(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 101395236 B
(45)授权公告日 2012.04.25

(21)申请号 200780008091.1
(22)申请日 2007.03.08
(30)优先权数据
064869/2006 2006.03.09 JP
(85)PCT申请进入国家阶段日
2008.09.08
(86)PCT申请的申请数据
PCT/JP2007/054579 2007.03.08
(87)PCT申请的公布数据
WO2007/102587 JA 2007.09.13
(73)专利权人 中国涂料株式会社
地址 日本广岛县
(72)发明人 加藤修
(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100
代理人 范征
(51)Int.Cl.
C09D 163/02(2006.01)
B05D 7/24(2006.01)
B05D 7/14(2006.01)
C09D 5/08(2006.01)
(56)对比文件
JP 2003171611 A,2003.06.20,
WO 2006016625 A1,2006.02.16,
JP 3-275773 A,1991.12.06,
CN 1185799 A,1998.06.24,
审查员 陈娇

权利要求书 2 页 说明书 12 页

(54)发明名称

高固体分型的防蚀涂料组合物

(57)摘要

本发明提供涂装时的干燥性以及所得的涂膜的耐油性、耐溶剂性、耐药品性、防蚀性良好的高固体分型的防蚀涂料组合物。所述高固体分型的防蚀涂料组合物是含有(A)包含环氧当量为250～300的半固体状态的双酚型环氧树脂(a1)的主剂成分、(B)包含苯二甲胺的环氧加合物(b1)和聚酰胺的环氧加合物(b2)的固化剂成分的涂料组合物，其特征在于，上述固化剂成分(B)中，相对于100重量份苯二甲胺的环氧加合物(b1)，聚酰胺的环氧加合物(b2)的含量为50～200重量份。

CN 101395236 B

1. 高固体分型的防蚀涂料组合物，它是含有

(A) 包含环氧当量为 260 ～ 280 的半固体状态的双酚型环氧树脂 (a1) 的主剂成分、

(B) 包含苯二甲胺的环氧加合物 (b1) 和聚酰胺的环氧加合物 (b2) 的固化剂成分的涂料组合物，其特征在于，

上述固化剂成分 (B) 中，相对于 100 重量份苯二甲胺的环氧加合物 (b1)，聚酰胺的环氧加合物 (b2) 的含量为 50 ～ 200 重量份，

所述涂料组合物中的双酚型环氧树脂 (a1)、苯二甲胺的环氧加合物 (b1) 和聚酰胺的环氧加合物 (b2) 的总量 {(a1)+(b1)+(b2)} 为 15 ～ 45 重量%，作为基准的所述涂料组合物的重量是指除挥发性溶剂以外的固体成分的重量，

所述固化剂成分 (B) 的活性氢基相对于主剂成分 (A) 的环氧基的比值为 0.8 ～ 1.0，

所述双酚型环氧树脂 (a1) 的半固体状态是指常温下的粘度在 4500 ～ 5500mPa·s 的范围内，测定条件 :23℃，二甲苯溶剂，浓度 85%，测定器 :株式会社东机美 (TOKIMEC 社) 制 E 型粘度计 FMD 型。

2. 如权利要求 1 所述的高固体分型的防蚀涂料组合物，其特征在于，固化剂成分 (B) 中，相对于 100 重量份苯二甲胺的环氧加合物 (b1)，聚酰胺的环氧加合物 (b2) 的含量为 70 ～ 150 重量份。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的高固体分型的防蚀涂料组合物，其特征在于，主剂成分 (A) 或固化剂成分 (B) 还包含硅烷偶联剂。

4. 如权利要求 3 所述的高固体分型的防蚀涂料组合物，其特征在于，硅烷偶联剂的含量相对于 100 重量份主剂成分 (A) 为 0.1 ～ 4 重量份，所述主剂成分 (A) 的重量是指除挥发性溶剂以外的固体成分的重量。

5. 如权利要求 1 所述的高固体分型的防蚀涂料组合物，其特征在于，主剂成分 (A) 或固化剂成分 (B) 还包含填充颜料。

6. 如权利要求 5 所述的高固体分型的防蚀涂料组合物，其特征在于，填充颜料为选自二氧化硅、滑石、云母、硫酸钡的至少一种。

7. 如权利要求 5 或 6 所述的高固体分型的防蚀涂料组合物，其特征在于，填充颜料的含量相对于 100 重量份主剂成分 (A) 为 20 ～ 70 重量份，所述主剂成分 (A) 的重量是指除挥发性溶剂以外的固体成分的重量。

8. 如权利要求 1 所述的高固体分型的防蚀涂料组合物，其特征在于，主剂成分 (A) 或固化剂成分 (B) 还包含着色颜料。

9. 如权利要求 8 所述的高固体分型的防蚀涂料组合物，其特征在于，着色颜料为选自钛白、炭黑、氧化铁红的至少一种。

10. 如权利要求 8 或 9 所述的高固体分型的防蚀涂料组合物，其特征在于，着色颜料的含量相对于 100 重量份主剂成分 (A) 为 1 ～ 20 重量份，所述主剂成分 (A) 的重量是指除挥发性溶剂以外的固体成分的重量。

11. 如权利要求 5、6、8 或 9 所述的高固体分型的防蚀涂料组合物，其特征在于，涂料组合物中的包括填充颜料或着色颜料的总的颜料体积浓度 (PVC) 在 20 ～ 50%的范围内。

