(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 108368376 B
(45)授权公告日 2021.01.01

(21)申请号 201680069727.2
(22)申请日 2016.11.30
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108368376 A
(43)申请公布日 2018.08.03
(30)优先权数据
2015-233405 2015.11.30 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2018.05.29
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2016/085531 2016.11.30
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2017/094768 JA 2017.06.08
(73)专利权人 中国涂料株式会社
地址 日本广岛县
(72)发明人 田中秀幸 仁井本顺治 藤木豊
(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100
代理人 温剑 董庆
(51)Int.Cl.
C09D 143/04(2006.01)
B05D 5/00(2006.01)
B05D 7/24(2006.01)
B32B 27/30(2006.01)
C09D 5/16(2006.01)
C09D 7/40(2018.01)
(56)对比文件
CN 107109082 A,2017.08.29
CN 101796148 A,2010.08.04
CN 103917614 A,2014.07.09
审查员 魏明勇
权利要求书1页 说明书34页 附图5页

(54)发明名称

防污涂料组合物、防污涂膜、防污基材以及该防污基材的制造方法

(57)摘要

本发明提供发挥长期防污性、长期物性以及长期优良的附着性的防污涂料组合物。本发明的防污涂料组合物包含:由衍生自甲基丙烯酸三异丙基甲硅烷基酯(i)的结构单元(1)、衍生自(甲基)丙烯酸2-甲氧基乙酯(ii)的结构单元(2)、衍生自具有聚合性双键的聚合性单体(但是,甲基丙烯酸三异丙基甲硅烷基酯以及(甲基)丙烯酸2-甲氧基乙酯除外)(iii)的结构单元(3)构成的水解性共聚物(A),平均粒径为4.5～50μm的氧化亚铜(B)以及松香类和/或单羧酸化合物(C)。

CN 108368376 B

1.防污涂料组合物，其特征在于，包含：由衍生自甲基丙烯酸三异丙基甲硅烷基酯(i)的结构单元(1)、衍生自(甲基)丙烯酸2-甲氧基乙酯(ii)的结构单元(2)、衍生自除甲基丙烯酸三异丙基甲硅烷基酯以及(甲基)丙烯酸2-甲氧基乙酯以外的具有聚合性双键的聚合性单体(iii)的结构单元(3)构成的水解性共聚物(A)，平均粒径为4.5～50μm的氧化亚铜(B)，以及松香类或松香类和单羧酸化合物(C)，

所述松香类选自脂松香、木松香、妥尔油松香、氢化松香和歧化松香，

所述水解性共聚物(A)的含量(WA)与所述松香类或松香类和单羧酸化合物(C)的含量(WC)之比(WA/WC)以质量基准计为99.9/0.1～30/70，

在所述防污涂料组合物中，以在所述防污涂料组合物的固体成分中的比例计包含7～30质量％的所述水解性共聚物(A)。

2.如权利要求1所述的防污涂料组合物，其特征在于，还含有选自除氧化亚铜(B)以外的无机铜化合物(D)、有机防污剂(E)、着色颜料(F)、填充颜料(G)、颜料分散剂(H)、增塑剂(I)、防流挂剂(J)、防沉降剂(K)、脱水剂(L)、以及溶剂(M)中的至少一种。

3.如权利要求1或2所述的防污涂料组合物，其特征在于，挥发性有机化合物(VOC)的含量低于400g/L。

4.防污涂膜，其特征在于，由权利要求1～3中任一项所述的防污涂料组合物形成。

5.防污基材，其特征在于，由基材和权利要求4所述的防污涂膜层叠而成。

6.如权利要求5所述的防污基材，其特征在于，所述防污基材与海水或淡水接触。

7.如权利要求5或6所述的防污基材，其特征在于，所述基材是选自水中结构物、船舶和渔具中的至少一种。

8.防污基材的制造方法，其特征在于，在基材表面使权利要求1～3中任一项所述的防污涂料组合物固化以形成防污涂膜。

9.防污涂料组合物的制造方法，其特征在于，对以下成分进行混合：由衍生自甲基丙烯酸三异丙基甲硅烷基酯(i)的结构单元(1)、衍生自(甲基)丙烯酸2-甲氧基乙酯(ii)的结构单元(2)、衍生自除甲基丙烯酸三异丙基甲硅烷基酯以及(甲基)丙烯酸2-甲氧基乙酯以外的具有聚合性双键的聚合性单体(iii)的结构单元(3)构成的水解性共聚物(A)，平均粒径为4.5～50μm的氧化亚铜(B)，松香类或松香类和单羧酸化合物(C)，任意的其它成分，

所述松香类选自脂松香、木松香、妥尔油松香、氢化松香和歧化松香，

所述水解性共聚物(A)的含量(WA)与所述松香类或松香类和单羧酸化合物(C)的含量(WC)之比(WA/WC)以质量基准计为99.9/0.1～30/70，

在所述防污涂料组合物中，以在所述防污涂料组合物的固体成分中的比例计包含7～30质量％的所述水解性共聚物(A)。

防污涂料组合物、防污涂膜、防污基材以及该防污基材的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及防污涂料组合物及其用途，更详细而言，涉及例如能够形成对环氧树脂类涂膜具有良好的附着性的防污涂膜的防污涂料组合物，以及由该防污涂料组合物形成的防污涂膜、防污基材以及防污基材的制造方法。

背景技术

[0002] 船舶、水中结构物等长期暴露于水中的基材的表面容易附着牡蛎、贻贝、藤壶等动物类、海苔等植物类以及细菌等各种水生生物。若这些水生生物在基材表面繁殖，则会产生各种不良情况。例如，在基材为船舶的情况下，船舶从吃水线到船底的表面粗糙度增加，结果导致船舶的速度降低以及燃料费用的增加。进一步，在基材为火力发电厂和核电站等的海水给排水管道的情况下，海水(冷却水)的给排水管道被阻塞、流速降低，循环系统有时会发生障碍。

[0003] 针对这种不良情况，为了防止水生生物在各种基材上的附着，正在推进涂布于基材的防污涂料(防污涂料组合物)的研究开发。

[0004] 这些船舶、水中结构物的基材几乎都是钢材等金属原材料，为防止海水的腐蚀而涂布有环氧树脂类防腐蚀涂料。进一步在其上涂布有用于防止水生生物附着的防污涂料，但是防污涂料难以附着在环氧树脂类防腐蚀涂膜上，因此先涂布乙烯树脂类的粘合剂，再于其上涂布防污涂料。

[0005] 作为通常的防污涂料组合物，已知含有水解性树脂作为树脂成分(粘合剂成分)的涂料组合物。作为其代表示例，开发了包含具有三有机硅基且含有锌等金属的水解性树脂的涂料组合物与氧化亚铜组合而得的防污涂料组合物，涂装该涂料组合物以防止水生生物在船舶的船底部等附着。以下专利文献1～7中，公开了涉及这些水解性树脂与氧化亚铜组合而得的防污涂料组合物、在环氧树脂类防腐蚀涂膜上的重复涂布性以及低VOC化的技术。

[0006] 专利文献1中公开了在整个船舶外板上涂布相同的非焦油类环氧树脂重防腐蚀涂料作为底涂料、在该底涂料涂膜上对船底部(イ)或船底部(イ)及吃水线部(ロ)进一步涂布非有机锡类水解性防污涂料的船舶涂装方法。

[0007] 专利文献2中公开了含有由聚合性不饱和羧酸三有机硅酯聚合而成的数均分子量为1,000～20,000的聚合物与松香锌盐或松香衍生物的锌盐并在下位权利要求中具有涉及氧化亚铜的平均粒径的记载的防污涂料组合物。

[0008] 专利文献3中公开了含有作为由甲基丙烯酸三有机硅酯单体(a)和甲基丙烯酸甲氧基烷基酯单体(b)而得的共聚物且(a)+(b)的含量在80重量％以上的水解性树脂与松香铜盐的防污涂料组合物。进一步在实施例中记载了基于平均粒径在6μm以上的氧化亚铜的组合的各种数据。

[0009] 专利文献4中公开了防污涂料组合物，特征为含有聚合性不饱和羧酸锌盐类或铜盐类共聚物以及平均粒径为6～50μm的铜和/或无机铜化合物。

[0010] 专利文献5涉及丙烯酸三异丙基甲硅烷基酯和甲基丙烯酸三异丙基甲硅烷基酯的共聚物，实施例中有涉及环氧粘合剂涂膜上的附着性的记载。

[0011] 专利文献6涉及含有含甲硅烷基酯共聚物的水解性树脂、铜和/或无机铜化合物、氧化锌的防污涂料组合物，作为无机铜化合物公开了粒径在6μm以上的氧化亚铜。

[0012] 专利文献7涉及VOC低于400g/L的含有甲硅烷基酯共聚物的防污涂料，公开了规定了甲硅烷基酯共聚物的分子量且通过低粘度化进行了低VOC化的防污涂料组合物。

[0013] 现有技术文献

[0014] 专利文献

[0015] 专利文献1：日本专利特开平11-333374号

[0016] 专利文献2：日本专利特开2011-26357号

[0017] 专利文献3：日本专利特开2010-144106号

[0018] 专利文献4：日本专利特开2000-234072号

[0019] 专利文献5：国际公开第2013/073580号

[0020] 专利文献6：国际公开第2009/031509号

[0021] 专利文献7：日本专利特表2009-513736号

发明内容

[0022] 发明所要解决的技术问题

[0023] 专利文献1中，在船舶外板的吃水部和船底部涂装非焦油类环氧树脂重防腐蚀涂料而得的底涂层上间隔10天涂装了非锡类水解型防污涂料后，研究了在常温下浸渍180天后的附着性。但是，该防污涂料的组成中在丙烯酸三丁基甲硅烷基树脂中组合使用了丙烯酸苯乙烯类树脂和作为增塑剂的氯化石蜡以确保附着性，因此有可能抑制涂膜消耗性而在长期浸渍的情况下产生污损。而且未对所用的氧化亚铜的粒径进行规定，也没有特定粒径的氧化亚铜呈现附着性的技术思想。

[0024] 在专利文献2中，以甲基丙烯酸三异丙基甲硅烷基酯和(甲基)丙烯酸2-甲氧基乙酯的共聚物与松香锌盐的组成、进一步在实施例中以氧化亚铜的平均粒径为6μm至19μm的组合进行了各种试验，但是在制作试验板时，为了确保海水浸渍后的附着性，涂装在一液型的乙烯类A/C上。

[0025] 专利文献3的实施例中，公开了含有平均粒径为6μm至19μm的氧化亚铜的防污涂料组合物。但是，涂装体系全部是在乙烯类的防腐蚀涂料的涂膜上涂装防污涂膜，未进行进一步的附着性试验。

[0026] 所述专利文献2和3中，松香金属盐为必须成分，涂膜具有硬度，涂膜内部的凝聚力高，因此可认为在反应固化型的环氧树脂类防腐蚀涂膜上的附着性不充分。

[0027] 专利文献4中，虽然记载了静置防污性和消耗性，但并不是涉及甲硅烷基聚合物的技术，也未使用松香，因此长期防污性有受损的可能性。另外，全部涂装在氯乙烯板上，未记载在环氧涂装系统中的应用以及有关其附着性的数据。

[0028] 在专利文献5中，记载了在丙烯酸三异丙基甲硅烷基酯和甲基丙烯酸三异丙基甲硅烷基酯的共聚物中组合小粒径氧化亚铜(平均粒径3μm)并在环氧防腐蚀涂膜上于室内干燥1天后、涂装防污涂料并在50℃的人工海水中加速5个月后的附着性数据。在这种情况下，

由于使用了粒径低于4μm的氧化亚铜，因此在室外将环氧防腐蚀涂膜暴露数日后，如果涂装则剥离的可能性高，需要缩短涂装工序中的涂装间隔。

[0029] 在专利文献6中，记载了将环氧涂膜干燥1天后涂布含有粒径在6μm以上的氧化亚铜和氯化石蜡或萜烯类的增塑剂的防污涂料并实施了静置防污性试验。本试验中，未组合使用松香或单羧酸，而是同时使用增塑剂来提高与环氧涂膜的附着性。而且环氧涂料与该防污涂料的涂装间隔为1天的短间隔，难以应用于实际的造船工序，不具有实用性。另外，专利文献6中仅进行了静置防污性的试验，未通过刀切割等确认附着性。

[0030] 专利文献7涉及VOC低于400g/L的含有甲硅烷基酯共聚物的防污涂料，目的在于规定甲硅烷基酯共聚物的分子量以通过低粘度化实现低VOC化。

[0031] 虽然公开了丙烯酸三异丙基甲硅烷基酯与丙烯酸甲氧基乙酯和甲基丙烯酸甲酯组合而得的组成，但没有记载氧化亚铜的种类及其防污涂料组合物在环氧涂膜上的附着性。

[0032] 照此，以往在为保护钢制基材不受海水腐蚀而涂装的环氧防腐蚀涂膜上施涂水解型防污涂料的情况下，为了确保附着性，通常的方式是进一步涂装一液型的乙烯类粘合剂涂层后再涂装水解型防污涂料。

[0033] 但是，构成这种一液型乙烯类粘合剂涂层的乙烯树脂的分子量高，难以溶解于大量的有机溶剂而涂料化，导致产生大量的VOC而污染空气。另外，在环氧涂膜上施涂乙烯树脂类粘合剂涂层存在会增加一道工序的缺点。

[0034] 另一方面，在以往的即便不涂装乙烯树脂类粘合剂涂层时环氧防腐蚀涂膜与其上涂装的水解型防污涂料的涂装间隔也短(例如1天)的情况下，能够确保一定程度的附着性。但是，新船建造过程中，在工序方面，环氧防腐蚀涂料和防污涂料的涂装间隔实质上需要数日的期间，期望使可涂装的间隔长期化。另外，近年来，对船舶进行修补时，到下一次修补为止的期间是长期化的期间，从而要求在更长期的时间内维持良好的附着性。

[0035] 即，本发明的目的在于提供维持良好的防污性能并可使涂料低VOC化的能够在环氧树脂类涂膜上发挥长期稳定的附着性的防污涂料组合物。

[0036] 另外，目的在于提供涂装有使用该涂料组合物形成的长期防污性及长期耐水性和长期附着性优良的防污涂膜的防污基材，以及长期防污性、长期耐水性和长期附着性优良的防污基材的制造方法。

[0037] 解决技术问题所采用的技术方案

[0038] 鉴于这种情况，本发明人发现，在含有松香类和/或单羧酸化合物的水解型防污涂料中，某种特定的甲硅烷基酯树脂组成和特定粒径的氧化亚铜能够使涂料低VOC化，进一步在环氧树脂类的防污涂膜上具有优良的附着性。

[0039] 即，发现了通过组合特定粒径的氧化亚铜和特定的甲基丙烯酸甲硅烷基酯类树脂，可获得维持良好的防污性能并可使涂料低VOC化的能够在环氧树脂类涂膜上发挥长期稳定的附着性的防污涂料组合物。

