质量%至50质量%;

所述聚合性单体(b)包含具有游离羧基的单体、(甲基)丙烯酸烷氧基烷基酯或者(甲基)丙烯酸甲氧基聚乙二醇、以及其他单体;

所述具有游离羧基的单体,选自:不饱和一元酸、不饱和二元酸及其单烷基酯、不饱和一元酸羟烷基酯的二元酸加合物;

所述其他单体,选自:酯部分碳原子数为1至20的(甲基)丙烯酸烷基酯,(甲基)丙烯酸环烃酯,巴豆酸酯,马来酸二酯,衣康酸二酯,乙烯基磺酸,乙烯基苯磺酸,(甲基)丙烯酰胺,(甲基)丙烯腈,苯乙烯,α-甲基苯乙烯,邻、间或对甲基苯乙烯,醋酸乙烯酯,丙酸乙烯酯,苯甲酸乙烯酯,乙烯基甲苯,二价金属二(甲基)丙烯酸酯,含二价金属原子的乙烯基单体;

所述具有游离羧基的单体的含量,在共聚物100质量%中,为0.02质量%以上且8质量%以下;

(甲基)丙烯酸烷氧基烷基酯或者(甲基)丙烯酸甲氧基聚乙二醇的含量,在共聚物100质量%中,为1质量%至35质量%;

来自游离羧基的酸值为0.1KOHmg/g至60KOHmg/g。

2.根据权利要求1所述的载体树脂,所述酸值为0.1KOHmg/g至30KOHmg/g。

3.根据权利要求1所述的载体树脂,所述酸值为0.3KOHmg/g至20KOHmg/g。

4.根据权利要求1所述的载体树脂,所述具有游离羧基的单体的含量,在共聚物100质量%中,为0.02质量%至5质量%。

5.根据权利要求1所述的载体树脂,所述具有游离羧基的单体的含量,在共聚物100质量%中,为0.05质量%至2.5质量%。

6.防污涂料组合物,包含权利要求1所述的载体树脂。

7.根据权利要求6所述的防污涂料组合物,还包含防污剂。

共聚物及包含该共聚物的防污涂料组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及共聚物及包含该共聚物的防污涂料组合物。

背景技术

[0002] 水中结构物、船舶、渔网等容易附着藤壶、贻贝、藻类等水栖生物。由于这样的生物的附着，在船舶等上产生了妨碍其高效运行、导致燃料的浪费等问题。另外，在渔网等上产生了引起堵塞、使用年限变短等的问题。为此，为了防止水栖生物的附着，目前所做的是在表面涂布防污涂料组合物并形成防污涂膜。

[0003] 作为防污涂料组合物，目前使用的是含有作为粘合剂树脂(载体)的三甲硅烷基团树脂的防污涂料组合物[例如，国际公布第2014/175140号(专利文献1)]。由这些防污涂料组合物形成的防污涂膜，由于通过三甲硅烷基团在水中逐渐地水解，涂膜表面经常被更新，因此能够长时间地发挥防污性能。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1国际公布第2014/175140号

发明内容

[0007] 发明所要解决的课题

[0008] 为了使防污涂膜长时间地维持高防污性能，期望涂膜的消耗速度长时间地稳定在合适的速度下。然而，由包含具有三甲硅烷基团树脂的现有的防污涂料组合物形成的防污涂膜，当在水中的浸渍时间变长时，涂膜消耗速度开始显著地增长，缺乏涂膜消耗速度的稳定性。当涂膜消耗速度开始显著地增长时，由于涂膜被完全消耗的时间意料之外地提前，因此难以维持所期望的长时间、高防污性能。

[0009] 本发明的目的在于，提供能够形成消耗速度长时间地稳定的涂膜的共聚物及包含该共聚物的防污涂料组合物。

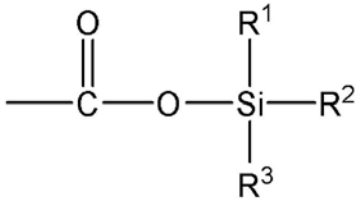
[0010] 解决课题的手段

[0011] 本发明提供以下的共聚物及防污涂料组合物。

[0012] [1]共聚物，为包含结构单元(A)和结构单元(B)的共聚物，其中，

[0013] 结构单元(A)衍生自聚合性单体(a)，该聚合性单体(a)具有以

[0014] [化学式1]

[0015] 

(1)

[0016] [式(1)中，R^1、R^2及R^3分别独立地为碳原子数1至6的烃基。]

[0017] 表示的含硅原子基团，

[0018] 结构单元(B)衍生自可和聚合性单体(a)共聚的聚合性单体(b)；

[0019] 结构单元(A)的含量，在共聚物100质量％中，为40质量％至80质量％；

[0020] 结构单元(B)的含量，在共聚物100质量％中，为20质量％至60质量％；

[0021] 来自游离羧基的酸值为0.1KOHmg/g至60KOHmg/g。

[0022] [2]根据[1]所述的共聚物，所述酸值为0.1KOHmg/g至30KOHmg/g。

[0023] [3]根据[1]所述的共聚物，所述酸值为0.3KOHmg/g至20KOHmg/g。

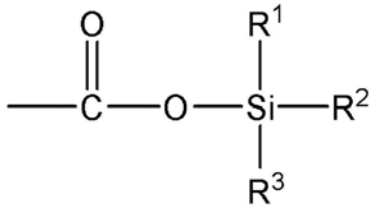
[0024] [4]根据[1]至[3]任一项所述的共聚物，结构单元(B)包含衍生自(甲基)丙烯酸的结构单元；

[0025] 衍生自(甲基)丙烯酸的结构单元的含量，在共聚物100质量％中，为0.02质量％至8质量％。

[0026] [5]共聚物，为包含结构单元(A)和结构单元(B)的共聚物，其中，

[0027] 结构单元(A)衍生自聚合性单体(a)，该聚合性单体(a)具有以

[0028] [化学式2]

[0029]  (1)

[0030] [式(1)中，R^1、R^2及R^3分别独立地为碳原子数1至6的烃基。]

[0031] 表示的含硅原子基团，

[0032] 结构单元(B)衍生自可和聚合性单体(a)共聚的聚合性单体(b)；

[0033] 结构单元(A)的含量，在共聚物100质量％中，为40质量％至80质量％；

[0034] 结构单元(B)的含量，在共聚物100质量％中，为20质量％至60质量％；

[0035] 结构单元(B)包含衍生自(甲基)丙烯酸的结构单元，

[0036] 衍生自(甲基)丙烯酸的结构单元的含量，在共聚物100质量％中，为0.02质量％至8质量％。

[0037] [6]根据[4]或[5]所述的共聚物，衍生自(甲基)丙烯酸的结构单元的含量，在共聚物100质量％中，为0.02质量％至5质量％。

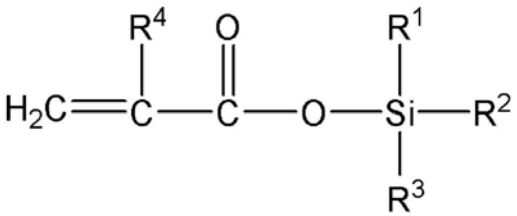
[0038] [7]根据[4]或[5]所述的共聚物，衍生自(甲基)丙烯酸的结构单元的含量，在共聚物100质量％中，为0.05质量％至2.5质量％。

[0039] [8]根据[1]至[7]任一项的共聚物，结构单元(A)的含量，在共聚物100质量％中，为50质量％至65质量％；

[0040] 结构单元(B)的含量，在共聚物100质量％中，为35质量％至50质量％。

[0041] [9]根据[1]至[8]任一项的共聚物，聚合性单体(a)为以下述式(2)

[0042] [化学式3]

[0043]  (2)

[0044] [式(2)中,R^1、R^2及R^3分别独立地为碳原子数1至6的烃基。R^4为氢原子或者甲基。]

[0045] 表示的单体。

[0046] [10]防污涂料组合物,包含[1]至[9]任一项所述的共聚物。

[0047] [11]根据[10]的防污涂料组合物,还包含防污剂。

[0048] 发明效果

[0049] 能够提供可以形成消耗速度长时间地稳定的涂膜的共聚物及包含该共聚物的防污涂料组合物。

具体实施方式

[0050] <共聚物>

[0051] 本发明的共聚物(以下称为“共聚物”。)适合作为防污涂料组合物中所含的树脂,能够作为防污涂料组合物的粘合剂树脂(载体)使用。

[0052] 根据本发明的共聚物及包含该共聚物的防污涂料组合物,能够形成消耗速度长时间地稳定的防污涂膜。进一步地,根据本发明的共聚物及包含该共聚物的防污涂料组合物,能够形成可以长时间地维持高防污性能的防污涂膜。