12. 如权利要求 11 所述的高固体分型的防蚀涂料组合物，其特征在于，上述颜料体积浓度 (PVC) 在 25 ～ 45%的范围内。

13. 如权利要求 1 所述的高固体分型的防蚀涂料组合物，其特征在于，涂料组合物中的双酚型环氧树脂 (a1)、苯二甲胺的环氧加合物 (b1) 和聚酰胺的环氧加合物 (b2) 的总量 {(a1)+(b1)+(b2)} 为 20 ～ 40 重量%。

14. 涂膜，其特征在于，由权利要求 1 ～ 13 中的任一项所述的高固体分型的防蚀涂料组合物形成。

15. 防蚀涂膜，其特征在于，由权利要求 1 ～ 13 中的任一项所述的高固体分型的防蚀涂料组合物形成。

16. 船舶用防蚀涂膜，其特征在于，由权利要求 1 ～ 13 中的任一项所述的高固体分型的防蚀涂料组合物形成。

17. 船舱用防蚀涂膜，其特征在于，由权利要求 1 ～ 13 中的任一项所述的高固体分型的防蚀涂料组合物形成。

18. 基材，其特征在于，被由权利要求 1 ～ 13 中的任一项所述的高固体分型的防蚀涂料组合物形成的防蚀涂膜被覆。

19. 船舶用舱，其特征在于，基材表面被由权利要求 1 ～ 13 中的任一项所述的高固体分型的防蚀涂料组合物形成的防蚀涂膜被覆。

20. 防蚀方法，其特征在于，将基材表面用由权利要求 1 ～ 13 中的任一项所述的高固体分型的防蚀涂料组合物形成的防蚀涂膜被覆。

高固体分型的防蚀涂料组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及涂装时的干燥性良好，可以形成耐油性、耐溶剂性、耐药品性及防蚀性良好的涂膜，适合于例如船舶油舱的涂装用途的高固体分型（即不挥发成分含量多，挥发性有机成分含量少）的防蚀涂料组合物及其用途。

背景技术

[0002] 一直以来，在涂装于载货舱内表面等且可以形成具有耐油性、耐溶剂性、耐药品性、防蚀性的涂膜的涂料中，使用（掺入）固体双酚 A(BPA) 型环氧树脂或酚醛清漆环氧树脂以及如二亚乙基三胺 (DETA) 加合物等环氧改性物。这样的涂料可以形成在耐油性、耐溶剂性、耐药品性方面具有良好的性能的涂膜，但由于包含较高分子量的树脂，因此从涂布性等角度来看，需要大量的溶剂，难以高固体分化。如果减少上述涂料的溶剂而高固体分化，则得到的防蚀涂膜的耐油性、耐溶剂性、耐药品性变得比未减少溶剂量的以往的制品差。

[0003] 此外，如果为了高固体分化而组合降低了环氧加成率的胺化合物的环氧加合物和较高分子量的树脂使用，则得到的涂料的干燥性比以往的制品差。另一方面，如果使用低分子量胺，则干燥速度下降。

[0004] 另外，通过使用腰果酚等改性多胺而高固体分化的涂料虽已上市，但得到的涂膜在耐油性、耐溶剂性、耐药品性方面比由使用双酚 A(BPA) 型环氧树脂或酚醛清漆环氧树脂和二亚乙基三胺 (DETA) 的加合物之类的胺环氧改性物的涂料得到的涂膜差。

[0005] 还有，日本专利特开平 3-275773 号公报（引用文献 1，对应日本专利第 2505301 号公报）中揭示了“对钢材表面实施预处理后被覆被覆层而得的重防蚀被覆钢材中，所述被覆材料层包含 (a)1 分子中具有 2 个以上的环氧基的环氧当量不足 250 的双酚型液状环氧树脂、(b) 相对于 100 重量份将苯二甲胺或异佛尔酮二胺以环氧树脂改性而得的改性胺掺入 10 ～ 100 重量份脂肪酸聚酰胺型胺类或脂肪酸聚酰胺型胺类环氧改性物而成的固化剂、(c) 以颜料重量浓度计为 20 ～ 65％的颜料的重防蚀被覆钢材”。

[0006] 但是，该引用文献 1 中记载的由重防蚀被覆用的涂料形成的涂膜的耐油性、耐溶剂性、耐药品性差，特别是在耐溶剂性方面存在如下的问题：如果在常温下预先浸渍于 EDC、MEK、苯等溶剂中，则半天就产生显著的溶胀等。

[0007] 专利文献 1：日本专利特开平 3-275773 号公报（日本专利第 2505301 号公报）

[0008] 发明的揭示

[0009] 本发明是用于解决如上所述的现有技术所伴随的问题的发明，其目的在于提供涂装于基材时的未固化涂膜的干燥性良好（迅速干燥）且可以在其表面形成耐油性、耐溶剂性、耐药品性及防蚀性良好的涂膜的高固体分型的防蚀涂料组合物。

[0010] 换言之，本发明的目的在于提供不仅适合作为涂装于管线等的防蚀涂料，还适合作为除防蚀性之外还要求高耐油性、耐溶剂性、耐药品性的涂装于载货舱或化学品运输船等的舱内表面的涂料的高固体分型的防蚀涂料组合物。

[0011] 本发明的高固体分型的防蚀涂料组合物是含有 (A) 包含环氧当量为 250 ～ 300 的

半固体状态的双酚型环氧树脂(a1)的主剂成分、(B)包含苯二甲胺的环氧加合物(b1)和聚酰胺的环氧加合物(b2)的固化剂成分的涂料组合物，其特征在于，上述固化剂成分(B)中，相对于100重量份苯二甲胺的环氧加合物(b1)，聚酰胺的环氧加合物(b2)的含量为50～200重量份。