[0040] 基于上文，本发明涉及以下内容。

[0041] [1]防污涂料组合物，其包含：由衍生自甲基丙烯酸三异丙基甲硅烷基酯(i)的结构单元(1)、衍生自(甲基)丙烯酸2-甲氧基乙酯(ii)的结构单元(2)、衍生自具有聚合性双键的聚合性单体(但是，甲基丙烯酸三异丙基甲硅烷基酯以及(甲基)丙烯酸2-甲氧基乙酯

除外)(iii)的结构单元(3)构成的水解性共聚物(A),平均粒径为4.5～50μm的氧化亚铜(B),以及松香类和/或单羧酸化合物(C)。

[0042] [2]如[1]所述的防污涂料组合物,其中,所述水解性共聚物(A)的含量(WA)和所述松香类和/或单羧酸化合物(C)的含量(WC)之比(WA/WC)以质量基准计为99.9/0.1～30/70。

[0043] [3]如[1]或[2]所述的防污涂料组合物,其中,还含有选自除氧化亚铜(B)以外的无机铜化合物(D)、有机防污剂(E)、着色颜料(F)、填充颜料(G)、颜料分散剂(H)、增塑剂(I)、防流挂剂(J)、防沉降剂(K)、脱水剂(L)、以及溶剂(M)中的至少一种。

[0044] [4]如[1]～[3]中任一项所述的防污涂料组合物,其中,挥发性有机化合物(VOC)的含量低于400g/L。

[0045] [5]由[1]～[4]中任一项所述的防污涂料组合物形成的防污涂膜。

[0046] [6]由基材和[5]所述的防污涂膜层叠而成的防污基材。

[0047] [7]如[6]所述的防污基材,其中,所述防污基材与海水或淡水接触。

[0048] [8]如[6]或[7]所述的防污基材,其中,所述基材是选自水中结构物、船舶和渔具中的至少一种。

[0049] [9]防污基材的制造方法,其中,在基材表面使[1]～[4]中任一项所述的防污涂料组合物固化以形成防污涂膜。

[0050] [10]防污涂料组合物的制造方法,其中,对以下成分进行混合:由衍生自甲基丙烯酸三异丙基甲硅烷基酯(i)的结构单元(1)、衍生自(甲基)丙烯酸2-甲氧基乙酯(ii)的结构单元(2)、衍生自具有聚合性双键的聚合性单体(但是,甲基丙烯酸三异丙基甲硅烷基酯以及(甲基)丙烯酸2-甲氧基乙酯除外)(iii)的结构单元(3)构成的水解性共聚物(A),平均粒径为4.5～50μm的氧化亚铜(B),松香类和/或单羧酸化合物(C),任意的其它成分。

[0051] 发明效果

[0052] 本发明的防污涂料组合物例如在涂装至环氧树脂类涂膜上的情况下,不仅具有长期防污性和长期耐水性,还能发挥长期优良的附着性。另外,能够延长(延缓)涂装间隔限制。进一步,不需要作为中间涂层的乙烯类粘合剂涂层,能够缩短涂装工序。另外,本发明的防污涂料组合物可实现低粘度化,能够降低挥发性有机化合物(VOC)的含量。进一步,通过本发明的防污基材的制造方法可获得优良的长期附着性,藉此能够制造发挥长期防污性和耐水性的防污基材。

附图说明

[0053] 图1示出了氧化亚铜(A)的粒径(μm)、相对粒子量(%)和粒度分布的关系。

[0054] 图2示出了氧化亚铜(B)的粒径(μm)、相对粒子量(%)和粒度分布的关系。

[0055] 图3示出了氧化亚铜(C)的粒径(μm)、相对粒子量(%)和粒度分布的关系。

[0056] 图4示出了氧化亚铜(D)的粒径(μm)、相对粒子量(%)和粒度分布的关系。

[0057] 图5示出了氧化亚铜(E)的粒径(μm)、相对粒子量(%)和粒度分布的关系。

具体实施方式

[0058] 以下,对本发明的防污涂料组合物、防污涂膜及防污基材、以及防污基材的制造方法进行详细说明。

[0059] ＜防污涂料组合物＞

[0060] 本发明的防污涂料组合物(防污涂料)含有特定的水解性共聚物(A)、平均粒径为4.5～50μm的氧化亚铜(B)、松香类和/或单羧酸化合物(C)，但本发明的防污涂料也可根据目的而含有任意成分。

[0061] ＜水解性共聚物(A)＞

[0062] 该水解性共聚物(A)是含有衍生自甲基丙烯酸三异丙基甲硅烷基酯(i)的结构单元(1)、衍生自(甲基)丙烯酸2-甲氧基乙酯(ii)的结构单元(2)、衍生自具有聚合性双键的聚合性单体(但是，甲基丙烯酸三异丙基甲硅烷基酯以及(甲基)丙烯酸2-甲氧基乙酯除外)(iii)的结构单元(3)的水解性共聚物(A)。

[0063] 水解性共聚物(A)含有结构单元(1)，因此含有水解性共聚物(A)的水解型防污涂料组合物作为防污涂膜与海水或淡水接触时的稳定性也优良。另外，含有具有结构单元(1)和(2)的水解性共聚物(A)的防污涂料组合物涂布于环氧树脂类涂膜上的情况下，发挥优良的长期防污性和长期附着性。进一步，由该防污涂料组合物得到的防污涂膜在从环氧树脂类涂膜形成到涂装该防污涂膜为止的涂装间隔短的情况下自然能够牢固地附着至环氧树脂类涂膜，在涂装间隔长的情况下也能牢固地附着至环氧树脂类涂膜。如果涂装间隔长，则环氧树脂类涂膜固化，硬度会升高。但是，由结构单元(1)和(2)组合而得的水解性共聚物(A)获得的防污涂膜具有较好的硬度，因此认为对进行了固化且硬度提高了的环氧树脂类涂膜也能够牢固地附着。如果使用这种具有特定的结构单元的水解性共聚物(A)，则无需再涂装乙烯树脂类粘合剂涂层。

[0064] 该水解性共聚物优选满足下述条件1～2。

[0065] 条件1：从提高涂膜水解性(消耗性)和静置防污性等的角度考虑，所述结构单元(1)的比例为30～70质量％，期望为40～65质量％。

[0066] 条件2：从提高涂膜水解性(消耗性)和静置防污性等的角度考虑，所述结构单元(2)的比例为5～40质量％，期望为10～30质量％。

[0067] 从提高涂装操作性、长期保存稳定性、涂膜耐水性(机械特性)、涂膜水解性(消耗性)、静置防污性、涂膜外观等的角度考虑，该水解性共聚物(A)在本发明的防污涂料组合物中的含量通常为5～50质量％，优选为7～30质量％。另外，从能够提高涂装操作性、长期保存稳定性、涂膜耐水性(机械特性)、涂膜水解性(消耗性)、静置防污性、涂膜外观等各种防污涂料性能的角度考虑，在本发明的防污涂料组合物的固体成分(加热残留成分、不挥发成分)100质量％中的量通常为5～50质量％，优选为7～30质量％左右。此处，防污涂料组合物中含有的固体成分(加热残留成分)是指，于恒温槽内在125℃的条件下将1.5g防污涂料组合物保持1小时以除去挥发成分而得的剩余物。

[0068] 具有聚合性双键的聚合性单体(iii)是指除甲基丙烯酸三异丙基甲硅烷基酯(i)和(甲基)丙烯酸2-甲氧基乙酯(ii)以外的单体，具有聚合性双键(例如，乙烯基或(甲基)丙烯酰基)，与所述单体(i)(即，甲基丙烯酸三异丙基甲硅烷基酯(i))或单体(ii)(即，(甲基)丙烯酸2-甲氧基乙酯(ii))共聚。

[0069] 聚合性单体(iii)优选为具有聚合性双键的酯类或具有聚合性双键的羧酸类。若聚合性单体(iii)为这类化合物，则与甲基丙烯酸三异丙基甲硅烷基酯(i)或(甲基)丙烯酸2-甲氧基乙酯(ii)之间的相容性良好，对甲基丙烯酸三异丙基甲硅烷基酯(i)或(甲基)丙

烯酸2-甲氧基乙酯(ii)具有相同程度的反应性,因此能够制备来自各单体的结构单元均匀地(随机地)混入且对溶剂也具有良好的相容性的甲基丙烯酸甲硅烷基酯类共聚物(A)。即,在各单体之间的聚合反应性极端不同而各单体难以共聚的情况下,会产生所得聚合物为均聚物或结构单元分布不均匀的共聚物的不良情况,但是如果聚合性单体(iii)是如上所述的化合物,则这种不良情况得到减少,能够稳定地制备水解性共聚物(A)。

[0070] 作为用作聚合性单体(iii)的上述酯类以及羧酸类,除上述甲基丙烯酸三异丙基甲硅烷基酯(i)以及(甲基)丙烯酸2-甲氧基乙酯(ii)之外,可例举(甲基)丙烯酸酯类、具有聚合性双键的单羧酸类、二羧酸类或它们的半酯(单酯)或二酯、乙烯基酯类、具有金属酯基的(甲基)丙烯酸酯、以及具有有机硅氧烷基的(甲基)丙烯酸酯。另外,作为酯类以及羧酸类以外的聚合性单体(iii),可例举苯乙烯类。

[0071] 作为上述聚合性单体(iii)的具体示例,可例举例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸三癸酯、(甲基)丙烯酸十八烷酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸乙氧基酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、(甲基)丙烯酸羟基乙酯、(甲基)丙烯酸羟基丙酯、(甲基)丙烯酸羟基丁酯等(甲基)丙烯酸酯类;

[0072] (甲基)丙烯酸等单羧酸类;

[0073] 衣康酸、马来酸、琥珀酸等二羧酸类或它们的半酯(单酯)和二酯;

[0074] 苯乙烯、α-甲基苯乙烯等苯乙烯类;

[0075] 乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等乙烯酯类;等

[0076] 这些可单独使用或使用2种以上。

[0077] 另外,水解性共聚物(A)的重均分子量(Mw)优选为5,000～100,000,更优选10,000～60,000。由含有重均分子量为这种范围的水解性共聚物(A)的防污涂料组合物形成了涂膜的情况下,涂膜的水解性良好、静置防污性进一步提高的同时,还能发挥更为优良的长期机械特性(在长期浸渍于水中的情况下,本发明的防污涂膜与基材和底涂涂膜等的附着性以及龟裂等的外观特性等)。

[0078] 另外,上述重均分子量是通过凝胶渗透色谱(GPC)法测定、用标准聚苯乙烯校正曲线求出的值。分子量测定的GPC条件如下所述。

[0079] (GPC条件)

[0080] 泵:“HLC-8120GPC”(东曹株式会社(東ソー(株))制)

[0081] 柱:“SuperH2000+H4000”(东曹株式会社制,6mm(内径)、各15cm(长度))

[0082] 洗脱液:四氢呋喃(THF)

[0083] 其它条件

[0084] 流速:0.500ml/分钟

[0085] 检测器:RI

[0086] 柱恒温槽温度:40℃

[0087] 标准物质:聚苯乙烯

[0088] 试样制备方法:在含水解性共聚物(A)的溶液中添加少量的氯化钙进行脱水后,将由滤膜器过滤而得的过滤物作为GPC测定试样。

[0089] 水解性共聚物(A)中,结构单元(1)与结构单元(1)、(2)及(3)的总质量((1)+(2)+(3))的含有质量比((1)/[(1)+(2)+(3)])(含有质量比(I))例如为30/100～70/100,优选为40/100～65/100,更优选为45/100～65/100。

[0090] 含有质量比(I)的值如果在上述范围内,则能够得到具有良好的涂膜水解性(消耗性)、静置防污性、涂膜耐水性(机械特性)的防污涂料组合物。

[0091] 结构单元(2)与结构单元(1)、(2)及(3)的总质量((1)+(2)+(3))的质量比((2)/[(1)+(2)+(3)])(含有质量比(II))例如为5/100～40/100,优选为7/100～35/100,特别优选为10/100～30/100。

[0092] 若含有质量比(II)的值在这种范围内,则由防污涂料组合物形成的防污涂膜在浸渍于水中、特别是浸渍于海水中的情况下,能够发挥充分的涂膜消耗性(更新性),因此呈现良好的静置防污性等长期防污性,能够得到减少长期内龟裂的产生的优良的附着性。

[0093] 结构单元(3)与结构单元(1)、(2)及(3)的总质量((1)+(2)+(3))的含有质量比((3)/[(1)+(2)+(3)])(含有质量比(III))例如为3/100～65/100,优选为5/100～50/100,特别优选为7/100～40/100。

[0094] 能够以公知的聚合方法使甲基丙烯酸三异丙基甲硅烷基酯(i)以及(甲基)丙烯酸2-甲氧基乙酯(ii)与具有聚合性双键的聚合性单体(iii)共聚来制备水解性共聚物(A)。作为聚合方法,可例举溶液聚合、本体聚合、半连续聚合、悬浮聚合、配位聚合、活性聚合或乳液聚合中的自由基聚合或离子聚合等。

[0095] 其中,若考虑能够制备提高水解性共聚物(A)的生产性以及制备操作性且具有低粘度的共聚物(A),则优选使用甲苯、二甲苯、甲基异丁酮、乙酸正丁酯等常用的有机溶剂对所述(1)～(3)进行溶液聚合。另外,在这种共聚物(A)的粘度低的情况下,可减少用于降低防污涂料组合物的粘度而添加的溶剂的量,藉此能够减少VOC含量。另外,由于能够降低防污涂料组合物的粘度,因此也能够提高涂料组合物的涂装操作性、防污涂膜的外观性(平整性)等。

[0096] 另外,作为自由基聚合催化剂,可广泛使用公知的催化剂,例如,可例举日本专利特开2001-151830号公报[0099]栏等记载的2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)(AMBN)、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮双异丁腈等偶氮化合物,过氧化苯甲酰、过氧化-2-乙基己酸叔丁酯、过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化辛酸叔丁酯等过氧化物。

[0097] 另外,用于聚合反应的所述单体(1)～(3)的添加量(质量)比例倾向于分别与待制备的共聚物所含的结构单元(1)～(3)各自的含量(质量)的比例一致。因此,上述条件1～2基于用于聚合反应的单体的添加量(质量)以及添加质量比,能够将含有质量比(I)以及含有质量比(II)调整为希望的值。

[0098] ＜氧化亚铜(B)＞

[0099] 本发明的防污涂料组合物含有的氧化亚铜(B)的平均粒径为4.5～50μm。氧化亚铜(B)的粒径分布的范围为0.1～100μm,优选使用平均粒径为4.5～30μm且粒径分布的范围为0.15～70μm的氧化亚铜。其中,氧化亚铜(B)也可含有极少量的(例如0.5质量%以下、优选0.1质量%以下)粒径分布在所述范围之外的粒子,剩余的量(例如99.5质量%以上、优选99.9质量%以上)为粒径分布在所述范围内的粒子。在粒径为该范围的情况下,涂膜内部的凝聚力不会变得过高,进一步也能防止涂膜粘度的升高,因此含有该水解性共聚物(A)以及