[0053] 进一步地,根据本发明的共聚物,能够提供储存稳定性高的防污涂料组合物。

[0054] 以下,关于涂膜(防污涂膜),将消耗速度长时间地稳定的性质称为涂膜消耗速度的“长期稳定性”,将表现出长时间地高防污性能的性质称为涂膜的“长期防污性”。

[0055] 共聚物包含结构单元(A)及结构单元(B),其中,结构单元(A)衍生自具有以上述式(1)表示的含硅原子基团的聚合性单体(a),结构单元(B)衍生自可和聚合性单体(a)共聚的聚合性单体(b),共聚物通常由结构单元(A)及结构单元(B)组成。

[0056] [1]结构单元(A)

[0057] 结构单元(A)为衍生自具有以上述式(1)表示的含硅原子基团的聚合性单体(a)的结构单元。

[0058] 共聚物既可以只包含一种结构单元(A),也可以包含两种以上。

[0059] 作为聚合性单体(a)例如列举以上述式(2)表示的自由基聚合性的单体。

[0060] 在式(1)及式(2)中,R^1、R^2及R^3分别独立地为碳原子数1至6的烃基。

[0061] 作为以式(2)表示的单体,列举例如:三甲基甲硅烷基(甲基)丙烯酸酯,三乙基甲硅烷基(甲基)丙烯酸酯,三正丙基甲硅烷基(甲基)丙烯酸酯,三异丙基甲硅烷基(甲基)丙烯酸酯,二异丙基仲丁基甲硅烷基(甲基)丙烯酸酯,二异丙基异丁基甲硅烷基(甲基)丙烯酸酯,二异丙基叔丁基甲硅烷基(甲基)丙烯酸酯,二异丙基己基甲硅烷基(甲基)丙烯酸酯,二异丙基苯基甲硅烷基(甲基)丙烯酸酯,异丙基二仲丁基甲硅烷基(甲基)丙烯酸酯,异丙基二异丁基甲硅烷基(甲基)丙烯酸酯,异丙基二叔丁基甲硅烷基(甲基)丙烯酸酯,异丙基二苯基甲硅烷基(甲基)丙烯酸酯,二苯基己基甲硅烷基(甲基)丙烯酸酯,三仲丁基甲硅烷基(甲基)丙烯酸酯,三异丁基甲硅烷基(甲基)丙烯酸酯,三叔丁基甲硅烷基(甲基)丙烯酸酯,叔丁基二苯基甲硅烷基(甲基)丙烯酸酯,三苯基甲硅烷(甲基)丙烯酸酯,三环己基甲硅烷基(甲基)丙烯酸酯,二环己基甲硅烷基苄基(甲基)丙烯酸酯,二异丙基环己基甲硅烷基(甲基)丙烯酸酯,异丙基二环己基甲硅烷基(甲基)丙烯酸酯等。

[0062] 以式(2)表示的单体既可以只使用一种也可以并用两种以上。

[0063] 此外，在本说明书中，“(甲基)丙烯酸”表示从甲基丙烯酸及丙烯酸中选择的至少一种。

[0064] 从涂膜消耗速度的长期稳定性、涂膜的长期防污性或者涂料的储存稳定性的观点来看，在式(1)及式(2)中，R^1、R^2及R^3分别独立，优选为碳原子数为1至6的烷基，进一步优选为碳原子数1至4的烷基，更进一步优选为碳原子数3或者4的烷基。

[0065] 从同样的观点来看，在式(1)及式(2)中，优选地，R^1、R^2及R^3中至少一个为碳原子数为3的烷基；进一步优选地，R^1、R^2及R^3中至少一个为异丙基；更进一步优选地，R^1、R^2及R^3中至少两个为异丙基；甚至更进一步优选地，R^1、R^2及R^3全都是异丙基。

[0066] 从同样的观点来看，以上述式(2)表示的单体优选为：三正丙基甲硅烷基(甲基)丙烯酸酯，三异丙基甲硅烷基(甲基)丙烯酸酯，二异丙基仲丁基甲硅烷基(甲基)丙烯酸酯，二异丙基异丁基甲硅烷基(甲基)丙烯酸酯，二异丙基叔丁基甲硅烷基(甲基)丙烯酸酯，异丙基二仲丁基甲硅烷基(甲基)丙烯酸酯，异丙基二异丁基甲硅烷基(甲基)丙烯酸酯，异丙基二叔丁基甲硅烷基(甲基)丙烯酸酯，三仲丁基甲硅烷基(甲基)丙烯酸酯，三异丁基甲硅烷基(甲基)丙烯酸酯，三叔丁基甲硅烷基(甲基)丙烯酸酯；进一步优选为：三正丙基甲硅烷基(甲基)丙烯酸酯，三异丙基甲硅烷基(甲基)丙烯酸酯，二异丙基仲丁基甲硅烷基(甲基)丙烯酸酯，二异丙基异丁基甲硅烷基(甲基)丙烯酸酯，二异丙基叔丁基甲硅烷基(甲基)丙烯酸酯；更进一步优选为：三异丙基甲硅烷基(甲基)丙烯酸酯，二异丙基仲丁基甲硅烷基(甲基)丙烯酸酯，二异丙基异丁基甲硅烷基(甲基)丙烯酸酯，二异丙基叔丁基甲硅烷基(甲基)丙烯酸酯。

[0067] 聚合性单体(a)也可以是以式(2)表示的单体以外的单体。

[0068] 以式(2)表示的单体以外的单体既可以只使用一种也可以并用两种以上。也可以并用以式(2)表示的单体和以式(2)表示的单体以外的单体。聚合性单体(a)优选地为含有以式(2)表示的单体。

[0069] 作为以式(2)表示的单体以外的单体，列举例如：具有以式(1)表示的含硅原子基团的马来酸二酯等。对于此马来酸二酯具有的以式(1)表示的含硅原子基团的R^1、R^2及R^3，引用与式(1)相关的上述的记载。

[0070] 作为上述马来酸二酯，列举例如双(三异丙基甲硅烷基)马来酸酯，三异丙基甲硅烷基甲基马来酸酯，三异丙基甲硅烷基乙基马来酸酯，三异丙基甲硅烷基正丁基马来酸酯，三异丙基甲硅烷基仲丁基马来酸酯，三异丙基甲硅烷基异丁基马来酸酯，三异丙基甲硅烷基叔丁基马来酸酯，三异丙基甲硅烷基正戊基马来酸酯，三异丙基甲硅烷基异戊基马来酸酯(三异丙基甲硅烷基异戊基马来酸酯)，三异丙基甲硅烷基环己基马来酸酯等。

[0071] 共聚物的结构单元(A)的含量，在共聚物100质量％中，通常为40质量％以上，优选为50质量％以上。当结构单元(A)的含量不足40质量％时，涂膜消耗速度变得过小，涂膜的防污性能变得不足。

[0072] 共聚物的结构单元(A)的含量，在共聚物100质量％中，通常为80质量％以下，优选为65质量％以下，进一步优选为60质量％以下。当结构单元(A)的含量超过80质量％时，得不到涂膜消耗速度的长期稳定性。另外，结构单元(A)的含量超过80质量％，在共聚物的制备所需成本方面不利。

[0073] [2]结构单元(B)

[0074] 结构单元(B)为衍生自可和聚合性单体(a)共聚的聚合性单体(b)的结构单元。可和聚合性单体(a)共聚的聚合性单体具体地为具有自由基聚合性的不饱和键(例如双键)的单体。

[0075] 共聚物既可以只包含一种结构单元(B)也可以包含两种以上。

[0076] 共聚物的结构单元(B)的含量,在共聚物100质量%中,通常为20质量%以上,优选为35质量%以上,进一步优选为40质量%以上。当结构单元(B)的含量不足20质量%时,得不到涂膜消耗速度的长期稳定性。另外,结构单元(B)的含量不足20质量%,在共聚物的制备所需成本方面不利。