[0012] 从涂膜物性的角度来看，主剂成分(A)所含的半固体状态的双酚型环氧树脂(a1)的环氧当量更好是260～280。

[0013] 此外，从涂膜的耐油性、耐溶剂性、耐药品性的角度来看，固化剂成分(B)中，相对于100重量份苯二甲胺的环氧加合物(b1)，聚酰胺的环氧加合物(b2)的含量更好是70～150重量份。

[0014] 另外，如果固化剂成分(B)的活性氢基相对于主剂成分(A)的环氧基的比值在0.8～1.0的范围内，则涂膜的交联密度、耐油性、耐溶剂性、耐药品性、耐水性和与基材的密合性良好，因此是理想的。

[0015] 另外，从提高涂膜和基材的密合性、使耐水性提高等角度来看，理想的形态之一是，主剂成分(A)或固化剂成分(B)包含硅烷偶联剂，且其比例相对于100重量份主剂成分(A)为0.1～4重量份。

[0016] 本发明中，理想的形态之一是，主剂成分(A)或固化剂成分(B)还包含填充颜料(较好是选自二氧化硅、滑石、云母、硫酸钡的至少一种填充颜料)。本发明的涂料组合物中掺入填充颜料的情况下，理想的是相对于100重量份主剂成分(A)以20～70重量份的比例使用。

[0017] 本发明中，理想的形态之一是，主剂成分(A)或固化剂成分(B)还包含着色颜料(较好是选自钛白、炭黑、氧化铁红的至少一种着色颜料)。本发明的涂料组合物中掺入着色颜料的情况下，理想的是相对于100重量份主剂成分(A)以1～20重量份的比例使用。

[0018] 本发明的涂料组合物中掺入上述的填充颜料或着色颜料的至少一方的情况下，为了适当地维持涂膜的应力缓解效果、涂膜的耐水性和涂装操作性，包括填充颜料和着色颜料的总的颜料体积浓度(Pigment Volume Content:PVC)在较好是20～50％、更好是25～45％的范围内。

[0019] 从所得的涂膜的耐油性、耐药品性、耐溶剂性、耐水性等角度来看，防蚀涂料组合物中的双酚型环氧树脂(a1)、苯二甲胺的环氧加合物(b1)和聚酰胺的环氧加合物(b2)的总量{(a1)+(b1)+(b2)}较好是15～45重量％，更好是20～40重量％。

[0020] 本发明的防蚀涂料组合物特别是可以应用于涂装于船舶或船舱的用途的涂料组合物。此外，通过将这样的涂料组合物涂布于基材(例如船舶用舱)的表面，可形成赋予基材耐油性、耐溶剂性、耐药品性和防蚀性等各种性能的涂膜。换言之，通过这样的涂膜被覆上述基材的方法适合作为用于防止其腐蚀的防蚀方法。再换言之，被这样的涂膜被覆的上述基材具有上述的各种良好的性能。

[0021] 如果采用本发明，则可以获得抑制涂料中的溶剂等挥发性有机成分含量(即作为高固体分型的组合物)的同时，涂装时的干燥性良好，且能够形成耐油性、耐溶剂性、耐药品性和防蚀性等各种性能良好的涂膜的涂料组合物。此外，通过这样的本发明的涂料组合物，可以赋予各种基材(例如船舶用舱)如上所述的良好的各种性能。

[0022] 实施发明的最佳方式

[0023] 以下，对基于本发明的高固体分型的防蚀涂料组合物、由该防蚀涂料组合物形成的防蚀涂膜、被这些涂膜被覆的基材、基材表面被由上述防蚀涂料组合物形成的涂膜被覆的船舶用舱以及基材表面的防蚀方法等进行具体说明。

[0024] 还有，基于本发明的涂料组合物由于防蚀性特别好，因此被称为“防蚀涂料组合物”，但并不局限于仅用于赋予基材防蚀性的组合物，本发明的涂料组合物的形态也包括用于赋予耐油性、耐溶剂性、耐药品性等的组合物，或者目的之一在于环氧树脂类涂料组合物通常所表现出的粘接性而使用的组合物。

[0025] 此外，对于本发明的涂料组合物所含的成分的量的规定，只要没有特别说明，作为基准的“涂料组合物”或“主剂成分 (A)”的重量都是指除甲苯或甲基异丁基酮等挥发性溶剂以外的仅包括固体成分的重量。

[0026] [高固体分型的防蚀涂料组合物]

[0027] 本发明的高固体分型的防蚀涂料组合物（以下，也简称“涂料组合物”）含有规定的环氧树脂类的主剂成分 (A) 和规定的胺类及酰胺类的固化剂成分 (B)。这些成分 (A) 和 (B) 通常分别以独立的容器进行保存、贮藏、运输等，临使用前混合使用，本发明的涂料组合物为所谓二液型涂料。

[0028] 还有，本发明的防蚀涂料组合物为“高固体分型”具体是指涂装时的 VOC 在 340g/L（＝美国的限制值）以下。

[0029] 本发明的涂料组合物中，从反应效率（迅速且均匀的涂料组合物的固化）以及所得的涂膜的耐油性、耐药品性、耐溶剂性、耐水性和与基材的密合性等角度来看，固化剂成分 (B) 中的苯二甲胺的环氧加合物 (b1) 和聚酰胺的环氧加合物 (b2) 的活性氢基的总数相对于主剂成分 (A) 中的环氧树脂 (a1) 的环氧基的数量的比值理想的是 0.5 ～ 1.0，更理想的是 0.8 ～ 1.0。

[0030] 因此，根据如上所述的观点，相对于 100 重量份主剂成分 (A)（包括挥发性溶剂的重量），固化剂成分 (B) 的使用量通常为 5 ～ 25 重量份，较好是 10 ～ 20 重量份。