松香类和/或单羧酸化合物(C)的防污涂料组合物与底涂的环氧树脂类防腐蚀涂膜的附着性良好，并且能够减少所含的VOC量。另外，从提高防污涂膜的长期防污性以及附着性的角度考虑，相对于水解性共聚物(A)100质量份，氧化亚铜(B)的含量优选为10～800质量份，更优选为100～750质量份。

[0100] 另外，从保存时的长期稳定性的角度考虑，优选这些氧化亚铜(B)经过甘油、硬脂酸、月桂酸、蔗糖、卵磷脂、矿物油等的表面处理。

[0101] 氧化亚铜(B)的平均粒径具体可通过实施例中记载的[氧化亚铜的平均粒径测定方法]进行测定。另外，可在简易地用扫描电子显微镜以1000倍的倍率观察涂膜时确认是否存在4.5～50μm的粒径的氧化亚铜。

[0102] ＜松香类和/或单羧酸化合物(C)＞

[0103] 对于本发明的防污涂料组合物，从促进该防污剂从由该组合物形成的防污涂膜的溶出、特别是提高静置防污性的角度考虑，必须含有松香类和/或单羧酸化合物。此处，作为松香类，可例举脂松香、木松香、妥尔油松香等松香，氢化松香、歧化松香等松香衍生物等，作为单羧酸化合物，可例举脂肪族或脂环式单羧酸以及它们的单羧酸衍生物或它们的金属盐等，作为单羧酸化合物的具体示例，可例举三甲基异丁烯基环己烯羧酸、环烷酸、叔碳酸、硬脂酸、水杨酸以及它们的盐等。这些可以单独使用，或将两种以上组合使用。另外，本发明的防污涂料组合物中，水解性共聚物(A)的含有质量(WA)与松香类和/或单羧酸化合物的含有质量(WC)的含有质量之比(WA/WC)优选为99.9/0.1～30/70，更优选为97/3～35/65，进一步优选为95/5～40/60。

[0104] 本发明的防污涂料组合物的特征为组合了这种具有特定的结构单元的水解性共聚物(A)、具有特定的平均粒径的氧化亚铜(B)、松香类和/或单羧酸化合物(C)。藉此，例如若在环氧树脂类涂膜上涂装本发明的防污涂料组合物，则能够发挥长期优良的防污性和附着性。另外，能够延长(延缓)涂装间隔限制。进一步，不需要作为中间涂层的乙烯类粘合剂涂层，能够缩短涂装工序。另外，本发明的防污涂料组合物可实现低粘度化，能够降低挥发性有机化合物(VOC)的含量。另外，无空气涂装操作性也优良。

[0105] 本发明的防污涂料组合物也可含有选自无机铜化合物(D)、有机防污剂(E)、着色颜料(F)、填充颜料(G)、颜料分散剂(H)、增塑剂(I)、防流挂剂(J)、防沉降剂(K)、脱水剂(L)、溶剂(M)中的至少一种的添加剂。以下，对这些成分(D)～(M)进行详细说明。

[0106] ＜无机铜化合物(D)＞

[0107] 为进一步提高由防污涂料组合物形成的防污涂膜的防污性，本发明的防污涂料组合物除了平均粒径为4.5～50μm的氧化亚铜(B)以外，还可含有无机铜化合物(D)。作为无机铜化合物，例如可例举硫氰酸亚铜、铜镍合金等。无机铜化合物(D)可使用1种，或者2种以上组合使用。

[0108] 另外，从提高防污涂膜的长期防污性的角度考虑，本发明的防污涂料组合物中无机铜化合物(D)的含量相对于水解性共聚物(A)100质量份，优选为0～800质量份，更优选为0～600质量份。此外，相对于氧化亚铜(B)100质量份，优选为0～300质量份，更优选为0～250质量份。

[0109] 使用平均粒径低于4.5μm的氧化亚铜作为部分氧化亚铜来制备本发明的防污涂料组合物的情况下，如果平均粒径在4.5μm以上的氧化亚铜的使用量超过氧化亚铜整体(100

质量%)的30质量%,则与底涂的环氧树脂类防腐蚀涂膜的附着性更为良好,从该角度考虑更为优选。从保存时的长期稳定性的角度考虑,平均粒径低于4.5μm的氧化亚铜优选经过甘油或硬脂酸、月桂酸、蔗糖、卵磷脂、矿物油等的表面处理。

[0110] ＜有机防污剂(E)＞

[0111] 为进一步提高由防污涂料组合物形成的防污涂膜的防污性,特别是为提高针对植物性海洋生物的防污效果,本发明的防污涂料组合物还可含有有机防污剂(E)。有机防污剂(E)只要是赋予防污涂膜以防污性的有机化合物即可,则无特别限制。

[0112] 作为有机防污剂(E),例如可例举吡啶硫酮铜和吡啶硫酮锌等吡啶硫酮金属类、4,5-二氯-2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮、4-溴-2-(4-氯苯基)-5-(三氟甲基)-1H-吡咯-3-腈、吡啶三苯基硼、4-异丙基吡啶二苯基甲基硼、N,N-二甲基-N'-(3,4-二氯苯基)尿素、N-(2,4,6-三氯苯基)马来酰亚胺、2,4,5,6-四氯间苯二腈、2-甲硫基-4-叔丁基氨基-6-环丙基氨基-1,3,5-三嗪、双(二甲基二硫代氨基甲酰基)锌乙烯双(二硫代氨基甲酸酯)(日文:ビスジメチルジチオカルバモイルジンクエチレンビスジチオカーバメート)、氯甲基-正辛基二硫醚(日文:クロロメチル-n-オクチルジスルフィド)、N',N'-二甲基-N-苯基-(N-氟二氯甲硫基)磺酰胺、二硫化四烷基秋兰姆、二甲基二硫代氨基甲酸锌、乙烯双二硫代氨基甲酸锌、2,3-二氯-N-(2',6'-二乙基苯基)马来酰亚胺、2,3-二氯-N-(2'-乙基-6'-甲基苯基)马来酰亚胺等。另外,也可从美托咪啶以外的有机防污剂中选择有机防污剂(E)。有机防污剂(E)可使用1种,或者2种以上组合使用。

[0113] 另外,从提高由防污涂料组合物形成的防污涂膜的长期防污性、涂膜耐水性维持(机械特性维持)的角度考虑,本发明的防污涂料组合物中有机防污剂(E)的含量相对于水解性共聚物(A)100质量份,优选为0.1～500质量份,更优选为0.5～300质量份。另外,有机防污剂(E)的含量相对于防污涂料组合物(含溶剂)100质量%,通常为0.1～30质量%,更优选为0.1～20质量%左右。

[0114] ＜着色颜料(F)＞

[0115] 为了调节由防污涂料组合物形成的防污涂膜的色调、赋予任意的色调,本发明的防污涂料组合物可含有着色颜料(F)。

[0116] 作为着色颜料(F),可例举公知的有机类或无机类的各种着色颜料。作为有机类的着色颜料,可例举炭黑、萘酚红、酞菁蓝等。另外,作为无机类的着色颜料,可例举氧化铁红(日文:ベンガラ)、重晶石粉、钛白、黄色氧化铁等。着色颜料(F)可使用1种,或者2种以上组合使用。

[0117] 另外,本发明的防污涂料组合物在含有着色颜料(F)的同时,还可含有染料等除着色颜料(F)以外的着色剂,或者是含有染料等除着色颜料(F)以外的着色剂以替代着色颜料(F)。

[0118] 从提高由防污涂料组合物形成的防污涂膜的着色性、隐蔽性、暴露变色性(日文:暴露变色性)、防污性、涂膜耐水性(机械特性)的角度考虑,本发明的防污涂料组合物中着色颜料(F)的含量相对于水解性共聚物(A)100质量份,优选为0.01～100质量份,更优选为0.01～50质量份。

[0119] 另外,着色颜料(F)的含量相对于防污涂料组合物(含溶剂)100质量%,通常为0.1～30质量%,更优选为0.1～20质量%左右。

[0120] ＜填充颜料(G)＞

[0121] 填充颜料(G)能够提高由防污涂料组合物形成的防污涂膜的耐龟裂性等涂膜物性。

[0122] 作为填充颜料(G)，可例举例如滑石、二氧化硅、云母、黏土、钾长石、氧化锌、碳酸钙、高岭土、氧化铝白、白炭黑、氢氧化铝、碳酸镁、碳酸钡、硫酸钡等。其中，优选滑石、二氧化硅、云母、黏土、碳酸钙、高岭土、硫酸钡、钾长石、氧化锌。另外，碳酸钙和白炭黑也分别作为后述的防沉降剂(K)或消光剂来使用。填充颜料(G)可使用1种，或者2种以上组合使用。

[0123] 从提高由防污涂料组合物形成的防污涂膜的涂膜耐水性(机械特性)、防污性、涂膜水解性(消耗性)的角度考虑，本发明的防污涂料组合物中填充颜料(G)的含量相对于水解性共聚物(A)100质量份，优选为0.1～500质量份，更优选为10～300质量份。

[0124] 另外，填充颜料(G)的含量相对于防污涂料组合物(含溶剂)100质量％，通常为0.1～50质量％，更优选为0.1～40质量％左右。

[0125] ＜颜料分散剂(H)＞

[0126] 作为颜料分散剂(H)，可例举公知的有机类或无机类的各种颜料分散剂。作为颜料分散剂，可例举脂肪族胺或有机酸类(例如，“デュオミンTDO”(狮王株式会社(LION(株))制)、“Disperbyk101”(BYK公司(BYK(株))制)。颜料分散剂(H)可使用1种，或者2种以上组合使用。

[0127] 从提高防污涂料组合物的涂料粘度降低效果和防止防污涂膜分色的效果的角度考虑，本发明的防污涂料组合物中颜料分散剂(H)的含量相对于水解性共聚物(A)100质量份，优选为0.01～100质量份，更优选为0.01～50质量份。

[0128] 另外，颜料分散剂(H)的含量相对于防污涂料组合物(含溶剂)100质量％，通常为0.1～10质量％，更优选为0.1～5质量％左右。

[0129] ＜增塑剂(I)＞

[0130] 为了提高所得防污涂膜的耐龟裂性，本发明的防污涂料组合物优选含有增塑剂(I)。作为增塑剂(I)，可例举氯化石蜡、石油树脂类、酮树脂、TCP(磷酸三甲苯酯)、聚乙烯乙醚、邻苯二甲酸二烷基酯等。从提高由防污涂料组合物形成的防污涂膜的涂膜耐水性(机械特性)、涂膜水解性(消耗性)的角度考虑，增塑剂(I)优选为氯化石蜡、石油树脂类或酮树脂。另外，增塑剂(I)可1种单独使用，也可将2种以上组合使用。

[0131] 氯化石蜡可具有直链状或支链状的分子结构，在室温(例如23℃)条件下可为液体或固体(例如，粉末状)。

[0132] 另外，一分子氯化石蜡中碳数通常为8～30个，优选平均碳数为10～26个。含有这种氯化石蜡的防污涂料组合物能够形成龟裂(破裂)或剥离等少的防污涂膜。另外，上述平均碳数如果低于8，则防污涂膜的抑制龟裂产生的效果可能不足，另一方面，上述平均碳数如果超过30，则防污涂膜的水解性(更新性、清扫性(日文：研掃性))变小，结果可能导致防污性变差。

[0133] 另外，氯化石蜡的粘度(单位：泊，测定温度25℃)通常在1以上，优选在1.2以上，比重(25℃)通常为1.05～1.80，优选为1.10～1.70。

[0134] 以氯化石蜡为100质量％时，氯化石蜡的氯化率(氯含量)通常为35～70质量％，优选为35～65质量％。含有具有这种氯化率的氯化石蜡的防污涂料组合物能够形成龟裂(破

裂)或剥离等少的涂膜。作为这种氯化石蜡的具体示例,可例举“トヨパラックス150”和“トヨパラックスA-70”(均为东曹株式会社(東ソー(株))制)等。

[0135] 另外,作为石油树脂类,可例举C5类、C9类、苯乙烯类或二氯戊二烯类的石油树脂类以及它们的氢化物等。作为石油树脂类的具体示例,可例举“クイントン1500”和“クイントン1700”(均为日本瑞翁株式会社(日本ゼオン(株))制)等。

[0136] 从提高由防污涂料组合物形成的防污涂膜的涂膜水解性(消耗性)、防污性和涂膜耐水性(机械特性)的角度考虑,本发明的防污涂料组合物中增塑剂(I)的含量相对于水解性共聚物(A)100质量份,优选为0.1～300质量份,更优选为0.1～200质量份,进一步优选为0.1～150质量份。

[0137] 另外,增塑剂(I)的含量相对于防污涂料组合物(含溶剂)100质量%,通常为0.1～30质量%,更优选为0.1～20质量%左右。

[0138] ＜防流挂剂(J)＞

[0139] 从能够减少使用防污涂料组合物涂装基材时该涂料组合物发生的流挂的角度考虑,本发明的防污涂料组合物可含有防流挂剂(J)(也称作流挂防止剂)。

[0140] 作为防流挂剂(J),可例举酰胺蜡、氢化蓖麻油蜡、这些成分的混合物、合成微粉二氧化硅等。防流挂剂(J)可使用1种,或者2种以上组合使用。

[0141] 其中,防流挂剂(J)优选为酰胺蜡或合成微粉二氧化硅。若使用酰胺蜡或合成微粉二氧化硅作为防流挂剂(J),则在提高防污涂料组合物的贮藏稳定性和形成了防污涂膜后、在该防污涂膜上形成同种涂料组合物(防污涂料组合物)或不同涂料组合物构成的涂膜(面涂涂膜)时,能够防止该防污涂膜和面涂涂膜间密合性(层间密合性,重复涂布性)的降低。

[0142] 另外,作为防流挂剂(J)的市售品,可例举“ディスパロンA630-20X”(楠本化成株式会社(楠本化成(株))制)、“ASAT-250F”(伊藤制油株式会社(伊藤製油(株))制)。

[0143] 本发明的防污涂料组合物中,防流挂剂(J)的含量相对于水解性共聚物(A)100质量份优选为0.1～100质量份,更优选为0.1～50质量份。另外,防流挂剂(J)的含量相对于防污涂料组合物(含溶剂)100质量%,通常为0.1～20质量%,更优选为0.1～10质量%左右。防流挂剂(J)的含量如果设定在这种范围内,则在提高防污涂料组合物的贮藏稳定性和形成了防污涂膜后、在该防污涂膜上形成同种涂料组合物(防污涂料组合物)或不同涂料组合物构成的涂膜(面涂涂膜)时,能够防止该防污涂膜和面涂涂膜间密合性(层间密合性,重复涂布性)的降低。