[0077] 共聚物的结构单元(B)的含量,在共聚物100质量%中,通常为60质量%以下,优选为50质量%以下。当结构单元(B)的含量不足60质量%时,涂膜消耗速度变得过小,涂膜的防污性能变得不足。

[0078] 作为聚合性单体(b),列举例如:具有游离羧基的单体(b-1)[以下称为“单体(b-1)”。],在酯部分包含烷氧基和/或氧亚烷基链的单体(b-2)[以下称为“单体(b-2)”。],以及单体(b-1)及单体(b-2)以外的其他单体(b-3)[以下称为“单体(b-3)”]。

[0079] 单体(b-1)至(b-3)分别既可以只使用一种也可以并用两种以上。也可以并用从单体(b-1)至(b-3)选择的两种以上。

[0080] [2-1]单体(b-1)

[0081] 共聚物优选地包含衍生自具有游离羧基的单体(b-1)的结构单元。即共聚物优选地具有游离羧基。游离羧基的意思是指未形成羧酸根阴离子(即羧酸盐)的羧基(-COOH)。共聚物是否具有游离羧基,能够通过测定红外吸收光谱而确定。

[0082] 共聚物具有游离羧基(包含衍生自具有游离羧基的单体(b-1)的结构单元),有利于涂膜消耗速度的长期稳定性。虽然并不确定,但是推测游离羧基在相邻的共聚物的酯部分(以式(1)表示的甲硅烷基酯部分)的水解反应中起到自催化的作用,使该水解反应的速度加快,由游离羧基的邻基效应引起。推测通过将未预先进行酯化的游离羧基引入共聚物,通过从涂膜在水中的浸渍初期开始便进行由邻基效应引起的甲硅烷基酯部分的水解反应,使得在涂膜长时间浸渍后的涂膜消耗速度在该时间内均匀化。

[0083] 提高涂膜消耗速度的长期稳定性,在提高长期防污性方面有利,在易于进行考虑了涂膜所要求的防污性能的发挥时间的涂膜设计(涂膜的厚度等)方面也有利。

[0084] 作为单体(b-1),列举例如:(甲基)丙烯酸,肉桂酸和巴豆酸等的不饱和一元酸;马来酸,富马酸,衣康酸,这些的单烷基酯等的不饱和二元酸及其单烷基酯;(甲基)丙烯酸2-羟乙酯的马来酸加成物,(甲基)丙烯酸2-羟乙酯的邻苯二甲酸加合物,(甲基)丙烯酸2-羟乙酯的琥珀酸加合物等的不饱和一元酸羟烷基酯的二元酸加合物等。

[0085] 从涂膜消耗速度的长期稳定性的观点来看,单体(b-1)优选为(甲基)丙烯酸,肉桂酸,巴豆酸,马来酸,衣康酸;进一步优选为(甲基)丙烯酸和马来酸;更进一步优选为(甲基)丙烯酸。

[0086] 从涂膜消耗速度的长期稳定性的观点来看,衍生自共聚物的单体(b-1)的结构单元的含量,在共聚物100质量%中,优选为0.02质量%以上,进一步优选为0.05质量%以上。

[0087] 共聚物中衍生自单体(b-1)的结构单元的含量,在共聚物100质量%中,优选为8质量%以下,进一步优选为5质量%以下,更进一步优选为2.5质量%以下。当衍生自单体(b-

1)的结构单元的含量超过8质量%时,有包含共聚物的防污涂料组合物的储存稳定性降低,储存中粘稠化、凝胶化的趋势。

[0088] 从涂膜消耗速度的长期稳定性的观点来看,包含衍生自单体(b-1)的结构单元的共聚物,其来自游离羧基的酸值优选为0.1KOHmg/g以上,进一步优选为0.3KOHmg/g以上。

[0089] 包含衍生自单体(b-1)的结构单元的共聚物,其来自游离羧基的酸值优选为60KOHmg/g以下,进一步优选为30KOHmg/g以下,更进一步优选为20KOHmg/g以下。当来自游离羧基的酸值超过60KOHmg/g时,有包含共聚物的防污涂料组合物的储存稳定性降低,储存中粘稠化、凝胶化的趋势。

[0090] 共聚物中来自游离羧基的酸值,根据JISK 0070,通过以酚酞作为指示剂的中和滴定法进行测定。

[0091] [2-2]单体(b-2)

[0092] 共聚物优选地包含衍生自在酯部分中包含烷氧基和/或氧亚烷基链的单体(b-2)的结构单元。通过共聚物包含衍生自单体(b-2)的结构单元,能够适当地提高涂膜消耗速度。

[0093] 作为烷氧基,列举例如:甲氧基,乙氧基,丙氧基,丁氧基等的碳原子数为1至6的烷氧基。

[0094] 氧亚烷基链以-O-$(CH_2)_n$-表示,式中的n为例如1至18的整数。

[0095] 作为单体(b-2),列举例如:(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯,(甲基)丙烯酸乙氧基乙酯等的(甲基)丙烯酸烷氧基烷基酯;(甲基)丙烯酸甲氧基聚乙二醇(-OC_2H_4-的重复数为例如2至9)等。

[0096] 从适当地提高涂膜消耗速度的观点来看,衍生自共聚物的单体(b-2)的结构单元的含量,在共聚物100质量%中,优选为1质量%以上,进一步优选为2.5质量%以上,更进一步优选为10质量%以上。此外,为了提高涂膜消耗速度,当结构单元(A)的含量过度增加时,会得不到涂膜消耗速度的长期稳定性。

[0097] 共聚物中衍生自单体(b-2)的结构单元的含量,在共聚物100质量%中,优选为40质量%以下,进一步优选为35质量%以下。当衍生自单体(b-2)的结构单元的含量超过40质量%时,涂膜消耗速度可能会过度上升,长期防污性可能会下降。

[0098] [2-3]单体(b-3)

[0099] 作为单体(b-3),列举例如:(甲基)丙烯酸甲酯,(甲基)丙烯酸乙酯,(甲基)丙烯酸异丙酯,(甲基)丙烯酸正丁酯,(甲基)丙烯酸异丁酯,(甲基)丙烯酸叔丁酯,(甲基)丙烯酸N-己酯,(甲基)丙烯酸2-乙基己酯,(甲基)丙烯酸辛酯,(甲基)丙烯酸月桂酯,(甲基)丙烯酸十八酯等的酯部分碳原子数为1至20的(甲基)丙烯酸烷基酯;(甲基)丙烯酸2-羟乙基酯,(甲基)丙烯酸2-羟丙基酯,(甲基)丙烯酸3-羟丙酯,(甲基)丙烯酸4-羟丁酯等的酯部分碳原子数为1至20的含羟基的(甲基)丙烯酸烷基酯;(甲基)丙烯酸苯酯,(甲基)丙烯酸苄酯,(甲基)丙烯酸环己酯,(甲基)丙烯酸甲基环己酯等的(甲基)丙烯酸环烃酯;巴豆酸酯,马来酸二酯,衣康酸二酯等的(甲基)丙烯酸酯以外的聚合性不饱和酯;乙烯基磺酸,乙烯基苯磺酸等的具有游离羧基以外的酸性基团的聚合性单体;(甲基)丙烯酰胺,(甲基)丙烯腈,苯乙烯,α-甲基苯乙烯,邻、间或对甲基苯乙烯,醋酸乙烯酯,丙酸乙烯酯,苯甲酸乙烯酯,乙烯基甲苯,二价金属二(甲基)丙烯酸酯(二价金属可以是铜或锌。),含二价金属原子的乙烯基单

体(二价金属原子可以是铜原子或锌原子。)等的其他聚合性乙烯基化合物;等等。

[0100] 在(甲基)丙烯酸烷基酯及含羟基的(甲基)丙烯酸烷基酯中,酯部分碳原子数优选为1至8,进一步优选为1至6。

[0101] 共聚物中衍生自单体(b-3)的结构单元的含量,其结构单元(B)的含量被调整为如上所述。衍生自单体(b-3)的结构单元的含量,通常为20质量%至55质量%,优选为25质量%至50质量%。

[0102] [3]共聚物及其制备

[0103] 从涂膜消耗速度的长期稳定性的观点来看,共聚物的来自游离羧基的酸值优选为0.1KOHmg/g以上,进一步优选为0.3KOHmg/g以上。

[0104] 共聚物的来自游离羧基的酸值优选为60KOHmg/g以下,进一步优选为30KOHmg/g以下,更进一步优选为20KOHmg/g以下。当来自游离羧基的酸值超过60KOHmg/g时,有包含共聚物的防污涂料组合物的储存稳定性降低,储存中粘稠化、凝胶化的趋势。