[0031] 此外，也可以解释成以如下条件的量使用 (A) 和 (B) 这两种成分：相对于 100 重量份主剂成分 (A) 中的环氧树脂 (a1)，苯二甲胺的环氧加合物 (b1) 和聚酰胺的环氧加合物 (b2) 的总量 {(b1)+(b2)} 通常达到 20 ～ 60 重量份，较好是 30 ～ 50 重量份。

[0032] 以下，对主剂成分 (A) 和固化剂成分 (B) 进一步进行说明。

[0033] <主剂成分 (A)>

[0034] 作为构成本发明的高固体分型的防蚀涂料组合物的成分之一的主剂成分 (A) 包含具有规定的环氧当量的半固体状态的双酚型环氧树脂。

[0035] 从获得各种物性良好的涂膜等角度来看，上述的环氧当量在本发明中通常为 250 ～ 300(g/ 当量)、较好是 260 ～ 280(g/ 当量)。

[0036] 此外，双酚型环氧树脂 (a1) 为“半固体状态”是指常温下的粘度（测定条件：23℃，二甲苯溶剂，浓度 85%，测定器：株式会社东机美 (TOKIMEC 社) 制 E 型粘度计 FMD 型）通常在 4500 ～ 5500mPa·s、较好是 4000 ～ 5000mPa·s 的范围内。

[0037] 本发明中，由于可以形成对基材的附着力和耐蚀性良好的被膜，使用双酚型 (A 型或 F 型) 的环氧树脂，其中较好是双酚 A 型的环氧树脂。还有，“环氧树脂”中包括分子内包含 2 个以上的环氧基的聚合物或低聚物以及通过其环氧基的开环反应而生成的聚合物或

低聚物（统称为“开环反应产物”）。

[0038] 作为上述双酚 A 型环氧树脂，可以例举例如双酚 A 二缩水甘油醚、双酚 A 聚环氧丙烷二缩水甘油醚、双酚 A 环氧乙烷二缩水甘油醚、氢化双酚 A 二缩水甘油醚、氢化双酚 A 环氧丙烷二缩水甘油醚等双酚 A 型二缩水甘油醚等缩聚物。

[0039] 作为本发明中可以使用的代表性的环氧树脂，可以例举大竹明新化学株式会社（大竹明新化学（株））制“E-834-85X(PC)”（环氧当量：260 ～ 280，粘度：约 4000mPa•s，性状：半固体）、日本环氧树脂株式会社（ジヤパンエポキシレジン）制“EPIKOTE834”（双酚 A 型环氧树脂，环氧当量：230 ～ 270，基于加德纳 - 霍尔特法的粘度：P ～ U/25℃）等商品。

[0040] 这些双酚型环氧树脂可以使用 1 种或 2 种以上组合使用。2 种以上组合使用的情况下，双酚型环氧树脂 (a1) 的分子量和环氧当量取它们的平均值。

[0041] 还有，在不破坏本发明的效果的范围内，主剂成分 (A) 中可以并用少量的缩水甘油酯类、缩水甘油基胺类、酚醛清漆型、甲酚型、二聚酸改性型、脂肪族型、脂环族型、环氧化油类等的除双酚型以外的环氧树脂。

[0042] 双酚型环氧树脂 (a1) 的粘度、环氧当量以及平均分子量等在如前所述的规定的范围内，考虑基于本发明的效果以及涂料的涂装固化条件（例如：常温干燥涂装、烧结附着涂装）和涂装操作性等，适当地进行调整即可。

[0043] 本发明中，从所得的涂膜的与基材的附着性、耐水性、防蚀性等角度来看，主剂成分 (A)（包括挥发性溶剂）中的双酚型环氧树脂 (a1) 的含量通常为 15 ～ 45 重量%，较好是 20 ～ 40 重量%。

[0044] 还有，如果将主剂成分 (A) 中的除挥发性溶剂以外的成分（固体成分）的重量作为基准，则根据与上述同样的含义，双酚型环氧树脂 (a1) 的含量相对于 100 重量份该固体成分通常为 18 ～ 55 重量份，较好是 25 ～ 45 重量份。

[0045] <固化剂成分 (B)>

[0046] 作为构成本发明的高固体分型的防蚀涂料组合物的成分之一的固化剂成分 (B) 以规定的比例包含苯二甲胺的环氧加合物 (b1) 和聚酰胺的环氧加合物 (b2)。

[0047] 苯二甲胺的环氧加合物 (b1) 通过使苯二甲胺和双酚 A 型环氧树脂等环氧树脂反应而得。还有，这里所用的环氧树脂通常分子量比前述主剂成分 (A) 中的环氧树脂小（例如，环氧当量为 184 ～ 194 左右、平均分子量为 368 ～ 388 左右的环氧树脂）。

[0048] 此外，聚酰胺的环氧加合物 (b2) 通过使聚酰胺和与上述 (b1) 中所述同样的环氧树脂反应而得。

[0049] 作为上述的苯二甲胺的环氧加合物 (b1)，可以例举例如大竹明新化学株式会社（大竹明新化学（株））制“NAD200P”(MXDA（间苯二甲胺）环氧聚合物，粘度：1000 ～ 1500mPa•s) 等商品。此外，作为聚酰胺的环氧加合物 (b2)，可以例举例如大竹明新化学株式会社（大竹明新化学（株））制“PA297P”（粘度：4000 ～ 7000mPa • s）等商品。