[0144] ＜防沉降剂(K)＞

[0145] 从能够防止贮藏过程中的涂料组合物中产生沉淀物、能够提高搅拌性的角度考虑,本发明的防污涂料组合物也可含有防沉降剂(K)。

[0146] 作为防沉降剂(K),可例举Al、Ca或Zn的硬脂酸酯(日文:ステアート)、聚乙烯蜡、氧化聚乙烯类蜡等。防沉降剂(K)可使用1种,或者2种以上组合使用。

[0147] 其中,防沉降剂(K)优选为氧化聚乙烯类蜡。另外,作为氧化聚乙烯类蜡的市售品,可例举“ディスパロン4200-20X”(楠本化成株式会社制)。

[0148] 本发明的防污涂料组合物中,防沉降剂(K)的含量相对于水解性聚合物(A)100质量份优选为0.1～100质量份,更优选为0.1～50质量份。另外,防沉降剂(K)的含量相对于防污涂料组合物(含溶剂)100质量%,通常为0.1～20质量%,更优选为0.1～10质量%左右。

防沉降剂(K)的含量如果设定在这种范围内，则在提高防污涂料组合物的贮藏稳定性和形成了防污涂膜后、在该防污涂膜上形成同种涂料组合物(防污涂料组合物)或不同涂料组合物构成的涂膜(面涂涂膜)时，能够防止该防污涂膜和面涂涂膜间密合性(层间密合性，重复涂布性)的降低。

[0149] ＜脱水剂(L)＞

[0150] 本发明的防污涂料组合物因使用贮藏稳定性良好的水解性共聚物(A)而具有良好的贮藏稳定性，根据需要添加脱水剂(L)能获得更为优良的长期贮藏稳定性。作为脱水剂(L)，优选选自为无机类脱水剂的合成沸石、无水石膏或半水石膏，为有机类脱水剂的四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四丁氧基硅烷、四苯氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷以及三甲基乙氧基硅烷等烷氧基硅烷类、或作为其缩合物的聚烷氧基硅烷类、以及原甲酸甲酯和原甲酸乙酯等原甲酸烷基酯类中的至少1种以上的脱水剂。相对于水解性共聚物(A)100质量份，优选含有0.1～50质量份的这些脱水剂(L)。

[0151] ＜溶剂(M)＞

[0152] 为提高水解性共聚物(A)等的分散性和调整本发明的防污涂料组合物的粘度，该组合物根据需要可含有水或有机溶剂等溶剂(M)。另外，本发明的防污涂料组合物可含有制备水解性共聚物(A)时使用的溶剂作为溶剂(M)，也可含有将水解性共聚物(A)和根据需要使用的其它成分混合时另外添加的溶剂。

[0153] 作为有机溶剂，可例举二甲苯、甲苯、乙苯等芳香族类有机溶剂；甲乙酮、甲基异丁酮、环己酮等酮类；乙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇等脂肪族(碳数1～10、优选为2～5左右)的一元醇类；乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯类溶剂；等。溶剂(M)可使用1种，或者2种以上组合使用。

[0154] 本发明的防污涂料组合物中，溶剂(M)的含量相对于水解性聚合物(A)100质量份优选为100～500质量份，更优选为150～350质量份。在防污涂料组合物为100质量％的情况下，本发明的防污涂料组合物中的溶剂(M)的含量，通常为20～80质量％、多优选为30～70质量％，但优选以VOC含量低于400g/L的量进行使用。

[0155] ＜防污涂料组合物的制造方法＞

[0156] 本发明的防污涂料组合物可适当利用公知的方法进行制造。例如，可将水解性共聚物(A)、平均粒径为4.5～50μm的氧化亚铜(B)、进一步的松香类和/或单羧酸化合物(C)以及根据需要的(D)～(M)成分一次性或以任意顺序添加于搅拌容器，以公知的搅拌和混合方法进行混合，在溶剂中分散或溶解即可。作为平均粒径为4.5～50μm的氧化亚铜(B)，可准备平均粒径为4.5～50μm的氧化亚铜并与其它成分混合，或者准备平均粒径在4.5μm以上的氧化亚铜并另外准备平均粒径低于4.5μm的氧化亚铜、将它们以氧化亚铜整体的平均粒径为4.5～50μm的比例与其它成分混合。

[0157] 另外，如上所述在溶剂中使水解性共聚物(A)等分散或溶解后，优选添加酰胺蜡(例如ディスパロンA630-20X等)并使之分散(例如，10～20分钟左右)，制备防污涂料组合物。原因为在将所得防污涂料组合物涂布于基材时，能够减少流挂的发生。

[0158] 另外，也可在如上所述的水解性共聚物(A)的制备时使用溶剂(M)。

[0159] 作为搅拌和混合装置，可例举高速分散机、砂磨机、篮式磨机、球磨机、三辊机、罗斯混合机(日文：ロスミキサー)、行星式混合机、万能品川搅拌机等。

[0160] 由此获得的防污涂料组合物的挥发性有机化合物(VOC)的含量通常低于400g/L。

[0161] ＜防污涂膜以及防污基材＞

[0162] 本发明的防污涂膜由上述防污涂料组合物形成。即，本发明的防污涂膜由本发明的防污涂料组合物的固体成分形成。本发明的防污涂膜由本发明的防污涂料组合物形成、例如防污涂料组合物含有溶剂(M)的情况下，则能够通过使用例如自然干燥或加热器等干燥装置使涂布于基材上的本发明的防污涂料组合物固化(即，将所述溶剂(M)除去)的方式形成。

[0163] 本发明的防污基材由基材和上述防污涂膜层叠而成。

[0164] 此处，作为上述防污基材无特别限定，优选与海水或淡水接触的基材，具体可例举各种发电站(火力、核能)的给排水口、湾岸道路、海底隧道、港湾设备或运河或者水道等各种海洋或河川土木工事中使用的污泥扩散防止膜等水中结构物、船舶(特别是从船舶的吃水部到船底的部分)、渔业资材(绳索、渔网等渔具、浮子或浮标等)。

[0165] 这些防污基材中使用的基材材质、特别是在船舶的情况下，可例举钢、铝、木材、FRP等，在浮子和浮标的情况下可例举合成树脂制的物品，只要是在水中对防污性等存在要求的基材即可，其材质无特别限定。

[0166] 本发明的防污基材的优选方式为，基材表面上形成了环氧树脂类防腐蚀涂膜(含环氧树脂的涂膜)(P)后，涂装上述防污涂料组合物以形成防污涂膜(作为防污涂料组合物的固化膜的防污涂膜)(Q)。这种防污基材可发挥长期防污性、长期物性以及长期优良的附着性。另外，能够延长(延缓)制造时的涂装间隔限制。进一步，不需要作为中间涂层的乙烯类粘合剂涂层，能够缩短涂装工序。

[0167] 照此，防污基材优选具有基材/环氧树脂类涂膜(P)/防污涂膜(Q)的结构，更具体而言，也可具有基材/环氧树脂类防腐蚀涂膜(P1)/防污涂膜(Q)、基材/环氧树脂类防腐蚀涂膜(P1)/环氧树脂类粘合剂涂膜(P2)/防污涂膜(Q)、或基材/环氧树脂类粘合剂涂膜(P2)/防污涂膜(Q)的结构。另外，环氧树脂类防腐蚀涂膜(P1)、环氧树脂类粘合剂涂膜(P2)、防污涂膜(Q)也可分别层叠多层。另外，基材也可经底涂处理。环氧树脂类涂膜(P)优选直接层叠于基材。另外，防污涂膜(Q)优选直接层叠于环氧树脂类涂膜(P)。

[0168] 此处，对环氧树脂类涂膜(P)进行说明。

[0169] ＜环氧树脂类涂膜(P)＞

[0170] 环氧树脂类涂膜(P)可由环氧树脂类涂料组合物(p)获得。

[0171] 环氧树脂类涂料组合物(p)优选含有(p-1)双酚型环氧树脂和(p-3)胺类固化剂，也可进一步含有(p-2)乙烯类共聚物。

[0172] ＜双酚型环氧树脂(p-1)＞

[0173] 作为双酚型环氧树脂，环氧当量优选160～500，更优选180～500。这种环氧树脂通常为液态～固态。从涂料组合物的附着力以及涂装时的操作性这两方面考虑，本发明的涂料组合物中掺入的双酚型环氧树脂的环氧当量优选在上述范围内。

[0174] 另外，本发明中，环氧树脂中也包括双酚型的环氧树脂，因此涂装形成的膜强韧且具有柔软性，从而密合性优良。

[0175] 作为这种双酚型环氧树脂，具体可例举例如以双酚A型、双酚F型的环氧树脂为代表的环氧树脂，二聚酸改性、多硫化物改性的环氧树脂，这些双酚型环氧树脂的氢化物等。

[0176] 作为双酚A型的环氧树脂，可例举例如双酚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，作为双酚F型的环氧树脂，可例举例如双酚F二缩水甘油醚等双酚F型二缩水甘油醚。

[0177] 其中，优选双酚A型的环氧树脂。

[0178] 作为双酚A型的环氧树脂的市售品，常温下为液态的可例举“jER 828(商品名)”(三菱化学株式会社(三菱化学(株))制、环氧当量184～194、粘度12,000～15,000cPs/25℃)、“エポトートYDF-170(商品名)”(东都化成株式会社(東都化成(株))制、环氧当量160～180、粘度2,000～5,000cPs)、“フレップ60(商品名)”(东丽聚硫橡胶株式会社(東レチオコール(株))制、环氧当量约280、粘度约17,000cPs/25℃)等，常温下为半固体形状的可例举“jER 834-90X(商品名)”(三菱化学株式会社制、环氧当量230～270)、“エポトートYD134(商品名)”(东都化成株式会社制、环氧当量230～270)等，常温下为固体形状的可例举“jER 1001-75X(商品名)”(三菱化学株式会社制、环氧当量450～500)等。

[0179] 这些双酚型环氧树脂可使用1种，或者2种以上组合使用。

[0180] 本发明中，可与双酚型环氧树脂(p-1)共同使用除上述以外的环氧树脂，例如以不违背本发明的目的的程度的少量使用双酚型以外的环氧树脂，例如能够以相对双酚型环氧树脂(p-1)100质量份为60质量份以下的量使用。

[0181] 作为这种非双酚型的环氧树脂，可例举环状脂肪族类、非环状脂肪族类、环氧化油类等环氧树脂。

[0182] ＜乙烯类共聚物(p-2)＞

[0183] 作为乙烯类共聚物(p-2)，可例举例如氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、氯乙烯-丙酸乙烯酯共聚物、氯乙烯-乙烯基烷基醚共聚物，除此之外还可例举氯乙烯-丙烯腈共聚物、氯乙烯-马来酸二乙酯共聚物、氯乙烯-乙烯共聚物、氯乙烯-马来酸酐共聚物、氯乙烯-(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物(烷基：碳数1～5左右)、氯乙烯-苯乙烯共聚物、氯乙烯-偏氯乙烯共聚物、氯乙烯-硬脂酸乙烯酯共聚物、氯乙烯-马来酸(或马来酸酯)共聚物、氯乙烯-脂肪族乙烯共聚物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物等。

[0184] 进一步，可例举氯乙烯类共聚物中的氯乙烯以外的“其它单体”进行改性而得的聚氯乙烯的接枝改性物，或者在氯乙烯单体上接枝聚氯乙烯以外的“其它单体”而得的共聚物。

[0185] 作为上述“其它单体”，可例举用于形成上述氯乙烯类共聚物的单体，有(甲基)丙烯酸烷基酯(烷基：碳数1～5左右)、苯乙烯、丙烯腈、马来酸二乙酯、烯烃类(例如乙烯、丙烯)、马来酸酐、偏氯乙烯、硬脂酸、马来酸、马来酸酯、脂肪族乙烯酯等。

[0186] 这些乙烯类共聚物(p-2)中，氯乙烯-乙烯烷基醚共聚物和乙烯-乙酸乙烯酯共聚物与双酚型环氧树脂(p-1)的亲和性特别优良，面涂性和防腐蚀性优良，因此优选。

[0187] 特别是作为氯乙烯-乙烯烷基醚共聚物，优选使用氯乙烯与烷基碳数为1～10、较好是2～5的乙烯基烷基醚的共聚物，例如氯乙烯-乙烯基异丁醚共聚物、氯乙烯-乙烯基异丙醚共聚物、氯乙烯-乙烯基乙基醚共聚物等。

[0188] 这种乙烯类共聚物(p-2)的重均分子量(Mw)通常为10,000～100,000、优选为20,000～50,000、特别优选为22,000～40,000。该重均分子量如果在上述范围内，则与环氧树脂的亲和性具有提高的倾向。

[0189] 氯乙烯-乙烯基烷基醚共聚物中，作为氯乙烯-乙烯基异丁醚共聚物，可例举巴斯夫公司(BASF社)制的“ラロフレックスLR8829(商品名)”、“ラロフレックスMP25(商品名)”、“ラロフレックスMP35(商品名)”、“ラロフレックスMP45(商品名)”等。

[0190] 这些乙烯类共聚物可使用1种，或者2种以上组合使用。

[0191] 这些乙烯类共聚物(p-2)以相对于双酚型环氧树脂(p-1)100质量份通常为5～40质量份、优选为7～30质量份的量使用。如果乙烯类共聚物(p-2)以这种量包含在涂料组合物中，则具有与双酚型环氧树脂(p-1)的亲和性良好且防腐蚀性和面涂性均良好的倾向。另外，从涂膜的防腐蚀性能和面涂涂料的面涂性这两方面考虑，乙烯类共聚物(p-2)的掺入比例优选在上述范围内。

[0192] 本发明中，除了乙烯类共聚物(p-2)之外，在不违背本发明的目的的范围内也可含有除乙烯类共聚物(p-2)以外的“其它热塑性树脂”。照此在环氧树脂类涂料组合物中含有其它热塑性树脂的情况下，相对于双酚型环氧树脂(p-1)100质量份，该其它热塑性树脂的含量可以是使含乙烯类共聚物(p-2)的热塑性树脂成分的总量通常为5～40质量份、优选为7～30质量份、特别优选为10～30质量份的量。

[0193] 所述含有乙烯类共聚物(p-2)的热塑性树脂在该环氧树脂类涂料组合物(p)固化时作为内部应力的缓和剂起作用，提高基底或底涂层与该环氧涂料涂布固化而成的环氧层的附着性，另外，该热塑性树脂具有溶剂可溶性，被面涂涂料中的溶剂溶解，因此能够提高该环氧层对面涂涂料的的附着性、延长(延缓)该环氧涂料的涂装间隔限制，扩大可在该环氧层上涂布的各种面涂涂料的应用类型。