[0105] 共聚物的来自游离羧基的酸值,根据JISK 0070,通过以酚酞作为指示剂的中和滴定法进行测定。

[0106] 从涂膜消耗速度的长期稳定性的观点来看,优选地,共聚物的来自游离羧基的酸值在上述范围内,并且包含衍生自具有游离羧基的单体(b-1)的结构单元,进一步优选地其来自游离羧基的酸值在上述范围内,并且包含衍生自(甲基)丙烯酸的结构单元。

[0107] 从涂膜消耗速度的长期稳定性的观点来看,在共聚物具有上述范围内的来自游离羧基的酸值,并且包含衍生自(甲基)丙烯酸的结构单元的情况下,共聚物的衍生自(甲基)丙烯酸的结构单元的含量,在共聚物100质量%中,优选为0.02质量%以上,进一步优选为0.05质量%以上。另外,衍生自(甲基)丙烯酸的结构单元的含量,在共聚物100质量%中,优选为8质量%以下,进一步优选地为5质量%以下,更进一步优选为2.5质量%以下。当衍生自(甲基)丙烯酸的结构单元的含量超过8质量%时,有包含共聚物的防污涂料组合物的储存稳定性降低,储存中粘稠化、凝胶化的趋势。

[0108] 从涂膜消耗速度的长期稳定性的观点来看,进一步地从涂膜的长期防污性等的观点来看,优选地,共聚物的具体的形态例如为以下所示。

[0109] a)共聚物,在共聚物100质量%中,包含结构单元(A)40质量%至80质量%,和结构单元(B)20质量%至60质量%,来自游离羧基的酸值为0.1KOHmg/g至60KOHmg/g。

[0110] 在此共聚物中,上述酸值优选为0.1KOHmg/g至30KOHmg/g,进一步优选为0.3KOHmg/g至20KOHmg/g。

[0111] b)共聚物,在共聚物100质量%中,包含结构单元(A)50质量%至65质量%,和结构单元(B)35质量%至50质量%,来自游离羧基的酸值为0.1KOHmg/g至30KOHmg/g。

[0112] c)共聚物,在共聚物100质量%中,包含衍生自(甲基)丙烯酸三异丙基甲硅烷基酯的结构单元40质量%至80质量%,和结构单元(B)20质量%至60质量%,来自游离羧基的酸值为0.1KOHmg/g至60KOHmg/g。

[0113] 在此共聚物中,上述酸值优选为0.1KOHmg/g至30KOHmg/g,进一步优选为0.3KOHmg/g至20KOHmg/g。

[0114] d)共聚物,在共聚物100质量%中,包含衍生自(甲基)丙烯酸三异丙基甲硅烷基酯的结构单元50质量%至65质量%,和结构单元(B)35质量%至50质量%,来自游离羧基的酸

值为0.1KOHmg/g至30KOHmg/g。

[0115] 在此共聚物中，上述酸值优选为0.3KOHmg/g至20KOHmg/g。

[0116] e)共聚物，在共聚物100质量％中，包含衍生自(甲基)丙烯酸三异丙基甲硅烷基酯的结构单元40质量％至80质量％，和衍生自(甲基)丙烯酸的结构单元0.02质量％至8质量％，和衍生自(甲基)丙烯酸的结构单元以外的结构单元(B)12质量％至59.98质量％。

[0117] 在此共聚物中，来自游离羧基的酸值优选为0.1KOHmg/g至60KOHmg/g，进一步优选为0.1KOHmg/g至30KOHmg/g，更进一步优选为0.3KOHmg/g至20KOHmg/g。

[0118] f)共聚物，在共聚物100质量％中，包含衍生自(甲基)丙烯酸三异丙基甲硅烷基酯的结构单元50质量％至65质量％，和衍生自(甲基)丙烯酸的结构单元0.02质量％至5质量％，和衍生自(甲基)丙烯酸的结构单元以外的结构单元(B)30质量％至49.98质量％。

[0119] 在此共聚物中，来自游离羧基的酸值优选为0.1KOHmg/g至60KOHmg/g，进一步优选为0.1KOHmg/g至30KOHmg/g，更进一步优选为0.3KOHmg/g至20KOHmg/g。

[0120] g)共聚物，在共聚物100质量％中，包含衍生自(甲基)丙烯酸三异丙基甲硅烷基酯的结构单元50质量％至65质量％，和衍生自(甲基)丙烯酸的结构单元0.05质量％至2.5质量％，和衍生自(甲基)丙烯酸的结构单元以外的结构单元(B)32.5质量％至49.95质量％。

[0121] 在此共聚物中，来自游离羧基的酸值优选为0.1KOHmg/g至60KOHmg/g，进一步优选为0.1KOHmg/g至30KOHmg/g，更进一步优选为0.3KOHmg/g至20KOHmg/g。

[0122] 共聚物的重均分子量(Mw)通常为2000至300000，优选为5000至100000，更加优选为10000至80000。当共聚物的Mw为2000以上时，由包含此的防污涂料组合物形成涂膜时，有能够表现防污性能的趋势，当Mw为300000以下时，有易于在防污涂料组合物中将共聚物均匀地分散的趋势。在此所说的重均分子量(Mw)为通过凝胶渗透色谱(GPC)测定的聚苯乙烯换算的重均分子量。

[0123] 共聚物能够通过自由基聚合反应制备。例如共聚物能够通过在自由基聚合引发剂的存在下对单体组合物进行加热反应而制备。

[0124] 作为自由基聚合引发剂，列举例如：2,2-偶氮二异丁腈，2,2-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)，2,2-偶氮双(2-甲基丁腈)，过氧化苯甲酰，氢过氧化枯烯，月桂酰过氧化物，过氧化二叔丁基，过氧-2-乙基己酸叔丁酯等。

[0125] 聚合方法虽然除了在有机溶剂中进行的溶液聚合法以外，还能够使用乳液聚合法、悬浮聚合法等，但是使用甲苯、二甲苯、甲基异丁基酮、乙酸正丁酯等的有机溶剂的溶液聚合方法，从共聚物的生产性或者性能的观点来看有利。

[0126] 通过自由基聚合反应制备的共聚物通常为无规共聚物。

[0127] 优选地，共聚物为包含衍生自(甲基)丙烯酸系单体的结构单元50质量％以上的(甲基)丙烯酸系共聚物，进一步为60质量％以上，更进一步为70质量％以上，特别地为80质量％以上。(甲基)丙烯酸系单体指的是(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酯等。

[0128] <防污涂料组合物>

[0129] 本发明的防污涂料组合物(以下称为“防污涂料组合物”。)包含上述本发明的共聚物。优选地，防污涂料组合物进一步包含防污剂。

[0130] 根据本发明的防污涂料组合物，由于包含上述共聚物，因此能够表现出优良的储存稳定性。

[0131] 防污涂料组合物中共聚物的含量，在涂料组合物含有的固体成分100质量％中，例如为30质量％至97质量％，优选为35质量％至95质量％。在共聚物的含量不足30质量％的情况下，涂膜的防污性能变得不足。在共聚物的含量超过97质量％的情况下，涂膜的可挠性降低，涂膜上容易产生裂纹。