[0050] 本发明中，从所得的涂膜的涂膜物性、耐油性、耐溶剂性、耐药品性、耐水性的角度来看，相对于 100 重量份苯二甲胺的环氧加合物 (b1)，聚酰胺的环氧加合物 (b2) 的含量通常为 50 ～ 200 重量份，较好是 70 ～ 150 重量份。如果聚酰胺的环氧加合物 (b2) 的含量高于上述范围，则涂料中的溶剂含量相对增大，无法形成高固体分型，刚涂装后的未固化涂膜

的干燥性也存在劣化的倾向；另一方面，如果低于上述范围，则涂膜物性、特别是耐油性、耐溶剂性、耐药品性存在劣化的倾向。

[0051] 此外，本发明的涂料组合物中，从所得的涂膜的耐油性、耐溶剂性、耐药品性、耐水性等角度来看，双酚型环氧树脂 (a1)、苯二甲胺的环氧加合物 (b1) 和聚酰胺的环氧加合物 (b2) 的总量 {(a1)+(b1)+(b2)} 较好是该涂料组合物的 15 ～ 45 重量%，更好是 20 ～ 40 重量%。

[0052] ＜硅烷偶联剂＞

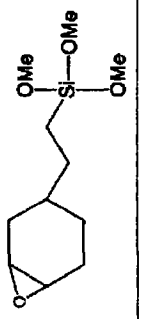
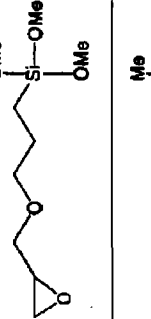
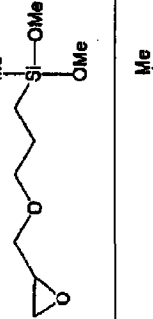
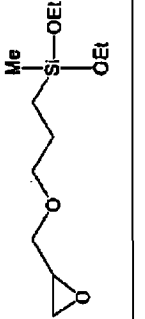
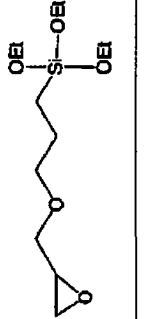
[0053] 本发明中，主剂成分 (A) 和 / 或固化剂成分 (B) 中还掺入 1 种或 2 种以上的硅烷偶联剂时，由于涂膜和基材的粘接强度更好、耐水性提高等优点，是理想的。

[0054] 作为上述硅烷偶联剂，可以使用目前公知的硅烷偶联剂，本发明中理想的是使用包含选自氨基、羧基、羟基、环氧基和缩水甘油基的至少 1 种反应性官能团、较好是包含环氧基的硅烷偶联剂。

[0055] 作为上述的含环氧基的硅烷偶联剂，具体可以例举如下述表的 (1) ～ (5) 中所示的化合物。特别好是 (1) 中所示的 (3,4- 环氧环己基) 乙基三甲氧基硅烷和 (2) 中所示的 γ - 环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷 (东丽道康宁株式会社 (東レ・ダウコ―ニング社) 制 “SH6040” 等)，还可以使用 (3) 中所示的 γ - 环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷 (东丽道康宁株式会社 (東レ・ダウコ―ニング社) 制 “AY43-026”)、(4) 中所示的 γ - 环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷等。

[0056] [表 1]

[0057]

编号	化学名	结构式	制品名	分子量	比重(25℃)	折射率(25℃)	闪点(℃)
1	(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷		• 信越化学工业株式会社 KBM-303 • 日本尤尼卡株式会社 A-186	246.3	1.07	1.45	146
2	γ-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷		• 信越化学工业株式会社 KBM-403 • 日本尤尼卡株式会社 A-187	236.3	1.07	1.43	135
3	γ-环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷		• 信越化学工业株式会社 KBM-402 • 日本尤尼卡株式会社 AZ-6137	220.3	1.02	1.43	105
4	γ-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷		• 信越化学工业株式会社 KBE-402 • 日本尤尼卡株式会社 AZ-6165	278.4	0.98	-	128
5	γ-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷		• 信越化学工业株式会社 KBE-403	270.4	1.00	1.43	125

Me:CH_3, Et:C_2H_5

[0058] 本发明中使用硅烷偶联剂的情况下，理想的是掺入主剂成分(A)中。此外，从提高涂膜和基材的密合性、使耐水性提高等角度来看，其掺入量相对于100重量份主剂成分(A)通常为0.1～4重量份、较好是0.2～2重量份的比例。

[0059] 还有，如果将硅烷偶联剂的掺入量以本发明的涂料组合物整体的重量为基准计，则根据与上述同样的含义，也可以解释成通常为0.1～15重量%，较好是0.5～5重量%，更好是1～3重量%。

[0060] 通过以如上所述的量在涂料组合物中包含硅烷偶联剂，由该涂料组合物形成的涂膜与基材表面的粘接性提高，即使长时间浸渍于水中也不会发生被膜的剥离，可以有效地

防止金属基材（特别是不锈钢基材）的点蚀、间隙腐蚀、异种金属接触腐蚀、应力腐蚀。这些效果在添加含有环氧基的硅烷偶联剂的情况下表现显著。

[0061] ＜填充颜料＞

[0062] 本发明中，可以在主剂成分 (A) 和 / 或固化剂成分 (B) 中再掺入 1 种或 2 种以上的填充颜料使用。

[0063] 作为上述填充颜料，可以使用目前公知的填充颜料，例如沉降性硫酸钡、钾长石、高岭土、矾土白、粘土、滑石、膨润土、碳酸镁、碳酸钡、二氧化硅（特别是微粉）、云母粉、玻璃薄片、不锈钢薄片、铝薄片、塑料薄片等。本发明中，可以优选使用其中的滑石、二氧化硅（特别是微粉）、云母粉、硫酸钡。