[0194] 作为除乙烯类共聚物(p-2)以外的热塑性树脂，具体可例举例如氯化橡胶、氯化聚乙烯、氯化聚丙烯等氯化聚烯烃；(甲基)丙烯酸甲酯类共聚物、(甲基)丙烯酸丙酯类共聚物、(甲基)丙烯酸丁酯类共聚物、(甲基)丙烯酸环己酯类共聚物等丙烯酸类树脂；苯乙烯类树脂；芳香族类石油树脂；脂肪族类石油树脂；尿素醛缩合类树脂；酮类树脂；香豆酮茚树脂；戊二烯类聚合物等。

[0195] 这些热塑性树脂可使用1种，或者2种以上组合使用。

[0196] ＜胺类固化剂(p-3)＞

[0197] 作为胺类固化剂(p-3)，通常使用脂肪族类、脂环族类、芳香族类、杂环类等胺类固化剂。掺有这种胺类固化剂(p-3)的环氧树脂类涂料组合物(p)能够在常温下固化，因此优选用于船舶外板的涂装等通常在常温环境下施工的用途。

[0198] 作为脂肪族类胺，可例举二亚乙基三胺、二亚丙基三胺、四亚乙基戊胺、三甲基六亚甲基二胺、四(2-氨基乙基氨基甲基)甲烷、1,3-双(2'-氨基乙基氨基)丙烷、三亚乙基-双(三亚甲基)六胺、双(3-氨基乙基)胺、双(氰基乙基)二亚乙基三胺、双六亚甲基三胺[$H_2N(CH_2)_6NH(CH_2)_6NH_2$]等。

[0199] 作为脂环族类胺，可例举1,4-环己二胺、4,4'-亚甲基双环己胺、4,4'-异亚丙基双环己胺、降冰片烷二胺(NBDA/2,5-以及2,6-双(氨基甲基)-双环[2,2,1]庚烷)、双(氨基甲基)环己烷、二氨基二环己基甲烷、异佛尔酮二胺(IPDA/3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己胺)、薄荷烯二胺等。

[0200] 作为芳香族类胺，可例举双(氨基烷基)苯、双(氨基烷基)萘、具有两个以上的与苯环结合的伯氨基的芳香族多胺化合物等。具体而言，可例举邻苯二甲胺、间苯二甲胺

(MXDA)、对苯二甲胺、苯二胺、亚萘基二胺、二氨基二苯基甲烷、二氨基二乙基苯甲烷、2,2-双(4-氨基苯基)丙烷、4,4'-二氨基二苯基醚、4,4'-二氨基二苯酮、4,4'-二氨基二苯基砜、2,2'-二甲基-4,4'-二氨基二苯基甲烷、2,4-二氨基联苯、2,3'-二甲基-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二甲氧基-4,4'-二氨基联苯、双(氨基甲基)萘、双(氨基乙基)萘和2,4,6-三(3-氨基甲基苯基甲基氨基甲基)苯酚等。

[0201] 作为杂环类胺,可例举N-甲基哌嗪、吗啉、1,4-双-(3-氨基丙基)-哌嗪、哌嗪-1,4-二氮杂环庚烷、1-(2'-氨基乙基哌嗪)、1-[2'-(2″-氨基乙基氨基)乙基]哌嗪、1,11-二氮杂环二十烷、1,15-二氮杂环二十八烷等。

[0202] 进一步,能够使用这些胺的聚酰胺及其改性物、加成环氧化合物而得的环氧加合物、曼尼希改性物、羧酸改性物等胺的改性物。

[0203] 其中,从防腐蚀性、附着性的角度考虑,优选聚酰胺及其改性物。

[0204] 这种胺类固化剂(p-3)的胺值通常为50～1,000、优选为80～500。固化剂的胺值如果在这种范围内,则具有干燥性与密合力的平衡得到提高的倾向。另外,这些固化剂通常为液态～固态。

[0205] 作为这种聚酰胺,具体可例举例如“ラッカマイドN-153(商品名)”(DIC株式会社(DIC(株))制、胺值80～120)、“ラッカマイドTD-966(商品名)”(DIC株式会社制、胺值150～190)、“サンマイド315(商品名)”(三和化学工业株式会社(三和化学工業(株))制、胺值280～340)等。

[0206] 作为聚酰胺的改性物,具体可例举例如在聚酰胺上加成环氧化合物而得的环氧加合物“PA-23(商品名)”(大竹明新化学株式会社(大竹明新化学(株))制、胺值80～150)、改性聚酰胺的曼尼希改性物“アデカハードナーEH-350(商品名)”(ADEKA株式会社((株)ADEKA)制、胺值320～380)等。

[0207] 这些聚酰胺及其改性物中,优选使用环氧化合物的加合物。

[0208] 另外,作为其它的胺的改性物,具体可例举改性脂环式多胺“アンカミン2074(商品名)”(空气产品日本株式会社(エアープロダクツジャパン(株))制、胺值325～355)、改性苯甲氨基醇“カードライト541LV(商品名)”(卡德莱公司(Cardolite Corp.社)制、胺值260～350)、“カードライトCM-5055(商品名)”(卡德莱公司制、胺值150～250)等、改性芳香族多胺“アデカハードナーEH101(商品名)”(ADEKA株式会社制、胺值400～500)等多种化合物。

[0209] 另外,也可使用所述胺化合物经酮改性而得的酮亚胺型的固化剂。

[0210] 具体而言,可例举酮亚胺型的改性脂环式多胺“アンカミンMCA(商品名)”(空气产品日本株式会社制、胺值250～350)等。

[0211] 这些胺类固化剂(p-3)可使用1种,或者2种以上组合使用。

[0212] 本发明中,较好是以相对于环氧树脂类涂料组合物(p)中的双酚型环氧树脂(p-1)、环氧成分与胺成分的当量比(环氧成分:胺成分)通常为1:0.25～1:0.9、优选为1:0.3～1:0.8的量使用胺类固化剂(p-3)。如果以这种量使用胺类固化剂(p-3),则具有得到干燥性、防腐蚀性、面涂性能优良的涂膜的倾向。换言之,本发明中,以相对于环氧树脂类涂料组合物(p)中的双酚型环氧树脂(p-1)100质量份通常为10～80质量份、优选为20～70质量份的量使用这些胺类固化剂(p-3)。

[0213] 本发明中,除了胺类固化剂(p-3)以外,也可在不违背本发明的目的的范围内含有

“其它环氧树脂用固化剂”。

[0214] 作为“其它环氧树脂用固化剂”，能使所述环氧树脂反应并固化则无特别限定，可例举上述胺类固化剂(p-3)以外的羧酸类、酸酐类、硅烷醇类的固化剂等。

[0215] (其它添加剂)

[0216] 环氧树脂类涂料组合物(p)中也可掺入该其它种类的增塑剂、填充颜料、着色颜料、防锈颜料、溶剂、固化促进剂、偶联剂、防流挂剂、防沉降剂等。

[0217] 含有成分(p-1)、(p-2)和(p-3)的环氧树脂类涂料组合物(p)(环氧树脂涂料)的情况下，可使用含有环氧树脂(p-1)和乙烯类共聚物(p-2)而成的主剂和含有胺类固化剂(p-3)而成的固化剂的2液型，或者使用含有环氧树脂(p-1)而成的主剂和含有乙烯类共聚物(p-2)及胺类固化剂(p-3)而成的固化剂的2液型。本发明较好是2液型。

[0218] 另外，含有成分(p-1)和(p-3)的组合物具体而言优选作为环氧树脂类防腐蚀涂料组合物(p1)使用，含有成分(p-1)、(p-2)和(p-3)的组合物优选作为环氧树脂类防腐蚀涂料组合物(p1)和环氧树脂类粘合剂涂料组合物(p2)使用。环氧树脂类防腐蚀涂料组合物(p1)和环氧树脂类粘合剂涂料组合物(p2)也可含有上述的其它添加剂。

[0219] 另外，本说明书中，将由环氧树脂类防腐蚀涂料组合物(p1)获得的涂膜记为环氧树脂类防腐蚀涂膜(P1)，将由环氧树脂类粘合剂涂料组合物(p2)获得的涂膜记为环氧树脂类粘合剂涂膜(P2)。

[0220] 防污基材的制造方法的特征为在基材表面使上述防污涂料组合物固化以形成防污涂膜。具体而言，本发明的防污基材可通过以下方式制造：使用例如空气喷涂、无空气喷涂、毛刷、辊等涂装工具将本发明的防污涂料组合物涂装于基材(目的物、被涂装物)，或含浸于基材，使用例如自然干燥(大致室温的温度)或加热器等干燥装置使涂布或含浸于基材的涂料组合物干燥、固化，在基材上形成防污涂膜。

[0221] 优选在基材的表面涂布底涂料后的底涂料处理基材的表面上或者直接在基材上涂布环氧树脂类涂料并使之固化而形成了环氧树脂类涂膜后，涂布一次或多次本发明的防污涂料组合物(防污涂料)，使涂布的防污涂料组合物固化而形成防污涂膜。

[0222] 如果在基材的表面形成环氧树脂类涂膜(P)和防污涂膜(Q)，则长期防止石蕊、藤壶、青海苔、海杠果(日文：セルプラ)、牡蛎、草苔虫等水生生物的附着的特性(防污性，特别是静置防污性)优良，特别是防污涂膜含有防污成分(例如铜或无机铜化合物(B、D成分)、有机防污剂(E成分))的情况下，能够在长期内缓慢释放防污成分。

[0223] 另外，特别是在基材为钢制的船舶(特别是其船底)、水中结构物等的情况下，通常在基材表面涂布并固化了用于防锈的环氧树脂类等底涂防腐蚀涂料的表面上或者直接在钢表面上多次涂布(厚涂，干燥膜厚为100～1000μm左右或100～600μm左右)防污涂料组合物，所得防污基材在涂膜附着性和防污性优良的同时，能够均衡地发挥适度的弯曲性以及优良的耐龟裂性。

[0224] 另外，也可在形成有本发明的防污涂膜或以往的防污涂膜的基材的表面，以修补为目的进一步形成本发明的防污涂膜。

[0225] 此外，1次涂装形成的防污涂膜的厚度虽无特别限定，但在基材为船舶和水中结构物的情况下，例如为30～250μm/次左右。

[0226] 照此，具有本发明的防污涂膜的船舶和水中结构物能长期防止水生生物的附着，

所以具有长期优良的附着性，能够长期维持船舶和水中结构物的功能。

[0227] [实施例]

[0228] 以下基于实施例对本发明进行更具体的说明，但是本发明不受限于这些实施例。另外，“实施例”的记载中，如无特别说明，则“%”表示“质量%”。

[0229] [制造例1]

[0230] 在安装有搅拌机、回流冷凝器、温度计、氮气导入管以及滴液漏斗的反应容器内加入53质量份二甲苯，在氮气气氛下用搅拌机搅拌二甲苯的同时，于常压下将反应容器内的二甲苯加热至85℃。将反应容器内的二甲苯的温度维持在85℃的同时，通过滴液漏斗用2小时将由TIPSMA(甲基丙烯酸三异丙基甲硅烷基酯)60质量份、MEMA(甲基丙烯酸2-甲氧基乙酯)20质量份以及MMA(甲基丙烯酸甲酯)10质量份、BA(丙烯酸丁酯)10质量份以及AMBN(2,2’-偶氮双(2-甲基丁腈))1质量份形成的单体混合物添加于反应容器内。

[0231] 接着，进一步在反应容器内添加过氧化辛酸叔丁酯0.5质量份，于常压下将反应容器内的液温保持在85℃的同时，使用搅拌机将反应容器内的液体持续搅拌两小时，之后将反应容器内的液温从85℃升至110℃并加热1小时，然后在反应容器内添加二甲苯14重量份，降低反应容器内的液温，在液温变为40℃时停止搅拌，配制了含有水解性共聚物的聚合物溶液(a1)。按照下述“特性评价”中记载的试验条件，测定了聚合物溶液(a1)的各种物性。其结果示于表1。

[0232] [制造例2～5]

[0233] 除了使用具有表1所示组成的单体混合物替代制造例1中所用的单体混合物以外，与制造例1同样地配制了含有水解性共聚物的聚合物溶液(a2)、(a3)、(b1)、(b2)，测定了各种物性。其结果示于表1。

[0234] [表1]

[0235] <表1>树脂制造例

[0236]

制造例		1	2	3	4	5
聚合物溶液编号		a1	a2	a3	b1	b2
溶剂	二甲苯	67	67	67	67	67
滴加成分	甲基丙烯酸三异丙基甲硅烷基酯	60	50	60		50
	丙烯酸三异丙基甲硅烷基酯				50	
	甲基丙烯酸2-甲氧基乙酯	20	30		30	
	丙烯酸2-甲氧基乙酯			20		
	甲基丙烯酸甲酯	10	10	10	10	40
	丙烯酸丁酯	10	10	10	10	10
	AMBN	1	1	1	1	1
	合计	168	168	168	168	168
追加成分	过氧化辛酸叔丁酯	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
物性评价	聚合物溶液中的固体成分(质量%)	59.8	60.1	60.5	60.4	60.5
	聚合物溶液的粘度 (mPa·s／25℃)	3,001	2,430	2,210	2,653	4,055
	重均分子量 (Mw)	36,870	34,980	35,940	34,900	34,850

[0237] [制造例6]脂松香铜盐的制造

[0238] 在具有温度计、回流冷凝器以及搅拌机的1,000ml烧瓶中添加中国脂松香(WW松香、酸值172)的二甲苯溶液(固体成分50％)400g、氧化亚铜200g以及甲醇100g以及玻璃珠(直径2.5～3.5mm)，在70～80℃下搅拌8小时后，以50℃的温度保持了2天。然后，将所得的混合溶液冷却至室温(25℃)并过滤后，通过减压浓缩将甲醇成分馏去。之后，向所得的浓缩液中添加二甲苯，藉此得到脂松香铜盐的二甲苯溶液(深蓝色透明溶液，固体成分约50％)。

所得的脂松香铜盐的二甲苯溶液的加热残留成分为50.8％。将该脂松香铜盐用于下述比较例3。

[0239] [制造例7]脂松香锌盐的制造

[0240] 在具有温度计、回流冷凝器以及搅拌机、滴加装置的1,000ml烧瓶中添加中国脂松香(WW松香、酸值172)300g、氧化锌50g以及二甲苯150g，在氮气流下于70～80℃下搅拌4小时，确认溶液变为透明。在之后为了除去水而与二甲苯进行共沸脱水，然后以50℃的温度保温2天。然后，将所得的混合溶液冷却至室温(25℃)并过滤后，添加二甲苯，藉此得到脂松香锌盐的二甲苯溶液(黄色透明溶液，固体成分约50％)。所得的脂松香锌盐的二甲苯溶液的加热残留成分为50.5％。

[0241] 将该脂松香锌盐用于下述比较例4。

[0242] [实施例1]