[0132] 防污涂料组合物含有的固体成分是指涂料组合物包含的除溶剂以外的成分的总和。

[0133] 防污涂料组合物优选地包含防污剂。

[0134] 作为防污剂，并不特别地限定，可以使用公知的防污剂，可以列举例如：无机化合物、含金属的有机化合物及不含金属的有机化合物等。

[0135] 如果列举防污剂的具体例子，可以列举例如：氧化亚铜；亚乙基双二硫代氨基甲酸锰；二甲基二硫代氨基甲酸锌；2-甲硫基-4-叔丁基氨基-6-环丙基氨基-s-三嗪；2,4,5,6-四氯间苯二腈；N,N-二甲基二氯苯基脲；亚乙基双二硫代氨基甲酸锌；罗丹铜(硫氰酸亚铜)；4,5-二氯-2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮(4,5-二氯-2-正辛基-3(2H)异噻唑酮)；N-(氟二氯甲硫基)邻苯二甲酰亚胺；N,N'-二甲基-N'-苯基-(N-氟二氯甲硫基)磺酰胺；金属盐如2-吡啶硫醇-1-氧化锌盐(吡啶硫酮锌)及铜盐(琉氧吡啶铜)；二硫化四甲基秋兰姆；2,4,6-三氯苯基马来酰亚胺；2,3,5,6-四氯-4-(甲基磺酰基)吡啶；3-碘-2-丙炔基丁基氨基甲酸酯；二碘甲基对甲苯基砜；苯基(双吡啶基)二氯化铋；2-(4-噻唑基)-苯并咪唑；三苯基硼吡啶盐；十八胺-三苯基硼；十二胺-三苯基硼；二甲基二硫代氨基甲酰基锌亚乙基双二硫代氨基甲酸酯；1,1-二氯-N-[(二甲基氨基)磺酰基]-1-氟-N-苯基甲磺酰胺；1,1-二氯-N-[(二甲基氨基)磺酰基]-1-氟-N-(4-甲基苯基)甲磺酰胺；N'-(3,4-二氯苯基)-N,N'-二甲基脲；及N'-叔丁基-N-环丙基-6-(甲硫基)-1,3,5-三嗪-2,4-二胺；4-溴-2-(4-氯苯基)-5-(三氟甲基)-1H-吡咯-3-甲腈等。

[0136] 防污剂既可以只使用一种也可以并用两种以上。防污剂的含量相对于共聚物100质量份，通常为1质量份至200质量份，优选为5质量份至150质量份。

[0137] 当防污剂的含量过小时，有涂膜无法发挥防污性能的趋势。当防污剂的含量过大时，有涂膜上产生裂纹、剥落等的缺陷的情况。

[0138] 防污涂料组合物也可以包含防污剂以外的其他成分。

[0139] 作为其他成分，列举例如：本发明的共聚物以外的其他粘合剂树脂、涂膜消耗调节剂、颜料、增塑剂、溶剂、水结合剂、防流挂剂、抗着色剂、防沉降剂、消泡剂、紫外线吸收剂、表面调节剂、粘度调节剂、流平剂、分散剂(胶态二氧化硅等)等。

[0140] 作为本发明的共聚物以外的其他粘合剂树脂，列举例如：(甲基)丙烯酸树脂(例如聚(甲基)丙烯酸酯)，松香，氢化松香，次氯酸锌，氯化石蜡，氯化聚烯烃，聚乙烯基醚，癸二酸聚丙烯酸酯，醇酸树脂，部分氢化三联苯，聚乙酸乙烯酯，聚醚多元醇，聚酯树脂，氯乙烯系树脂，香豆酮树脂等。

[0141] 其他的粘合剂树脂既可以只使用一种也可以并用两种以上。也可以使用其他的粘合剂树脂作为涂膜消耗调节剂。

[0142] 作为涂膜消耗调节剂，例如，除了作为其他粘合剂树脂示例列出的，还列举凡士林、液体石蜡、蜡、油脂、脂肪酸、硅油等。

[0143] 涂膜消耗调节剂既可以只使用一种也可以并用两种以上。

[0144] 作为颜料，列举例如：体质颜料如沉淀性钡、滑石、粘土、白垩、白炭黑、矾土白、膨润土、碳酸钙、碳酸镁、硅酸、硅酸盐、氧化铝水合物、硫酸钙等；着色颜料如氧化钛、氧化锆、碱式硫酸铅、氧化锡、炭黑、白铅、石墨、硫化锌、氧化锌(锌白)、氧化铬、黄镍钛、黄铬钛、氧化铁黄、氧化铁红、黑色氧化铁、偶氮类红/黄色颜料、铬黄、酞菁绿、酞菁蓝、群青蓝、喹吖啶酮等。

[0145] 颜料既可以只使用一种也可以并用两种以上。

[0146] 作为增塑剂，列举例如：邻苯二甲酸酯类增塑剂如邻苯二甲酸二辛酯(DOP)，邻苯二甲酸二甲酯，邻苯二甲酸二环己酯，邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)等；脂肪族二元酸酯类增塑剂如己二酸异丁酯，癸二酸二丁酯等；乙二醇酯类增塑剂如二甘醇二苯甲酸酯，季戊四醇烷基酯等；磷酸酯类增塑剂如三甲苯磷酸(磷酸三甲苯酯)，三芳基磷酸(磷酸三芳基酯)，磷酸三氯乙酯等；环氧类增塑剂如环氧大豆油，环氧辛基硬脂酸酯等；有机锡类增塑剂如月桂酸二辛基锡，月桂酸二丁基锡等；偏苯三酸三辛酯，三乙炔等。

[0147] 增塑剂既可以只使用一种也可以并用两种以上。

[0148] 作为溶剂，列举例如：甲苯，二甲苯，乙苯，环戊烷，辛烷，庚烷，环己烷，石油溶剂等的碳氢化合物；二恶烷，四氢呋喃，乙二醇单甲醚，乙二醇单乙醚，乙二醇单丁醚，乙二醇二丁醚，二甘醇单甲醚，二甘醇单乙醚等的醚类；乙酸丁酯，乙酸丙酯，乙酸苄酯，乙二醇单甲醚乙酸酯，乙二醇单乙醚乙酸酯等的酯类；乙基异丁基酮，甲基异丁基酮等；醇类如正丁醇，丙醇等的酮类等。

[0149] 溶剂既可以只使用一种也可以并用两种以上。

[0150] 防污涂料组合物，可以通过例如，在共聚物或者含此的树脂组合物(例如共聚物溶液)中，根据需要添加其他成分，使用混合机如球磨机、卵石磨机、辊磨机、砂磨机、分散机等进行混合，从而制备。

[0151] 防污涂膜，可以通过按照常规方法，将防污涂料组合物涂布到被涂物的表面后，根据需要在常温下或者加热下挥发去除溶剂，从而形成。

[0152] 防污涂膜的厚度例如为50μm至500μm，优选为100μm至400μm。

[0153] 作为防污涂料组合物的涂布方法，并不特别限定，列举例如：浸渍法、喷涂法、刷涂、辊涂、静电喷涂、电沉积涂装等的方法。

[0154] 作为被涂物，并不特别限定，列举水中结构物例如：船舶；以养殖为首的各种渔网及其他的渔具；港湾设施；石油围栏；发电站等的取水设备；冷却用导水管等的配管；桥梁；浮标；工业用水系设施；海底基地等。

[0155] 使用本发明的防污涂料组合物形成的防污涂膜，能够得到优良的长期稳定性及长期防污性。

[0156] 被涂物的涂装表面，既可以根据需要进行预处理，另外，也可以在由在被涂物上形成的防锈涂料(防腐蚀涂料)等的其他涂料组成的底层涂膜上，形成由本发明的防污涂料组合物组成的防污涂膜并作为复合涂膜。

[0157] 实施例

[0158] 虽然以下列举实施例及比较例对本发明进行更详细的说明，但是，本发明并非限定为这些实施例。

[0159] <实施例1:共聚物的制备>

[0160] 在装有温度计、冷却管、搅拌机、滴液漏斗、氮气入口管和温度控制机的四口烧瓶中，加入作为溶剂的二甲苯80g，保持95±3℃。在此，将由表1所示的量(表1所示的单体的添加量的单位为“g”。)的表1所示的单体及作为自由基聚合引发剂的叔丁基过氧2-乙基已酸酯1.2g组成的混合液，加到滴液漏斗通过四个小时滴下，再保温四个小时后，加入二甲苯20g并冷却，得到包含共聚物1的共聚物溶液1。

[0161] 对共聚物溶液1的固体成分，以及共聚物1的重均分子量Mw及酸值进行测定。另外，对于共聚物1，测定红外吸收光谱，确认游离羧基的有无。表1表示结果。测定方法为如下所述。对于在其他实施例及比较例制备的共聚物溶液及共聚物，也使用同样的测定方法。

[0162] (共聚物溶液的固体成分)

[0163] 在105℃下对W1(g)的共聚物溶液加热三个小时，对得到的固体(共聚物)的质量W2(g)进行测定，根据下述式：

[0164] 共聚物溶液的固体成分＝W2/W1(质量%)，

[0165] 求出固体成分。

[0166] (共聚物的重均分子量Mw)

[0167] 共聚物的重均分子量Mw为通过GPC测定的聚苯乙烯换算的重均分子量。测定方法为如下所述。

[0168] 装置:东曹公司制“HLC-8220GPC”