[0064] 将这样的填充颜料掺入本发明的涂料组合物的情况下，相对于 100 重量份主剂成分 (A)，以通常 5 ～ 80 重量份、较好是 20 ～ 70 重量份、更好是 40 ～ 60 重量份的量添加即可。

[0065] ＜着色颜料＞

[0066] 本发明中，可以在主剂成分 (A) 和 / 或固化剂成分 (B) 中再掺入 1 种或 2 种以上的着色颜料使用。

[0067] 作为上述着色颜料，可以使用目前公知的着色颜料，例如炭黑、二氧化钛（钛白）、氧化铁红、氧化铁、氢氧化铁、群青等无机颜料或花青蓝、花青绿等有机颜料。本发明中，可以优选使用其中的钛白、炭黑、氧化铁红。

[0068] 将这样的着色颜料掺入本发明的涂料组合物的情况下，相对于 100 重量份主剂成分 (A)，以通常 1 ～ 50 重量份、较好是 1 ～ 20 重量份、更好是 2 ～ 10 重量份的量添加即可。

[0069] 此外，为了适当地维持涂膜的应力缓解效果、涂膜的耐水性和涂装操作性，将上述的填充颜料或着色颜料的至少一方掺入本发明的防蚀涂料组合物使用的情况下，包括这些填充颜料和着色颜料的总的颜料体积浓度 (PVC) 在较好是 20 ～ 50％，更好是 25 ～ 45％的范围内。如果低于上述范围，则存在掺入颜料而产生的应力缓解效果减弱的倾向；此外，如果高于上述范围，则存在涂膜的耐水性下降的同时，涂装操作性下降的倾向。

[0070] （其它成分）

[0071] 本发明中所用的主剂成分 (A) 中，作为其它成分，可以适当掺入防流挂剂（防沉淀剂）、纤维物质、日本专利特开平 2-298563 号记载的表面活性剂、防锈颜料等各种添加剂。

[0072] 例如，作为所述防流挂剂，可以使用 Al、Ca、Zn 的硬脂酸盐、卵磷脂盐、烷基磺酸盐等有机粘土类蜡或者聚乙烯蜡、酰胺蜡、氢化蓖麻油蜡、聚酰胺蜡、氢化蓖麻油蜡和聚酰胺蜡的混合物、合成微粉二氧化硅、氧化聚乙烯类蜡等目前公知的防流挂剂，其中较好是聚酰胺蜡、合成微粉二氧化硅、氧化聚乙烯类蜡和有机粘土类蜡。

[0073] 作为这样的防流挂剂，可以例举楠本化成株式会社（楠本化成（株））制“帝司巴隆 305”、“帝司巴隆 4200-20”、“帝司巴隆 6650”，伊藤制油株式会社（伊藤精油（株））制的“ASAT-250F”等。

[0074] 本发明中使用防流挂剂的情况下，在主剂成分 (A) 中以 0.1 ～ 10 重量％的量掺入即可。

[0075] [高固体分型的涂料组合物的制造]

[0076] 本发明的高固体分型的涂料组合物可以通过将预先分别独立地制成的主剂成分

(A) 和固化剂成分 (B) 在使用时混合、混炼来制造。

[0077] 主剂成分 (A) 可以通过将构成其的树脂、颜料、溶剂、添加剂等配合并搅拌、混炼来调制。这时，例如使用 SG 磨机或高速分散机，使研磨料的温度为 55 ～ 60℃并保持 30 分钟左右的同时，使配合成分尽可能均匀地分散即可。另一方面，对于固化剂成分 (B)，将构成其的树脂、溶剂等混合，用搅拌机分散即可。

[0078] ［涂料组合物的用途］

[0079] 通过将本发明的涂料组合物涂布于基材表面，可形成赋予基材防蚀性、耐油性、耐溶剂性、耐药品性、耐水性等各种性能的涂膜（层）。换言之，通过以上述涂膜被覆基材的表面，在赋予该基材良好的耐油性（对于船舶用舱特别要求）等的同时，可以防止基材的点蚀、间隙腐蚀、异种金属接触腐蚀、应力腐蚀。

[0080] 本发明的涂料组合物通过例如无空气喷涂、空气喷涂、刷涂、辊涂等常规方法涂装于船舶、钢铁结构物、船舶用舱等的基材表面即可。作为涂布本发明的涂料组合物的对象的基材的材质可以例举例如钢铁、非铁金属（锌、铝、不锈钢等）等，低碳钢（例 :SS400）等的表面理想的是预先实施通过喷砂等研磨等原材料调整。还有，涂装操作时，可以将涂料组合物用稀释剂等适当稀释使用。

[0081] 此外，固化（干燥）后的上述涂膜的膜厚没有特别限定，为了高效地赋予足够的防蚀性等，通常设为 50 ～ 500μm、较好是 200 ～ 300μm 即可。

[0082] 本发明的涂料组合物可以在基材表面形成如前所述的良好性能的被膜，所以适合用于例如海水淡化装置、海洋结构物的难以保养的部位、大坝或水闸的闸门周围、将海水・河水或工业用水用作冷却水的工厂等的管道、贮水槽、贮水罐、使用后的核燃料贮藏用池等。

[0083] 此外，也可以用于修补被覆已发生腐蚀的带防蚀被膜的基材表面。即，通过在不锈钢的存在熔接部或间隙的部位形成防蚀涂膜来防止不锈钢基材的局部腐蚀的同时，还起到用于使不锈钢板粘接于该涂膜表面的粘接剂的作用，可以长期稳定地防止局部腐蚀，能够赋予良好的耐蚀性。