[0243] 本发明的防污涂料组合物可使用与公知的常用防污涂料同样的装置、方法等进行配制。例如，预先配制水解性共聚物(A)后，可通过将该树脂(反应液)、氧化亚铜(B)及(C)、之后的(M)成分以及进一步的比较例3和4中的上述松香铜盐和锌盐一次性或者按顺序添加于溶剂中，进行搅拌、混合来制造即可。

[0244] 具体而言，在实施例1中，在塑料容器(容量:500ml)中添加二甲苯10.2质量份、共聚物溶液(a1)21.8质量份、成分(C)松香4.4质量份，使用油漆搅拌器进行混合，直至各成分均匀分散或溶解。之后，进一步在塑料容器中添加50质量份的成分(B)氧化亚铜Purple Copp、其它添加剂(1.8质量份的滑石FC-1、3.8质量份的氧化锌(锌华3号)、3质量份的氧化铁红No.404、2质量份的钛白R-5N、1质量份的吡啶硫酮铜以及0.5质量份的ディスパロン4200-20、0.5质量份的硅酸乙酯28)，使用油漆搅拌器搅拌一小时使这些成分分散。

[0245] 分散后，进一步添加1.0质量份的ディスパロンA630-20X，使用油漆搅拌器搅拌20分钟后，用过滤网(筛孔径:80目)对混合物进行过滤，除去残渣后到了滤液(涂料组合物A1)。

[0246] [实施例2～12和比较例1～5，参考例6]

[0247] 除了如表2～3所示对实施例1中使用的溶剂、聚合物溶液、B、C成分及其它添加剂进行变更之外，与实施例1同样地配制了涂料组合物。

[0248] 如表2和3所示，在实施例1至12、比较例1至5、参考例6中按上述方法配制涂料组合物，将使用所得的涂料组合物按下述“特性评价”中记载的试验条件获得的结果示于表4-1～4-9、5-1～5-6。

[0249] 另外，表4-1～4-9、5-1～5-6所示的涂料组合物A1～A12以及涂料组合物B1～B6分别表示实施例1～12以及比较例1～5、参考例6所得的涂料组合物。

[0250] 另外，将各种原材料的制造商示于表6。

[0251] [表2]

[0252]

<表2>

	涂料组合物编号	实施例 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
		A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A11	A12
聚合物溶液	a1	21.8											
	a2		21.8	21.8	21.8	21.8	24.3	21.8	21.8		21.8	21.8	21.8
	a3									21.8			
	b1												
	b2												
成分B	三甲基异丁烯基环己烯羧酸(50%二甲苯溶液)							8.8			4.4		
	叔碳酸								4.4				
	松香	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	2.9			4.4	2.2	4.4	4.4
成分C	LoLoTint 97		50										
	Purple Copp	50		50			50	50	50	50	50	35	25
	Red Copp 97N Premium				50								
	NC-803					50							
	NC-301											15	25
其他添加剂	吡啶硫酮铜	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	锌华3号	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	4.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8
	氧化铁红No. 404	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	钛白R-5N	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	ディスパロン4200-20	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	滑石FC-1	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
	硅酸乙酯28	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	二甲苯	10.2	10.2	10.2	10.2	10.2	9	5.8	10.2	10.2	8	10.2	10.2
	ディスパロンA630-20X	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
合计		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
VOC(g/L理论值)		387	387	387	387	387	385	387	387	387	387	387	387

[0253] [表3]

[0254] <表3>

[0255]

		比较例					参考例
		1	2	3	4	5	6
涂料组合物编号		B1	B2	B3	B4	B5	B6
聚合物溶液	a1						
	a2			21.8	21.8		21.8
	a3						
	b1	21.8				21.8	
	b2		21.8				
成分B	三甲基异丁烯基环己烯羧酸(50%二甲苯溶液)						
	叔碳酸						
	松香	4.4	4.4			4.4	4.4
	松香铜盐(固体成分50%)			8.8			
	松香锌盐(固体成分50%)				8.8		
成分C	LoLoTint 97						
	Purple Copp	50	50	50	50		
	Red Copp 97N Premium						
	NC-803						
	NC-301					50	50
其他添加剂	锌华3号	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8
	氧化铁红No. 404	3	3	3	3	3	3
	钛白R-5N	2	2	2	2	2	2
	ディスパロン4200-20	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	滑石FC-1	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
	吡啶硫酮铜	1	1	1	1	1	1
	硅酸乙酯 28	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	二甲苯	10.2	10.2	5.8	5.8	10.2	10.2
	ディスパロンA630-20X	1	1	1	1	1	1
合计		100	100	100	100	100	100
VOC(g/L 理论值)		387	387	387	387	387	387

[0256] [表4A]<表4-1:涂料粘度数据>

[0257]

实施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
涂料组合物编号	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A11	A12
涂料粘度(dPa·s／23℃)	20	19	20	21	22	23	18	18	20	19	21	23
无空气涂装操作性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

[0258] [表4B]

[0259] <表4-2:附着性数据>

[0260] 1)环氧涂料-1对涂膜的附着性

[0261]

	实施例		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	涂料组合物编号		A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A11	A12
	浸渍时长	涂装间隔												
室外暴露后的促进劣化附着性试验	1个月	1天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		3天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		5天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		7天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	3个月	1天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		3天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		5天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		7天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	6个月	1天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		3天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		5天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		7天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	9个月	1天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		3天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		5天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		7天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	12个月	1天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		3天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		5天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		7天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

[0262] <表4-3:附着性数据>

[0263] 2)环氧涂料-2对涂膜的附着性

[0264]

	实施例		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	涂料组合物编号		A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A11	A12
	浸渍时长	涂装间隔												
室外暴露后的促进劣化附着性试验	1个月	1天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		3天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		5天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		7天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	3个月	1天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		3天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		5天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		7天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	6个月	1天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		3天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		5天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		7天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	9个月	1天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		3天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		5天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		7天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	12个月	1天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		3天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		5天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		7天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

[0265] [表4C]

[0266] <表4-4:附着性数据>

[0267] 3)环氧涂料-3对涂膜的附着性

[0268]

	实施例		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	涂料组合物编号		A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A11	A12
	浸渍时长	涂装间隔												
室外暴露后的促进劣化附着性试验	1个月	1天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		3天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		5天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		7天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	3个月	1天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		3天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		5天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		7天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	6个月	1天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		3天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		5天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		7天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	9个月	1天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		3天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		5天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		7天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	12个月	1天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		3天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		5天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		7天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

[0269] <表4-5:附着性数据>

[0270] 4)环氧涂料-4对涂膜的附着性

[0271]

	实施例		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	涂料组合物编号		A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A11	A12
	浸渍时长	涂装间隔												
室外暴露后的促进劣化附着性试验	1个月	1天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		3天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		5天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		7天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	3个月	1天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		3天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		5天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		7天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	6个月	1天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		3天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		5天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		7天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	9个月	1天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		3天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		5天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		7天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	12个月	1天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		3天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		5天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		7天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

[0272] [表4D]

[0273] <表4-6:附着性数据>

[0274] 5)环氧涂料-5对涂膜的附着性

[0275]

	实施例		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	涂料组合物编号		A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A11	A12
	浸渍时长	涂装间隔												
室外暴露后的促进劣化附着性试验	1个月	1天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		3天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		5天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		7天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	3个月	1天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		3天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		5天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		7天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	6个月	1天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		3天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		5天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		7天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	9个月	1天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		3天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		5天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		7天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	12个月	1天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		3天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		5天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		7天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

[0276] <表4-7:附着性数据>

[0277] 6)环氧涂料-6对涂膜的附着性

[0278]

	实施例		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	涂料组合物编号		A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A11	A12
	浸渍时长	涂装间隔												
室外暴露后的促进劣化附着性试验	1个月	1天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		3天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		5天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		7天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	3个月	1天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		3天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		5天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		7天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	6个月	1天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		3天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		5天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		7天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	9个月	1天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		3天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		5天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		7天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	12个月	1天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		3天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		5天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		7天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

[0279] [表4E]

[0280] <表4-8:附着性数据>

[0281] 7)环氧涂料-7对涂膜的附着性

[0282]

	实施例		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	涂料组合物编号		A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A11	A12
	浸渍时长	涂装间隔												
	1个月	1天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		3天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		5天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		7天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	3个月	1天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		3天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		5天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		7天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	6个月	1天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		3天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		5天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		7天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	9个月	1天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		3天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		5天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		7天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	12个月	1天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		3天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		5天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		7天	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

[0283] [表4F]

[0284] <表4-9:静置防污性数据>

[0285]

静置防污性试验	实施例		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	涂料组合物编号		A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A11	A12
	浸渍时长	1个月	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		3个月	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		6个月	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		9个月	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		12个月	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

[0286] [表5-1]

[0287] <表5-1:涂料粘度数据>

[0288]

	比较例					参考例
	1	2	3	4	5	6
涂料组合物编号	B1	B2	B3	B4	B5	B6
涂料粘度 (dPa·s／23℃)	19	22	26	26	28	28
无空气涂装操作性	A	A	B	B	B	B

[0289] [表5-2]

[0290] <表5-2:附着性数据>

[0291] 1)环氧涂料-1对涂膜的附着性

[0292]

			比较例					参考例
			1	2	3	4	5	6
	涂料组合物编号		B1	B2	B3	B4	B5	B6
	浸渍时长	涂装间隔						
室外暴露后的促进劣化附着性试验	1个月	1天	0	0	0	0	0	0
		3天	0	0	1	0	0	0
		5天	0	0	1	1	0	0
		7天	0	1	1	1	1	1
	3个月	1天	0	0	0	0	0	0
		3天	1	0	1	0	1	0
		5天	1	0	1	1	2	0
		7天	2	1	1	1	2	2
	6个月	1天	1	0	1	1	1	0
		3天	2	0	1	1	2	0
		5天	2	1	1	1	2	0
		7天	2	1	1	1	3	2
	9个月	1天	2	1	1	1	2	0
		3天	2	1	2	1	2	0
		5天	2	2	2	2	3	1
		7天	2	2	2	2	3	2
	12个月	1天	3	1	1	1	3	0
		3天	3	2	2	1	3	0
		5天	3	2	2	2	3	2
		7天	3	2	2	2	3	3

[0293] [表5-3]

[0294] <表5-3:附着性数据>

[0295] 2)环氧涂料-2对涂膜的附着性

[0296]

			比较例					参考例
			1	2	3	4	5	6
	涂料组合物编号		B1	B2	B3	B4	B5	B6
	浸渍时长	涂装间隔						
室外暴露后的促进劣化附着性试验	1个月	1天	0	0	0	0	0	0
		3天	0	0	1	0	0	0
		5天	0	0	1	1	0	0
		7天	0	1	1	1	1	1
	3个月	1天	0	0	0	0	0	0
		3天	1	0	1	0	1	0
		5天	1	0	1	1	2	0
		7天	2	1	1	1	2	2
	6个月	1天	1	0	1	1	1	0
		3天	2	0	1	1	2	0
		5天	2	1	1	1	2	0
		7天	2	1	1	1	3	2
	9个月	1天	2	1	1	1	2	0
		3天	2	1	2	1	2	0
		5天	2	2	2	2	3	1
		7天	2	2	2	2	3	3
	12个月	1天	3	1	1	1	3	0
		3天	3	2	2	1	3	0
		5天	3	2	2	2	3	2
		7天	3	2	2	2	3	3

[0297] [表5-4]

[0298] <表5-4:附着性数据>

[0299] 3)环氧涂料-3对涂膜的附着性

[0300]

			比较例					参考例
			1	2	3	4	5	6
	涂料组合物编号		B1	B2	B3	B4	B5	B6
	浸渍时长	涂装间隔						
室外暴露后的促进劣化附着性试验	1个月	1天	0	0	0	0	0	0
		3天	0	0	1	0	0	0
		5天	0	0	1	1	0	0
		7天	0	1	1	1	1	1
	3个月	1天	0	0	0	0	0	0
		3天	1	0	1	0	1	0
		5天	1	0	1	1	2	0
		7天	2	1	1	1	2	2
	6个月	1天	1	0	1	1	1	0
		3天	2	0	1	1	2	0
		5天	2	1	1	1	2	0
		7天	2	1	1	1	3	2
	9个月	1天	2	1	1	1	2	0
		3天	2	1	2	1	2	0
		5天	2	2	2	2	3	1
		7天	2	2	2	2	3	3
	12个月	1天	3	1	1	1	3	0
		3天	3	2	2	1	3	0
		5天	3	2	2	2	3	2
		7天	3	2	2	2	3	3

[0301] [表5-5]

[0302] <表5-5:附着性数据>

[0303] 4)环氧涂料-4对涂膜的附着性

[0304]

			比较例					参考例
			1	2	3	4	5	6
	涂料组合物编号		B1	B2	B3	B4	B5	B6
	浸渍时长	涂装间隔						
室外暴露后的促进劣化附着性试验	1个月	1天	0	0	0	0	0	0
		3天	0	0	1	0	0	0
		5天	0	0	1	1	0	0
		7天	0	1	1	1	1	1
	3个月	1天	0	0	0	0	0	0
		3天	1	0	1	0	1	0
		5天	1	0	1	1	2	0
		7天	2	1	1	1	2	2
	6个月	1天	1	0	1	1	1	0
		3天	2	0	1	1	2	0
		5天	2	1	1	1	2	0
		7天	2	1	1	1	3	2
	9个月	1天	2	1	1	1	2	0
		3天	2	1	2	1	2	0
		5天	2	2	2	2	3	1
		7天	2	2	2	2	3	3
	12个月	1天	3	1	1	1	3	0
		3天	3	2	2	1	3	0
		5天	3	2	2	2	3	2
		7天	3	2	2	2	3	3

[0305] [表5-6]

[0306] <表5-6:静置防污性数据>

[0307]

			比较例					参考例
			1	2	3	4	5	6
静置防污性试验	浸渍时长	1个月	0	0.5	0	0	0	0
		3个月	0	1	0	0	0	0
		6个月	0	1	0	0	0	0
		9个月	0	2	0	0	0	0
		12个月	0	3	0	0	0	0

[0308] [表6]

[0309] <表6>

[0310]

品名	制造商	性状等	固体成分(质量%)
LoLoTint 97	美国凯米特公司(AMERICAN CHEMET Co.)	氧化亚铜 (A)(平均粒径 17.7 μm)	100
Purple Copp	美国凯米特公司	氧化亚铜 (B)(平均粒径 11.6 μm)	100
Red Copp 97N Premium	美国凯米特公司	氧化亚铜 (C)(平均粒径 4.8 μm)	100
NC−803	日进Chemco株式会社(日進ケムコ)	氧化亚铜 (D)(平均粒径 9.9 μm)	100
NC−301	日进Chemco株式会社	氧化亚铜 (E)(平均粒径 3.2 μm)	100
滑石FC−1	株式会社福冈滑石工业所(福岡タルク)	填充颜料	100
锌华3号(氧化锌)	九州白水化学株式会社(九州白水化学)	填充颜料	100
氧化铁红No. 404	森下氧化铁红工业株式会社(森下弁柄工業)	无机着色颜料	100
カッパーオマジン(吡啶硫酮铜)	Arch chemical公司(アーチケミカル)	有机防污剂	100
松香	中国产	溶出助剂	100
硅酸乙酯28	COLCOAT株式会社(コルコート)	脱水剂	97
ディスパロンA630−20X	楠本化成株式会社	防流挂剂	20
ディスパロン4200−20	楠本化成株式会社	防沉降剂	20
钛白R−5N	堺化学工业株式会社(堺化学工業)	着色颜料	100
叔碳酸	解决方案荷兰公司(リゾルーションネーデルランド社)	溶出助剂	100