[0169] 色谱柱:TSK-gel SuperHZM-M×2根

[0170] 洗提液:四氢呋喃

[0171] 测定温度:35℃

[0172] 检测器:RI

[0173] (共聚物的酸值)

[0174] 将共聚物溶液1质量份使用四氢呋喃10质量份稀释后，通过将该稀释液在磁力搅拌器一边搅拌一边加入655质量份的己烷，使固体析出。对该固体进行减压干燥，得到测定样品。对于此测定样品，根据JISK 0070，通过以酚酞作为指示剂的中和滴定法测定酸值。

[0175] (游离羧基的有无的确认)

[0176] 对于和在酸值的测定中使用的样品相同的测定标本，在下述的测定条件下测定红外吸收光谱(KBr法)，根据游离羧基中是否存在作为特征吸收峰的1625cm^{-1}的吸收峰，确认游离羧基的有无。在下述的表中，将能够确认游离羧基的情况作为A，不能确认的情况作为B。

[0177] 装置:日本分光株式会社制“IRF-5200”

[0178] 测定温度:室温

[0179] <实施例2:共聚物的制备>

[0180] 除了使用由表1所示的量的表1所示的单体及作为自由基聚合引发剂的2,2’-偶氮二(异丁腈)1.5g组成的混合液以外，和实施例1同样地进行聚合反应，得到含共聚物2的共聚物溶液2。

[0181] <实施例3:共聚物的制备>

[0182] 除了使用由表1所示的量的表1所示的单体及作为自由基聚合引发剂的叔丁基过氧2-乙基已酸酯1.5g组成的混合液以外，和实施例1同样地进行聚合反应，得到含共聚物3

的共聚物溶液3。

[0183] <实施例4:共聚物的制备>

[0184] 除了使用由表1所示的量的表1所示的单体及作为自由基聚合引发剂的叔丁基过氧2-乙基己酸酯1.5g组成的混合液以外,和实施例1同样地进行聚合反应,得到含共聚物4的共聚物溶液4。

[0185] <实施例5:共聚物的制备>

[0186] 除了使用由表1所示的量的表1所示的单体及作为自由基聚合引发剂的叔丁基过氧2-乙基己酸酯1.2g组成的混合液以外,和实施例1同样地进行聚合反应,得到含共聚物5的共聚物溶液5。

[0187] <实施例6:共聚物的制备>

[0188] 除了使用由表1所示的量的表1所示的单体及作为自由基聚合引发剂的叔丁基过氧2-乙基己酸酯1.2g组成的混合液以外,和实施例1同样地进行聚合反应,得到含共聚物6的共聚物溶液6。

[0189] <实施例7:共聚物的制备>

[0190] 除了使用由表1所示的量的表1所示的单体及作为自由基聚合引发剂的叔丁基过氧2-乙基己酸酯0.9g组成的混合液以外,和实施例1同样地进行聚合反应,得到含共聚物7的共聚物溶液7。

[0191] <实施例8:共聚物的制备>

[0192] 除了使用由表1所示的量的表1所示的单体及作为自由基聚合引发剂的2,2'-偶氮二(异丁腈)1.2g组成的混合液,及将聚合反应的温度设为100±3℃以外,和实施例1同样地进行聚合反应,得到含共聚物8的共聚物溶液8。

[0193] <实施例9:共聚物的制备>

[0194] 除了使用由表1所示的量的表1所示的单体及作为自由基聚合引发剂的叔丁基过氧2-乙基己酸酯1.2g组成的混合液,及将聚合反应的温度设为100±3℃以外,和实施例1同样地进行聚合反应,得到含共聚物9的共聚物溶液9。

[0195] <实施例10:共聚物的制备>

[0196] 除了使用由表1所示的量的表1所示的单体及作为自由基聚合引发剂的叔丁基过氧2-乙基己酸酯1.2g组成的混合液以外,和实施例1同样地进行聚合反应,得到含共聚物10的共聚物溶液10。

[0197] <实施例11:共聚物的制备>

[0198] 除了使用由表1所示的量的表1所示的单体及作为自由基聚合引发剂的2,2'-偶氮二(异丁腈)1.5g组成的混合液以外,和实施例1同样地进行聚合反应,得到含共聚物11的共聚物溶液11。

[0199] <实施例12:共聚物的制备>

[0200] 除了使用由表1所示的量的表1所示的单体及作为自由基聚合引发剂的叔丁基过氧2-乙基己酸酯1.0g组成的混合液以外,和实施例1同样地进行聚合反应,得到含共聚物12的共聚物溶液12。

[0201] <实施例13:共聚物的制备>

[0202] 除了使用由表1所示的量的表1所示的单体及作为自由基聚合引发剂的2,2'-偶氮

二(异丁腈)1.2g组成的混合液以外,和实施例1同样地进行聚合反应,得到含共聚物13的共聚物溶液13。

[0203] <实施例14:共聚物的制备>

[0204] 除了使用由表2所示的量的表2所示的单体及作为自由基聚合引发剂的叔丁基过氧2-乙基己酸酯1.2g组成的混合液以外,和实施例1同样地进行聚合反应,得到含共聚物14的共聚物溶液14。

[0205] <实施例15:共聚物的制备>

[0206] 除了使用由表2所示的量的表2所示的单体及作为自由基聚合引发剂的叔丁基过氧2-乙基己酸酯1.2g组成的混合液以外,和实施例1同样地进行聚合反应,得到含共聚物15的共聚物溶液15。

[0207] <实施例16:共聚物的制备>

[0208] 除了使用由表2所示的量的表2所示的单体及作为自由基聚合引发剂的叔丁基过氧2-乙基己酸酯1.2g组成的混合液以外,和实施例1同样地进行聚合反应,得到含共聚物16的共聚物溶液16。

[0209] <实施例17:共聚物的制备>

[0210] 除了使用由表2所示的量的表2所示的单体及作为自由基聚合引发剂的2,2'-偶氮二(异丁腈)1.5g组成的混合液以外,和实施例1同样地进行聚合反应,得到含共聚物17的共聚物溶液17。

[0211] <实施例18:共聚物的制备>

[0212] 除了使用由表2所示的量的表2所示的单体及作为自由基聚合引发剂的叔丁基过氧2-乙基己酸酯1.0g组成的混合液,及将聚合反应的温度设为90±4℃以外,和实施例1同样地进行聚合反应,得到包含共聚物18的共聚物溶液18。

[0213] <实施例19:共聚物的制备>

[0214] 除了使用由表2所示的量的表2所示的单体及作为自由基聚合引发剂的叔丁基过氧2-乙基己酸酯1.1g组成的混合液以外,和实施例1同样地进行聚合反应,得到含共聚物19的共聚物溶液19。

[0215] <实施例20:共聚物的制备>

[0216] 除了使用由表2所示的量的表2所示的单体及作为自由基聚合引发剂的2,2'-偶氮二(异丁腈)1.1g组成的混合液以外,和实施例1同样地进行聚合反应,得到含共聚物20的共聚物溶液20。

[0217] <实施例21:共聚物的制备>

[0218] 除了使用由表2所示的量的表2所示的单体及作为自由基聚合引发剂的2,2'-偶氮二(异丁腈)1.1g组成的混合液以外,和实施例1同样地进行聚合反应,得到含共聚物21的共聚物溶液21。

[0219] <实施例22:共聚物的制备>

[0220] 除了使用由表2所示的量的表2所示的单体及作为自由基聚合引发剂的叔丁基过氧2-乙基己酸酯1.0g组成的混合液以外,和实施例1同样地进行聚合反应,得到含共聚物22的共聚物溶液22。

[0221] <实施例23:共聚物的制备>

[0222] 除了使用由表2所示的量的表2所示的单体及作为自由基聚合引发剂的叔丁基过氧2-乙基己酸酯1.0g组成的混合液以外，和实施例1同样地进行聚合反应，得到含共聚物23的共聚物溶液23。

[0223] 〈实施例24:共聚物的制备〉

[0224] 除了使用由表2所示的量的表2所示的单体及作为自由基聚合引发剂的叔丁基过氧2-乙基己酸酯1.1g组成的混合液以外，和实施例1同样地进行聚合反应，得到含共聚物24的共聚物溶液24。