[0084] 不锈钢基材的修补具体通过例如在存在熔接部（熔接线）或间隙的不锈钢基材表面涂布本发明的环氧树脂组合物并使不锈钢板粘接于未固化的涂膜表面的方法进行即可，还可以在其上涂布本发明的环氧树脂组合物。

[0085] 只要是不锈钢制结构物，都可以没有特别限定地适用这样的的修补方法，具体可以对贮水槽、贮水罐、使用后的核燃料贮藏用池等实施。特别是使用后的核燃料贮藏用池由于贮藏用池内部的基材表面若存在熔接部（熔接线）或间隙则容易发生局部腐蚀，因此适当采用本发明的环氧树脂组合物的修补方法是有效的。

[0086] 还有，对于本发明的涂料组合物，推测例如涂布后干燥・固化时，主剂成分 (A) 中所含的环氧树脂中的环氧基开环，环氧基的氧 (O) 变成羟基 (-OH)，原来形成环氧基的分子末端的碳与固化剂中的氨基 ($-NH_2$) 反应而形成“-NH-”键，从而与固化剂结合。

[0087] 实施例

[0088] 以下，基于实施例对本发明的优选形态进行更具体的说明，但本发明并不受到这些实施例的限定。

[0089] ［主剂、固化剂和涂料组合物的调制］

[0090] 实施例 1 ～ 2 和比较例 1 ～ 6 中使用的涂料组合物按照表 2 所示的配合组成如下调制。

[0091] 首先，将作为构成主剂的成分的所有树脂、颜料、添加剂和溶剂加入 1L 塑料容器中，放入玻璃珠用油漆搅拌器分散 1 ～ 2 小时。接着，将作为构成固化剂的成分的树脂和溶剂加入 1kg 罐中，用台式搅拌机分散。然后，将这些主剂与固化剂混合，再适量添加环氧用稀释剂（商品名 :EPICON T-500 稀释剂），制成涂料组合物。

[0092] [试验板的制备]

[0093] 准备尺寸为 2.3mm×70mm×150mm 的 SS400 制的喷砂钢板（表面粗糙度 :40 ～ 75μ）。在该钢板的表面将如上所述制成的涂料组合物用无空气喷涂分别以干燥膜厚达到 125μm 的条件涂装 2 次（每天 1 次）。然后，在 23℃干燥熟化 10 天，将得到的钢板涂装物（试验板）用于涂膜的针对各种性能的试验。其试验结果示于表 2，试验的方法和评价标准的具体内容（表 2 中的注 14 ～注 20）示于表 3。

[0094] [表 2]

[0095]

配合组成			实施例		比较例					
			1	2	1	2	3	4	5	6
主剂成分(A)	(a1)环氧树脂	E-834-85X *注1	26.5	-	26.5	26.5	环氧树脂涂料1用主剂 *注11	环氧树脂涂料2用主剂 *注12	环氧树脂涂料3用主剂 *注13	-
		E-834-85(PC) *注2	-	26.5	-	-				-
	环氧树脂	YD-128 *注3	-	-	-	-				34.6
	二甲苯树脂	NIKANOL L *注4	-	-	-	-				10
	着色颜料	钛白	4	4	4	4				20
		炭黑	0.03	0.03	0.03	0.03				-
	填充颜料	滑石	11.5	11.5	11.5	11.5				20
		二氧化硅粉末	22.5	22.5	22.5	22.5				-
		硫酸钡	8.5	8.5	8.5	8.5				-
	防流挂剂	*注5	1	1	1	1				-
	硅烷偶联剂	*注6	0.4	0.4	0.4	0.4				-
	溶剂	甲苯	5	5	5	5				-
		MIBK	5.57	5.57	5.57	5.57				-
	小计		85	85	85	85	85	82.2	86.6	84.6
固化剂成分(B)	(b1)MXDA环氧加合物	NAD 200P *注7	7	7	14	-	涂料1用固化剂 *注11	涂料2用固化剂 *注12	涂料3用固化剂 *注13	-
		SUNMIDE X-2100 *注8	-	-	-	-				7.8
	(b2)聚酰胺环氧加成物	PA297P *注9	7	7	-	14				-
		ANCAMIDE 2589 *注10	-	-	-	-				7.6
	溶剂		1	1	1	1				-
	小计		15	15	15	15	15	17.8	13.4	15.4
主剂成分(A)+固化剂成分(B) 合计			100	100	100	100	100	100	100	100
PVC			36%	36%	36%	36%	36%			17%
试验结果										
涂膜的颜色			灰色	灰色	灰色	灰色	灰色	绿色	白色	白色
干燥性	(按照JIS:K5600-3-3) *注14		4	4	4	4	4	4	4	2
耐弯曲性	(按照JIS:K5600-5-1) *注15		3	4	2	3	4	2	2	4
耐冲击性	(按照JIS:K5600-5-2) *注16		4	4	2	4	4	2	2	4
耐盐水性	(按照JIS:K5600-6-1) *注17		4	4	4	4	3	2	2	4
耐油性	(按照JIS:K5600-6-1) *注18		4	4	4	4	4	4	4	3
耐溶剂性	(按照JIS:K5600-6-1) *注19		4	4	4	3	3	2	2	1
耐药品性	(按照JIS:K5600-6-1) *注20		4	4	4	4	4	4	4	2