[0311] [氧化亚铜的平均粒径测定方法]

[0312] 利用激光衍射散射法通过SALD-2200(株式会社岛津制作所((株)島津製作所)制)测定了上述各氧化亚铜(A)～(E)的平均粒径。

[0313] 分析方法如下所述。

[0314] (1)在SALD-2200的试料分散机中添加数滴HMPNa(六偏磷酸钠)0.2wt％溶液和中性洗剂,运行超声波,泵速度的刻度调至7,进行了循环。

[0315] (2)取约100mg的氧化亚铜至研钵,添加数滴中性洗剂,进行轻微的分散以消除颜料的2次凝集。

[0316] (3)向研钵中分散的试料以不起泡的条件添加水,流入试料分散机。

[0317] (4)在分散机内进行10分钟的循环和分散后,实施了粒度分布测定。

[0318] (5)粒度分布计算时的折射率使用“2.70-0.20i”,将粒度分布中的中值粒径作为平均粒径。

[0319] 另外,上述氧化亚铜(A)～(E)的粒径(μm)、相对粒子量(％)、和粒度分布的关系分别示于图1～图5。

[0320] ＜特性评价＞

[0321] (1)水解性共聚物溶液中加热残留成分的含有率

[0322] 在恒温槽内以1个大气压、108℃的条件将(共)聚合物溶液1.5g(X_1(g))保持3小时,除去挥发成分而得到加热残留成分(不挥发成分)。接着,测定剩余的加热残留成分(不挥发成分)的量(X_2(g)),基于下式算出水解性共聚物溶液中所含的加热残留成分的含有率(％)。

[0323] 加热残留成分的含有率(％)＝$X_2/X_1\times100$

[0324] (2)水解性共聚物的平均分子量

[0325] 以下述条件使用GPC(凝胶渗透色谱)测定了水解性共聚物的重均分子量(Mw)。

[0326] (GPC条件)

[0327] 装置:“HLC-8120GPC”(东曹株式会社制)

[0328] 柱:“SuperH2000+H4000”(东曹株式会社制,6mm(内径)、各15cm(长度))

[0329] 洗脱液:四氢呋喃(THF)

[0330] 流速:0.500ml/分钟

[0331] 检测器:RI

[0332] 柱恒温槽温度:40℃

[0333] 标准物质:聚苯乙烯

[0334] 试样制备方法:在各制造例中配制的水解性共聚物溶液中添加少量的氯化钙进行脱水后,将由滤膜器过滤而得的过滤物作为GPC测定试样。

[0335] (3)水解性共聚物溶液的粘度

[0336] 使用E型粘度计(东机产业株式会社(東機産業(株))制)测定了液温25℃的水解性共聚物溶液的粘度(单位:mPa·s)。

[0337] (4)防污涂料组合物的涂料粘度

[0338] 使用B型粘度计(制造商:东京计器株式会社((株)東京計器),制品名:B型粘度计,型号:BM,检测器转速60rpm)测定了如上制备的1天后的各涂料组合物的23℃时的粘度(初期粘度(dPa·s))。

[0339] (5)无空气涂装操作性

[0340] 通过无空气涂装确认如上制备的1天后的各涂料组合物的操作性(雾化性),操作性良好则评价为“A”,不良则评价为“B”。

[0341] (6)涂膜促进劣化试验(附着性的评价)

[0342] 在喷砂板(150mm×70mm×1.6mm)上以干燥膜厚达到150μm的条件涂布环氧涂料1～7(表7记载、所用原材料详细记载于表8),形成固化涂膜(150μm)之后立即在室外朝南以与地面成45°的角度(即,设置试验板,以使涂膜表面与地表面成45°倾斜且朝向南方)进行了暴露。

[0343] 然后,使用涂布机以干燥膜厚达到100μm的条件在以上述条件分别在室外暴露了1、3、5、7天的试验板上(由环氧涂料形成的固化涂膜表面)涂布上述各防污涂料组合物,在23℃下干燥7天以形成防污涂膜,制作了具有防污涂膜的试验板。

[0344] [表7]

[0345] <表7>

[0346]

		环氧涂料						
		1	2	3	4	5	6	7
主剂	jER 834－90X	18.9			18.9	17		
	jER 1001－75X		31	31		7	11	11
	jER 828						13	13
	ラロフレックスMP－25	3	3		2	3	3	3
	エバフレックスEV40W			3				
	TCP	3				3	3	3
	ダイアナールBR－106				1			
	Hirenol PL－1000S				3			
	滑石 NKK	30	30	30	30			
	月光BB	2	2	2	2	2	2	2
	アルペースト1900XS	7						
	云母粉 100目		7	7	7			
	ディスパロン6650	1.5	1.5	1.5	1.5	1	0.5	0.5
	バリコ300W					10	15	15
	Unisper PG－K10					31.5	30	30
	二甲苯	15.6	11.5	11.5	15.6	8	4	4
	MIBK(甲基异丁酮)	2	2	2	2	2	3	3
	甲氧基丙醇	2	2	2	2	2	2	2
	KBM403					0.5	0.5	0.5
	小计	85	90	90	85	87	87	87
固化剂	ラッカマイドTD－966	10.5	7.7	7.7	2.1	10	10	9
	アンカミン2074				2.1			
	カードライトCM－5055							1
	TAP	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	二甲苯	4.2	2	2	10.5	2.7	2.7	2.7
	小计	15	10	10	15	13	13	13
合计		100	100	100	100	100	100	100
涂料不挥发成分(质量%)		68	72	72	67	78	82	82
涂料混合质量比 主剂：固化剂		85:15	90:10	90:10	85:15	87:13	87:13	87:13

[0347] [表8]

[0348] 〈表8〉

[0349]

品名	制造商	性状等	固体成分(质量%)
jER 834－90X	三菱化学株式会社	双酚A型环氧树脂	90
jER 1001－75X	三菱化学株式会社	双酚A型环氧树脂	75
jER 828	三菱化学株式会社	双酚A型环氧树脂	100
ラロフレックスMP－25	巴斯夫公司	氯乙烯/乙烯基异丁醚共聚物	100
エバフレックスEV40W	三井杜邦聚合化学公司(三井デュポンポリケミカル)	乙烯/乙酸乙烯酯共聚物	100
TCP	协和发酵工业株式会社(協和発酵)	磷酸三甲苯酯	100
ダイアナールBR－106	三菱丽阳株式会社(三菱レイヨン)	丙烯酸树脂	100
Hirenol PL－1000S	Kolon工业公司(Kolon Industries, Inc.)	石油树脂	100
滑石NKK	富士滑石株式会社(富士タルク)	填充颜料：滑石	100
バリコ300W	白水技术株式会社(ハクスイテック)	填充颜料：硫酸钡	100
Unisper PG－K10	Sibelco 马来西亚公司(Sibelco Malaysia)	填充颜料：钾长石	100
月光BB	户田工业株式会社(户田工業)	着色颜料：氧化铁红	100
アルペースト1900XS	东洋铝株式会社(東洋アルミ)	防锈颜料	75
云母粉 100目	株式会社福冈滑石工业所	防锈颜料	100
ディスパロン6650	楠本化成株式会社	触变剂	100
KBM403	信越化学工业株式会社(信越化学工業)	偶联剂	100
ラッカマイドTD－966	DIC	固化剂：聚酰胺胺	60
アンカミン2074	空气产品日本株式会社	固化剂：改性脂环式多胺	100
カードライトCM－5055	卡德莱公司	固化剂：苯甲氨基醇	70
TAP	化药阿克苏公司(化薬アクゾ)	固化促进剂	100

[0350] 在40℃的人工海水中浸渍所得的具有防污涂膜的试验板，按照下述评价基准，从浸渍开始每个月对附着性进行了调查。

[0351] [附着性评价]

[0352] 用NT切刀(日文:NTカッター)在具有防污涂膜的试验板的防污涂膜面以4mm的间隔制作了9个纵横各有四条切口的方格，在制作有该方格的涂膜表面压接Cellotape(セロテープ)(注册商标)后，迅速剥离，观察了方格。接着，算出了以9个方格的面积为100％时的剥离操作后的方格中环氧涂膜与防污涂膜的层间发生了剥离的涂膜的面积(剥离面积)的比率(％)，基于下述评价标准对附着性进行了评价。

[0353] [附着性的评价基准]

[0354] 0:涂膜的层间剥离面积低于5％

[0355] 1:涂膜的层间剥离面积在5％以上且低于25％。

[0356] 2:涂膜的层间剥离面积在25％以上且低于50％。

[0357] 3:涂膜的层间剥离面积在50％以上。

[0358] (7)静置防污性试验

[0359] 使用涂布机在喷砂板(300mm×100mm×3.2mm)上以干燥膜厚达到150μm的条件涂布环氧类涂料(环氧AC涂料、商品名“バンノー500”、中国涂料株式会社(中国塗料(株))制)，使其固化形成固化涂膜(150μm)，然后使用涂布机在该固化涂膜上以干燥膜厚达到100μm的条件涂布环氧涂料1(表7记载)，固化形成固化涂膜(100μm)，制作了试验板。

[0360] 然后，使用涂布机在试验板上(由环氧涂料形成的固化涂膜表面)上以干燥膜厚达到150μm的条件涂布上述各防污涂料组合物，在23℃下干燥1天形成防污涂膜(150μm)，进一步在该防污涂膜表面以干燥膜厚达到150μm的条件涂布前述涂料组合物，在23℃下干燥7天形成防污涂膜，制作了具有防污涂膜的试验板。

[0361] 在广岛县仓桥岛对所得的具有防污涂膜的试验板进行静置浸渍，从浸渍开始每一个月，以试验板的防污涂膜的总面积为100％，测定附着有水生生物的防污涂膜面积(附着面积)的比率(％)，按照下述评价基准对静置防污性进行了评价。

[0362] [评价基准]

[0363] 0:附着面积为0％。

[0364] 0.5:附着面积超过0且低于10％。

[0365] 1:附着面积在10％以上且低于20％。

[0366] 2:附着面积在20％以上且低于30％。

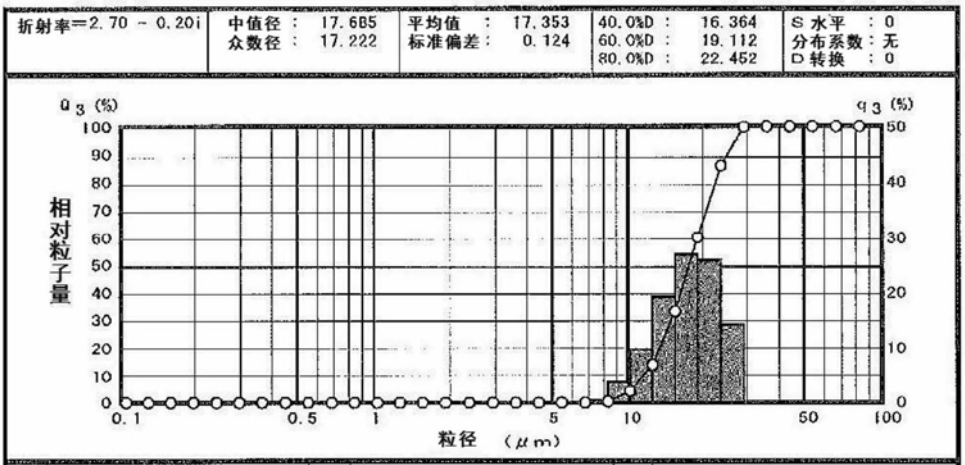
[0367] 3:附着面积在30％以上且低于40％。

[0368] 4:附着面积在40％以上且低于50％。

[0369] 5:附着面积为50～100％。

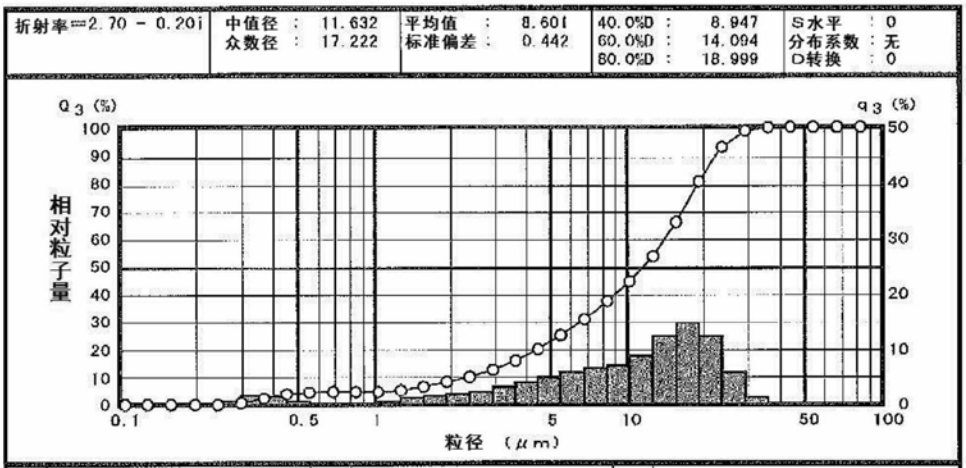
[0370] 产业上利用的可能性

[0371] 本发明的防污涂料组合物可应用于各种发电站(火力、核能)的给排水口、湾岸道路、海底隧道、港湾设备或运河或者水道等各种海洋或河川土木工事中使用的污泥扩散防止膜等水中结构物、船舶(特别是从船舶的吃水部到船底的部分)、渔业资材(绳索、浮子或浮标等)等。