[0225] 〈实施例25:共聚物的制备〉

[0226] 在装有温度计、冷却管、搅拌机、滴液漏斗、氮气入口管、倾析器和温度控制机的四口烧瓶中，加入作为溶剂的二甲苯100g，100g共聚物溶液9，氢化松香(酸值:155KOHmg/g)4.2g，乙酸铜一水合物2.3g，在回流下去除水及乙酸的同时反应七个小时。反应结束后加入二甲苯，调节为共聚物的浓度为大约50质量%，得到含共聚物25的共聚物溶液25。

[0227] 〈比较例1:共聚物的制备〉

[0228] 除了作为最初加入到烧瓶的溶剂使用二甲苯70g代替二甲苯80g、使用由表3所示的量的表3所示的单体及作为自由基聚合引发剂的叔丁基过氧2-乙基己酸酯0.9g组成的混合液、将聚合反应的温度设为90±3℃、及将在反应结束后加入的二甲苯的量设为30g以外，和实施例1同样地进行聚合反应，得到含共聚物H1的共聚物溶液H1。

[0229] 〈比较例2:共聚物的制备〉

[0230] 除了使用由表3所示的量的表3所示的单体及作为自由基聚合引发剂的2,2'-偶氮二(异丁腈)1.2g组成的混合液以外，和实施例1同样地进行聚合反应，得到含共聚物H2的共聚物溶液H2。

[0231] 〈比较例3:共聚物的制备〉

[0232] 除了使用由表3所示的量的表3所示的单体及作为自由基聚合引发剂的2,2'-偶氮二(异丁腈)1.2g组成的混合液以外，和实施例1同样地进行聚合反应，得到含共聚物H3的共聚物溶液H3。

[0233] 〈比较例4:共聚物的制备〉

[0234] 除了使用由表3所示的量的表3所示的单体及作为自由基聚合引发剂的2,2'-偶氮二(异丁腈)1.2g组成的混合液以外，和实施例1同样地进行聚合反应，得到含共聚物H4的共聚物溶液H4。

[0235] 〈比较例5:共聚物的制备〉

[0236] 除了将氢化松香(酸值:155KOHmg/g)的使用量设为8.4g、将乙酸铜一水合物的使用量设为4.6g之外，和实施例25同样地进行，得到含共聚物H5的共聚物溶液H5。

[0237] 和实施例1同样地，在对实施例2至25及比较例1至5的共聚物溶液的固体成分，以及共聚物的重均分子量Mw及酸值进行测定的同时，对于共聚物，也确认游离羧基的有无。表1至表3表示结果。

[0238] [表1]

[0239]

		实施例												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
共聚物 No.		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
单体	(1) MMA	21	29.8	20.8	35	11	10	15	10	20	15	15	12.2	10
	(2) EA	5												
	(3) n-BA		3			6	4	4	8	6	4	5	2.8	4.5
	(4) t-BA	3.98	2										2	1
	(5) i-BA			5	3							4		
	(6) TIPSA	50	60	70										
	(7) TIPSMA				50	55	60	65	65	65	60	70	75	80
	(8) TIPSIAM													
	(9) DIPPSM													
	(10) DIPIBSM													
	(11) AA	0.02	0.2	0.2	7	3	2	1						
	(12) MAA								2	4	6	1	3	0.5
	(13) MA													
	(14) ST				2									
	(15) M-90G	5												
	(16) M-40G				3					3				
	(17) MEA	15		4					4	2	5			
	(18) MEMA		5			25	24	15	11		10	5	5	4
	合计	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
溶剂	二甲苯	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	正丁醇													
共聚物溶液的固体成分(质量%)		50.1	49.2	49.8	49.8	49.1	49.1	50.1	50.0	50.3	50.4	50.4	49.6	49.5
共聚物的 Mw ($\times 10^4$)		3.4	4.2	3.6	3.8	3.7	3.9	3.9	3.1	3.1	3.6	3.9	3.7	4.1
共聚物的酸值 (KOHmg/g)		0.16	1.56	1.56	54.6	23.4	15.6	7.79	13.1	26.1	39.1	6.52	19.8	3.26
游离羧基的有无		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

[0240] [表2]

[0241]

		实施例											
		14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
共聚物No.		14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
单体	(1) MMA	15	5	10	10	5	20	15	12	15	20	25	
	(2) EA										5		
	(3) n-BA	4.5	4.8	9.8	6.9	9.8	5		4	5		8	
	(4) t-BA				1								
	(5) i-BA							5			10	2	
	(6) TIPSA		50				50	55	60	45			
	(7) TIPSMA	40		50	50	55					55	50	
	(8) TIPSIAM									7			
	(9) DIPPSM										5		
	(10) DIPIBSM											10	
	(11) AA						0.5			1			
	(12) MAA	0.5	0.2	0.2	0.1	0.2		0.2	2		1	3	
	(13) MA									1			
	(14) ST									6			
	(15) M-90G										2		
	(16) M-40G								2	5			
	(17) MEA							4.8			2		
	(18) MEMA	40	40	30	32	30	24.5	20	20	15		2	
	合计	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
溶剂	二甲苯	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	正丁醇												
共聚物溶液的固体成分(质量%)		50.1	50.3	49.9	50.0	50.4	49.5	50.0	49.7	50.3	50.0	49.9	48.8
共聚物的Mw（$\times 10^4$）		3.7	4.3	3.9	4.0	4.4	3.9	3.8	3.9	5.1	5.3	5.1	—
共聚物的酸值(KOHmg/g)		3.30	1.30	1.30	0.65	1.30	3.90	1.30	13.0	21.2	6.52	19.6	23.7
游离羧基的有无		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

[0242] [表3]

[0243]

		比较例				
		1	2	3	4	5
共聚物No.		H1	H2	H3	H4	H5
单体	(1) MMA	10	10	30	25	
	(2) EA					
	(3) n-BA	8	10		15	
	(4) t-BA			10		
	(5) i-BA					
	(6) TIPSA			55	30	
	(7) TIPSMA	55	50			
	(8) TIPSIAM					
	(9) DIPPSM					
	(10) DIPIBSM					
	(11) AA	6				
	(12) MAA	4				
	(13) MA					
	(14) ST	2				
	(15) M-90G					
	(16) M-40G			5		
	(17) MEA					
	(18) MEMA	15	30		30	
	合计	100	100	100	100	
溶剂	二甲苯	100	100	100	100	
	正丁醇					
共聚物溶液的固体成分(质量%)		49.9	49.4	50.1	50.3	49.8
共聚物的Mw（$\times 10^4$）		5.5	3.9	3.7	3.7	—
共聚物的酸值(KOHmg/g)		72.9	<0.1	<0.1	<0.1	21.2
游离羧基的有无		A	B	B	B	B

[0244] 表1至表3所示简称的详细如下所述。

[0245] (1)MMA:甲基丙烯酸甲酯

[0246] (2)EA:丙烯酸乙酯

[0247] (3)n-BA:丙烯酸正丁酯

[0248] (4)t-BA:丙烯酸叔丁酯

[0249] (5)i-BA:丙烯酸异丁酯

[0250] (6)TIPSA:丙烯酸三异丙基甲硅烷基酯

[0251] (7)TIPSMA:甲基丙烯酸三异丙基甲硅烷基酯

[0252] (8)TIPSIAM:马来酸三异丙基甲硅烷基异戊酯

[0253] (9)DIPPSM:甲基丙烯酸二异丙基苯基甲硅烷基酯

[0254] (10)DIPIBSM:甲基丙烯酸二异丙基异丁酯

[0255] (11)AA:丙烯酸

[0256] (12)MAA:甲基丙烯酸

[0257] (13)MA:马来酸

[0258] (14)ST:苯乙烯

[0259] (15)M-90G:甲基丙烯酸甲氧基聚乙二醇酯(氧乙烯链的重复数＝9)

[0260] (16)M-40G:甲基丙烯酸甲氧基聚乙二醇酯(氧乙烯链的重复数＝4)

[0261] (17)MEA:丙烯酸2-甲氧基乙酯

[0262] (18)MEMA:甲基丙烯酸2-甲氧基乙酯

[0263] <实施例26至55、比较例6至11>

[0264] (1)防污涂料组合物的制备

[0265] 根据表4至表6的混合处方(质量份),通过使用分散机(2000rpm)对在实施例1至25及比较例1至5中得到的共聚物溶液的任一项以及表4至6所示的其他的成分进行混合/分散,制备防污涂料组合物。表4至表6记载的各混合成分的量(质量份)为固体成分换算量。