[0096] (注1)环氧树脂“E-834-85X”:大竹明新化学株式会社(大竹明新化学(株))制,环氧当量250,不挥发成分85%(二甲苯15%)。

[0097] (注2)环氧树脂“E-834-85(PC)”:大竹明新化学株式会社(大竹明新化学(株))制,环氧当量270,不挥发成分85%(二甲苯15%)。

[0098] （注 3）环氧树脂“YD-128”：东都化成株式会社（東都化成（株））制，环氧当量 190，不挥发成分 100％。

[0099] （注 4）二甲苯树脂“NIKANOL L”：三菱气体化学株式会社（三菱瓦斯化学（株））制。

[0100] （注 5）防流挂剂（酰胺蜡）：伊藤制油株式会社（伊藤製油（株））制“ASAT-250F”。

[0101] （注 6）硅烷偶联剂：信越化学工业株式会社（信越化学工業（株））制“KBM403”。

[0102] （注 7）MXDA 环氧加合物“NAD200P”：大竹明新化学株式会社（大竹明新化学（株））制，活性氢当量 136，不挥发成分 63％（溶剂 37％）。

[0103] （注 8）MXDA 环氧加合物：空气化工产品公司（エアプロダクツ（株））制“SUNMIDE X-2100”，活性氢当量 110，不挥发成分 100％。

[0104] （注 9）聚酰胺环氧加合物“PA297P”：大竹明新化学株式会社（大竹明新化学（株））制，活性氢当量 239，不挥发成分 61％。

[0105] （注 10）聚酰胺环氧加合物“ANCAMIDE2589”：空气化工产品公司（エアプロダクツ（株））制，活性氢当量 100，不挥发成分 100％。

[0106] （注 11）环氧树脂涂料 1（比较例 3 中使用）：中国涂料株式会社（中国塗料（株））制“EPICON T-500”，主剂包含双酚型固体环氧树脂（环氧当量 475）、填充颜料（滑石、云母、硫酸钡）、着色颜料（氧化铁红或钛白和炭黑）、添加剂（防流挂剂、硅烷偶联剂）、溶剂（甲苯、MIBK(MEK)），固化剂包含 DETA 环氧加合物树脂、溶剂（丁醇、甲苯），物性良好。

[0107] （注 12）环氧树脂涂料 2（比较例 4 中使用）：西格马涂料公司（SIGMA COATING 社）制“SIGMAGUARD EHB”，主剂包含双酚型半固体环氧树脂、填充颜料（滑石、云母、硫酸钡）、着色颜料（钛白或花青绿）、添加剂（防流挂剂）、溶剂（二甲苯、丁醇、溶剂油），固化剂包含 MXDA 环氧加合物树脂、添加剂（三氨基甲基苯酚、水杨酸）、溶剂（甲氧基丙醇、甲基异丁基酮、二甲苯、丁醇），物性良好。

[0108] （注 13）环氧树脂涂料 3（比较例 5 中使用）：国际涂料公司（International Coatings 社）制“Interline604”，主剂包含双酚型半固体环氧树脂、填充颜料（闪透石、纤蛇纹石、二氧化硅粉末、硫酸钡）、着色颜料（钛白）、溶剂（甲基 n 酮、SOLVESSO），固化剂包含腰果酚类改性多胺（酚胺（フェノルカミン））、溶剂（丁醇），物性良好。

[0109] （注 14）～（注 20）涂膜涉及的各种试验的方法和评价标准如下表所述。

[0110] [表 3]

[0111]

评价项目	试验方法和评价标准
干燥性	按照 JIS K5600-3-2（表面干燥性的试验方法） 4：固化干燥时间在 5℃不足 24 小时 3：固化干燥时间在 5℃为 24 小时以上且不足 36 小时 2：固化干燥时间在 5℃为 36 小时以上且不足 48 小时 1：固化干燥时间在 5℃为 48 小时以上

耐弯曲性	按照 JIS K5600-5-1(耐弯曲性的试验方法) 4:以 10mm 径弯折时,无破裂、剥离 3:以 10mm 径弯折时,稍有破裂、剥离 2:以 10mm 径弯折时,发生破裂或剥离 1:以 10mm 径弯折时,发生显著的破裂或剥离
耐冲击性	按照 JIS K5600-5-2(耐杯形挤压性的试验方法) 1/2 英寸,1000g×50cm 4:剥离径不足 5mm 3:剥离径 5mm 以上且不足 10mm 2:剥离径 10mm 以上且不足 15mm 1:剥离径 15mm 以上
耐盐水性	按照 JIS K5600-6-1(耐液体性的试验方法) 在人工海水(盐分 3%)中在 40℃浸渍 180 天。使用在供试试验片的下部切割至基底材料的试验片。 4:未发生生锈、膨起,切割部的蠕变宽度不足 8mm 3:未发生生锈、膨起,切割部的蠕变宽度在 8mm 以上且不足 15mm 2:发生轻微的生锈、膨起 1:发生生锈、膨起
耐油性	按照 JIS K5600-6-1(耐液体性的试验方法) 在灯油、石脑油中于常温下浸渍 180 天。 4:涂膜上未发生生锈、膨起,软化少 3:涂膜上未发生生锈、膨起,软化大 2:涂膜上发生轻微的生锈、膨起 1:涂膜上发生生锈、膨起
耐溶剂性	按照 JIS K5600-6-1(耐液体性的试验方法) 在甲苯、乙醇、MEK、乙酸乙酯、EDC、PGMI 中于常温下浸渍 180 天。 4:涂膜上未发生生锈、膨起,软化少 3:涂膜上未发生生锈、膨起,软化大 2:涂膜上发生轻微的生锈、膨起 1:涂膜上发生生锈、膨起
耐药品性	按照 JIS K5600-6-1(耐液体性的试验方法) 在 3%硫酸中于常温下浸渍 180 天,在 30%苛性钠中于 40℃浸渍 180 天。 4:涂膜上未发生生锈、膨起,软化少 3:涂膜上未发生生锈、膨起,软化大 2:涂膜上发生轻微的生锈、膨起 1:涂膜上发生生锈、膨起