	粒径 x(μm)	积分值 Q3(%)	微分值 q3(%)		粒径 x(μm)	积分值 Q3(%)	微分值 q3(%)		粒径 x(μm)	积分值 Q3(%)	微分值 q3(%)
1	1000.000	100.000	0.000	18	26.988	99.957	14.095	35	0.840	0.000	0.000
2	811.975	100.000	0.000	19	23.538	85.862	25.863	36	0.682	0.000	0.000
3	659.303	100.000	0.000	20	19.112	59.999	26.838	37	0.554	0.000	0.000
4	535.337	100.000	0.000	21	15.519	33.161	19.289	38	0.450	0.000	0.000
5	434.680	100.000	0.000	22	12.601	13.872	9.812	39	0.365	0.000	0.000
6	352.949	100.000	0.000	23	10.231	4.260	3.846	40	0.297	0.000	0.000
7	286.586	100.000	0.000	24	8.308	0.415	0.415	41	0.241	0.000	0.000
8	232.700	100.000	0.000	25	6.746	0.000	0.000	42	0.196	0.000	0.000
9	188.947	100.000	0.000	26	5.477	0.000	0.000	43	0.159	0.000	0.000
10	153.420	100.000	0.000	27	4.447	0.000	0.000	44	0.129	0.000	0.000
11	124.573	100.000	0.000	28	3.611	0.000	0.000	45	0.105	0.000	0.000
12	101.150	100.000	0.000	29	2.932	0.000	0.000	46	0.085	0.000	0.000
13	82.131	100.000	0.000	30	2.381	0.000	0.000	47	0.069	0.000	0.000
14	66.689	100.000	0.000	31	1.933	0.000	0.000	48	0.056	0.000	0.000
15	54.149	100.000	0.000	32	1.570	0.000	0.000	49	0.046	0.000	0.000
16	43.968	100.000	0.000	33	1.275	0.000	0.000	50	0.037	0.000	0.000
17	35.701	100.000	0.043	34	1.035	0.000	0.000	51	0.030	0.000	0.000

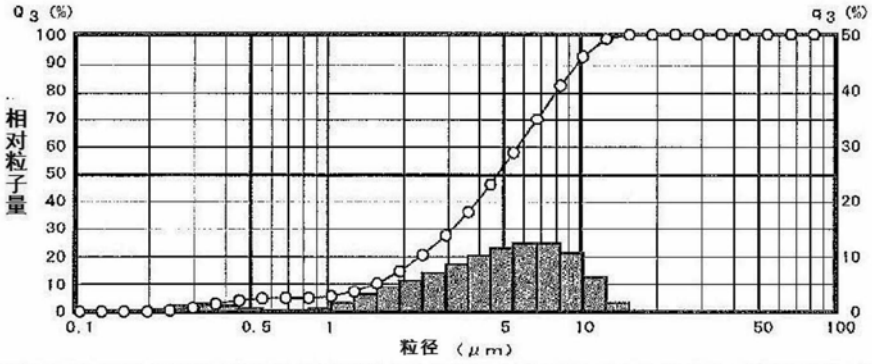
图1



	粒径 x(μm)	积分值 Q3(%)	微分值 q3(%)		粒径 x(μm)	积分值 Q3(%)	微分值 q3(%)		粒径 x(μm)	积分值 Q3(%)	微分值 q3(%)
1	1000.000	100.000	0.000	18	28.988	98.687	5.972	35	0.840	4.663	0.016
2	811.975	100.000	0.000	19	23.538	92.715	12.295	36	0.682	4.647	0.113
3	659.303	100.000	0.000	20	19.112	80.420	14.732	37	0.554	4.534	0.629
4	535.337	100.000	0.000	21	15.519	65.688	12.308	38	0.450	3.905	1.495
5	434.680	100.000	0.000	22	12.601	53.380	8.802	39	0.365	2.410	1.676
6	352.949	100.000	0.000	23	10.231	44.578	7.110	40	0.297	0.734	0.646
7	286.586	100.000	0.000	24	8.308	37.468	6.598	41	0.241	0.088	0.085
8	232.700	100.000	0.000	25	6.746	30.870	5.912	42	0.196	0.003	0.003
9	188.947	100.000	0.000	26	5.477	24.958	4.966	43	0.159	0.000	0.000
10	153.420	100.000	0.000	27	4.447	19.992	4.140	44	0.129	0.000	0.000
11	124.573	100.000	0.000	28	3.611	15.852	3.285	45	0.105	0.000	0.000
12	101.150	100.000	0.000	29	2.932	12.567	2.337	46	0.085	0.000	0.000
13	82.131	100.000	0.000	30	2.381	10.229	1.863	47	0.069	0.000	0.000
14	66.689	100.000	0.000	31	1.933	8.367	1.717	48	0.056	0.000	0.000
15	54.149	100.000	0.000	32	1.570	6.650	1.300	49	0.046	0.000	0.000
16	43.968	100.000	0.058	33	1.275	5.349	0.567	50	0.037	0.000	0.000
17	35.701	99.942	1.255	34	1.036	4.783	0.120	51	0.030	0.000	0.000

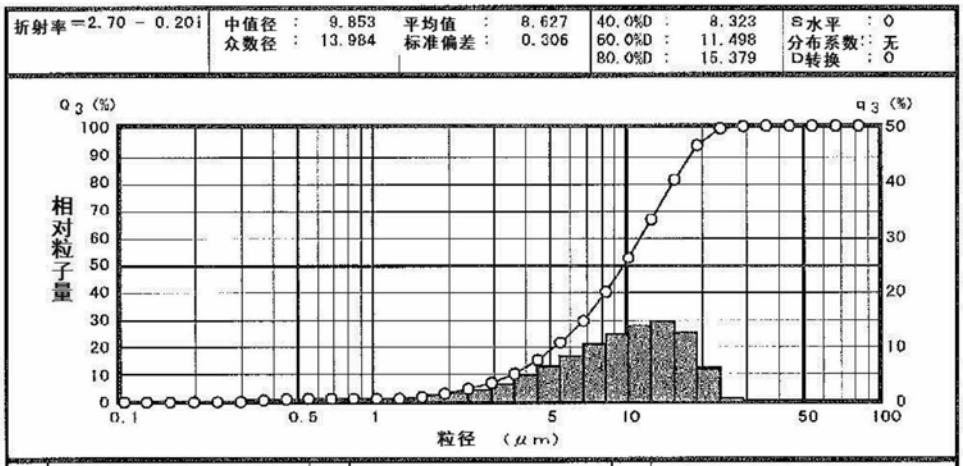
图2

折射率 =2.70 - 0.20i	中值径 : 4.797 众数径 : 7.486	平均值 : 4.100 标准偏差 : 0.359	40.0%D : 3.936 60.0%D : 5.745 80.0%D : 8.080	S 水平 : 0 分布系数: 无 D 转换 : 0



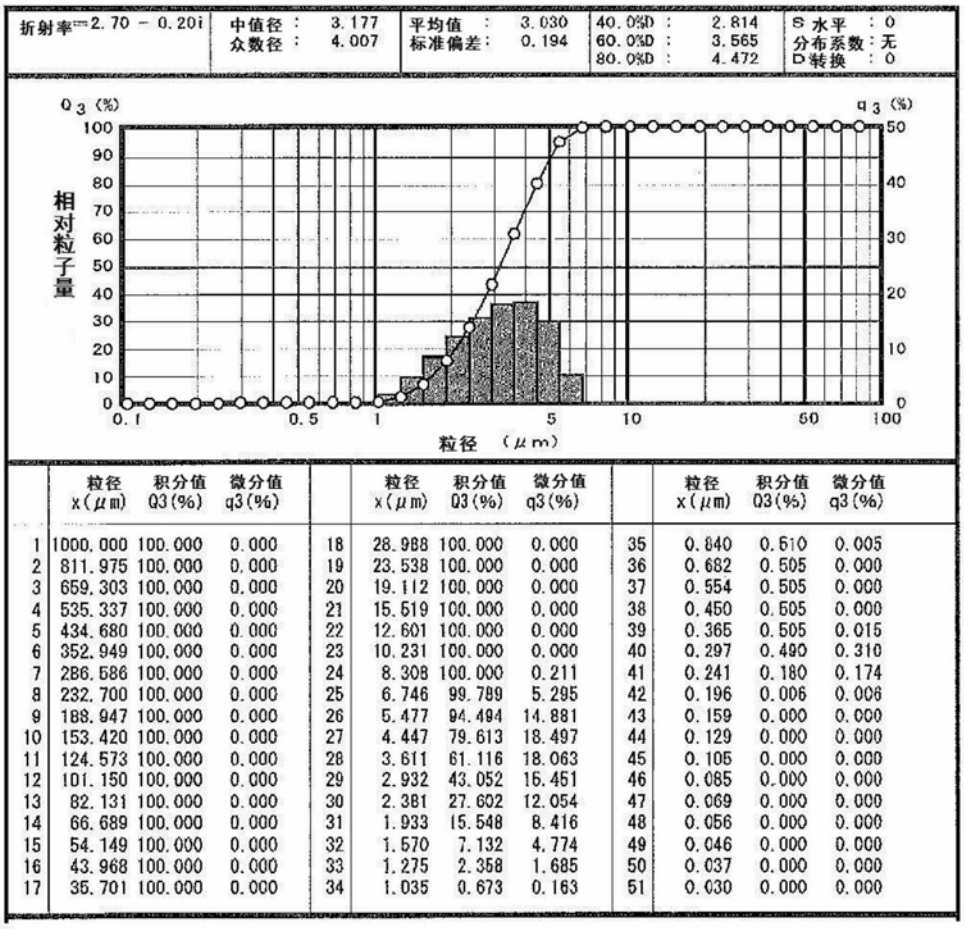
	粒径 x(μm)	积分值 Q3(%)	微分值 q3(%)		粒径 x(μm)	积分值 Q3(%)	微分值 q3(%)		粒径 x(μm)	积分值 Q3(%)	微分值 q3(%)
1	1000.000	100.000	0.000	18	28.988	100.000	0.000	35	0.040	5.006	0.114
2	811.975	100.000	0.000	19	23.538	100.000	0.002	36	0.682	4.892	0.211
3	659.303	100.000	0.000	20	19.112	99.998	0.136	37	0.554	4.681	0.656
4	535.337	100.000	0.000	21	15.519	99.862	1.583	38	0.450	4.026	1.135
5	434.680	100.000	0.000	22	12.601	98.279	6.206	39	0.365	2.891	1.374
6	352.949	100.000	0.000	23	10.231	92.074	10.438	40	0.297	1.516	1.066
7	286.586	100.000	0.000	24	8.308	81.635	12.234	41	0.241	0.451	0.399
8	232.700	100.000	0.000	25	6.746	69.401	12.198	42	0.196	0.052	0.052
9	188.947	100.000	0.000	26	5.477	57.203	11.306	43	0.159	0.000	0.000
10	153.420	100.000	0.000	27	4.447	45.897	10.060	44	0.129	0.000	0.000
11	124.573	100.000	0.000	28	3.611	35.837	8.525	45	0.105	0.000	0.000
12	101.150	100.000	0.000	29	2.932	27.312	6.999	46	0.085	0.000	0.000
13	82.131	100.000	0.000	30	2.381	20.313	5.672	47	0.069	0.000	0.000
14	66.689	100.000	0.000	31	1.933	14.641	4.410	48	0.056	0.000	0.000
15	54.149	100.000	0.000	32	1.570	10.231	3.023	49	0.046	0.000	0.000
16	43.968	100.000	0.000	33	1.275	7.208	1.627	50	0.037	0.000	0.000
17	35.701	100.000	0.000	34	1.035	5.582	0.575	51	0.030	0.000	0.000

图3



	粒径 x(μm)	积分值 Q3(%)	微分值 q3(%)		粒径 x(μm)	积分值 Q3(%)	微分值 q3(%)		粒径 x(μm)	积分值 Q3(%)	微分值 q3(%)
1	1000.000	100.000	0.000	18	28.988	99.997	0.794	35	0.840	1.212	0.000
2	811.975	100.000	0.000	19	23.538	99.203	6.078	36	0.682	1.212	0.004
3	659.303	100.000	0.000	20	19.112	93.125	12.493	37	0.554	1.208	0.073
4	535.337	100.000	0.000	21	15.519	80.632	14.536	38	0.450	1.135	0.385
5	434.680	100.000	0.000	22	12.601	66.096	13.864	39	0.365	0.750	0.578
6	352.949	100.000	0.000	23	10.231	52.231	12.342	40	0.297	0.172	0.159
7	286.586	100.000	0.000	24	8.308	39.889	10.395	41	0.241	0.013	0.013
8	232.700	100.000	0.000	25	6.746	29.494	8.176	42	0.196	0.000	0.000
9	188.947	100.000	0.000	26	5.477	21.318	6.297	43	0.159	0.000	0.000
10	153.420	100.000	0.000	27	4.447	15.021	4.855	44	0.129	0.000	0.000
11	124.573	100.000	0.000	28	3.611	10.166	3.216	45	0.105	0.000	0.000
12	101.150	100.000	0.000	29	2.932	6.950	2.149	46	0.085	0.000	0.000
13	82.131	100.000	0.000	30	2.381	4.800	1.741	47	0.069	0.000	0.000
14	66.689	100.000	0.000	31	1.933	3.060	1.258	48	0.056	0.000	0.000
15	54.149	100.000	0.000	32	1.570	1.801	0.525	49	0.046	0.000	0.000
16	43.968	100.000	0.000	33	1.275	1.277	0.065	50	0.037	0.000	0.000
17	35.701	100.000	0.003	34	1.035	1.212	0.000	51	0.030	0.000	0.000

图4



	粒径 x(μm)	积分值 Q3(%)	微分值 q3(%)		粒径 x(μm)	积分值 Q3(%)	微分值 q3(%)		粒径 x(μm)	积分值 Q3(%)	微分值 q3(%)
1	1000.000	100.000	0.000	18	28.988	100.000	0.000	35	0.840	0.610	0.005
2	811.975	100.000	0.000	19	23.538	100.000	0.000	36	0.682	0.505	0.000
3	659.303	100.000	0.000	20	19.112	100.000	0.000	37	0.554	0.505	0.000
4	535.337	100.000	0.000	21	15.519	100.000	0.000	38	0.450	0.505	0.000
5	434.680	100.000	0.000	22	12.601	100.000	0.000	39	0.365	0.505	0.015
6	352.949	100.000	0.000	23	10.231	100.000	0.000	40	0.297	0.490	0.310
7	286.586	100.000	0.000	24	8.308	100.000	0.211	41	0.241	0.180	0.174
8	232.700	100.000	0.000	25	6.746	99.789	5.295	42	0.196	0.006	0.006
9	188.947	100.000	0.000	26	5.477	94.494	14.881	43	0.159	0.000	0.000
10	153.420	100.000	0.000	27	4.447	79.613	18.497	44	0.129	0.000	0.000
11	124.573	100.000	0.000	28	3.611	61.116	18.063	45	0.105	0.000	0.000
12	101.150	100.000	0.000	29	2.932	43.052	16.451	46	0.085	0.000	0.000
13	82.131	100.000	0.000	30	2.381	27.602	12.054	47	0.069	0.000	0.000
14	66.689	100.000	0.000	31	1.933	15.548	8.416	48	0.056	0.000	0.000
15	54.149	100.000	0.000	32	1.570	7.132	4.774	49	0.046	0.000	0.000
16	43.968	100.000	0.000	33	1.275	2.358	1.685	50	0.037	0.000	0.000
17	35.701	100.000	0.000	34	1.035	0.673	0.163	51	0.030	0.000	0.000

图5