[0266] (2)涂膜的消耗速度的评价

[0267] 将得到的防污涂料组合物涂布在预先涂布了防锈涂料的喷砂板上并使干燥膜厚为300μm,通过放置在室内2昼夜使其干燥,得到具有防污涂膜的试验板。将此试验板粘贴到直径750mm、长度1200mm的圆筒侧面,在海水中以圆周速度15节连续昼夜地旋转,进行测定试验板的涂膜消耗量(涂膜厚度的累积减少量[μm])的经时变化的涂膜消耗实验。

[0268] 表4至表6的“第一年”的栏记载的数值X为将从实验开始经过十二个月之间减少的涂膜厚度“μm”除以12的值,指的是这个期间(第一年)的每个月的涂膜厚度的减少量。

[0269] 表4至表6的“第二年”的栏记载的数值Y为将从实验开始后经过十二个月时开始到二十四个月之间减少的涂膜厚度“μm”除以12的值,指的是这个期间(第二年)的每个月的涂膜厚度的减少量。

[0270] 表4至表6的“第三年”的栏记载的数值Z为将从实验开始后经过二十四个月时开始到三十六个月之间减少的涂膜厚度“μm”除以12的值,指的是这个期间(第三年)的每个月的涂膜厚度的减少量。

[0271] 将Z除以Y的值(Z/Y)一同在表4至表6中表示。

[0272] (3)涂膜的防污性的评价

[0273] 将得到的防污涂料组合物涂布在预先涂布了防锈涂料的喷砂板上并使干燥膜厚为300μm,通过在室温下7日使其干燥,得到具有防污涂膜的试验板。进行将得到的试验板浸渍在兵库县赤穗市相生湾的筏子的生物附着实验,评价涂膜的防污性。表4至6表示结果。

[0274] 表中的年数表示筏子浸渍时间。表中的数值表示生物附着面积在涂膜面积所占的比例(%)。

[0275] (4)防污涂料组合物的储存稳定性的评价

[0276] 将180cc的防污涂料组合物放进200cc的涂料桶,进行在40℃下储存三个月的储存稳定性实验。使用斯托默粘度计,进行储存前后的防污涂料组合物的25℃的粘度(单位:KU)之差的测定。表4至表6表示结果。

[0277] [表4]

[0278]

		实施例														
		26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
共聚物溶液 No.	1	30														
	2		30													
	3			30												
	4				30											
	5					25	30									
	6							30	25							
	7									30						
	8										30					
	9											30				
	10												30			
	11													30		
	12														30	
	13															30
防污剂	氧化亚铜	25	25	25	25	30	25	25	30	25	25	25	25	25	25	25
	防污剂 A					5			5							
	防污剂 B	5	5	5	5		5	5		5	5	5	5	5	5	5
	所有防污量	30	30	30	30	35	30	30	35	30	30	30	30	30	30	30
溶剂	二甲苯	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	乙酸正丁酯	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	所有溶剂量	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
其他	胶态二氧化硅	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	红丹	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	锌白	4	4	4	4	3	4	4	3	4	4	4	4	4	4	4
	聚乙烯基乙醚	4	4	4	4		4	4		4	4	4	4	4	4	4
	氯化石蜡					3			3							
	松香	18	18	18	18		18	18		18	18	18	18	18	18	18
	松脂酸锌					20			20							
合计		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
消耗速度	第一年(X)	3.8	4.4	5.3	4.3	4.4	4.5	5.3	5.1	5.1	5	4.8	5	5.3	5.7	5.9
	第二年(Y)	4.4	4.8	5.9	4.8	4.8	4.9	5.7	5.7	5.7	5.5	5.2	5.4	5.8	6.1	6.5
	第三年(Z)	6.7	6.1	9.5	5.4	5.2	5.5	7.1	6.8	8.7	8.3	8.1	6	9.2	10	12
	Z/Y	1.5	1.3	1.6	1.1	1.1	1.1	1.2	1.2	1.5	1.5	1.6	1.1	1.6	1.7	1.8
防污性	一年后	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	两年后	5	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	三年后	10	5	3	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
储存稳定性		<5	<5	<5	25	17	17	8	7	6	8	14	21	9	19	7

[0279] [表5]

[0280]

		实施例										
		41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51
共聚物溶液 No.	14	30										
	15		30									
	16			25	30							
	17					25	30					
	18							25	30			
	19									30		
	20										30	
	21											30
防污剂	氧化亚铜	25	25	30	25	30	25	30	25	25	25	25
	防污剂 A			5		5		5				
	防污剂 B	5	5		5		5		5	5	5	5
	所有防污量	30	30	35	30	35	30	35	30	30	30	30
溶剂	二甲苯	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	乙酸正丁酯	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	所有溶剂量	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
其他	胶态二氧化硅	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	红丹	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	锌白	4	4	3	4	3	4	3	4	4	4	4
	聚乙烯基乙醚	4	4		4		4		4	4	4	4
	氯化石蜡			3		3		3				
	松香	18	18		18		18		18	18	18	18
	松脂酸锌			20		20		20				
合计		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
涂膜消耗	第一年(X)	4.5	5.3	3.6	3.9	3.7	3.8	4.3	4.4	4	4.3	4.7
	第二年(Y)	5.2	5.9	4.1	4.4	4.1	4.2	4.8	4.9	4.2	4.6	5.1
	第三年(Z)	8.7	9.7	4.5	5.1	4.8	5	5.8	6	4.9	6.1	6
	Z/Y	1.7	1.6	1.1	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.3	1.2
防污性	一年后	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	两年后	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	三年后	7	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0
储存稳定性		7	6	7	8	6	<5	8	7	8	6	6

[0281] [表6]

[0282]

		实施例				比较例					
		52	53	54	55	6	7	8	9	10	11
共聚物溶液 No.	22	30									
	23		30								
	24			30							
	25				30						
	H1					30					
	H2						30	25			
	H3								30		
	H4									30	
	H5										30
防污剂	氧化亚铜	25	25	25	25	25	25	30	25	25	25
	防污剂 A							5			
	防污剂 B	5	5	5	5	5	5		5	5	5
	所有防污量	30	30	30	30	30	30		30	30	30
溶剂	二甲苯	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	乙酸正丁酯	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	所有溶剂量	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
其他	胶态二氧化硅	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	红丹	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	锌白	4	4	4	4	4	4	3	4	4	4
	聚乙烯基乙醚	4	4	4	4	4	4		4	4	4
	氯化石蜡							3			
	松香	18	18	18	18	18	18		18	18	18
	松脂酸锌							20			
合计		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
涂膜消耗	第一年(X)	5.1	4.8	5.7	4.4	4.5	3.2	3.1	3.5	2.4	4
	第二年(Y)	6.4	5.7	6.8	5.4	5.8	4.8	4.4	5	3.2	5.5
	第三年(Z)	9.8	6.7	10	8.4	15	12	12	14	10	12
	Z/Y	1.5	1.2	1.5	1.6	2.6	2.5	2.7	2.9	3.2	2.2
防污性	一年后	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	两年后	0	0	0	0	0	0	0	0	5	0
	三年后	0	0	0	0	0	0	0	5	30	0
储存稳定性		15	<5	10	7	>30	<5	<5	<5	<5	<5

[0283] 表4至表6记载的各成分详细如下所述。

[0284] (1)氧化亚铜:NC TECH(株)制“NC-301”

[0285] (2)防污剂A:ZPT(吡啶硫酮锌)(奥麒化工公司制“吡啶硫酮锌”)

[0286] (3)防污剂B:CuPT(吡啶硫酮铜)(奥麒化工公司制“吡啶硫酮铜”)

[0287] (4)胶态二氧化硅:(日产化学工业公司制“Snowtex 20”)

[0288] (5)红丹(户田工业(株)制“Todakara-KN-R”)

[0289] (6)锌白:堺化学工业(株)制“氧化锌2种”

[0290] (7)聚乙烯基乙醚:(BASF JAPAN(株)制“Rutonaru A25”)

[0291] (8)氯化石蜡:(东曹(株)制“TOYOPARAX A-50”)

[0292] (9)松香:(荒川化学工业(株)制“WW松香”)

[0293] (10)松脂酸锌:在上述的WW松香400g中加入锌白48g、二甲苯200g,在加热回流下去除水21g和二甲苯115g而合成。