

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 01808261.0

C09D201/08

C09D201/10

C09D 5/16

C09D193/04

CPJPG 2157f

[45] 授权公告日 2005 年 6 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1205292C

[22] 申请日 2001.4.24 [21] 申请号 01808261.0

[30] 优先权

[32] 2000. 4.24 [33] JP [31] 123277/2000

[86] 国际申请 PCT/JP2001/003516 2001.4.24

[87] 国际公布 WO2001/081489 日 2001.11.1

[85] 进入国家阶段日期 2002.10.18

[71] 专利权人 日本油脂 BASF 涂料株式会社

地址 日本神奈川

共同专利权人 日东化成株式会社

[72] 发明人 舛冈茂 松原义朗 毛利喜代美

冈政幸

审查员 许俊

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

代理人 戈泊程伟

权利要求书 2 页 说明书 14 页

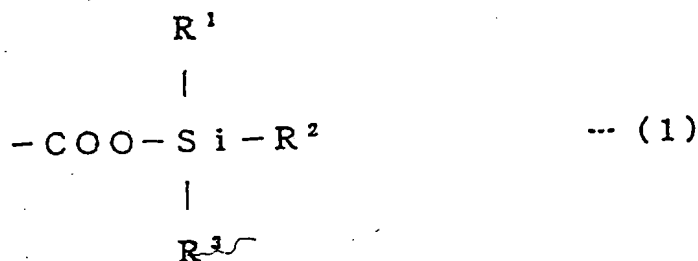
[54] 发明名称 防污涂料、防污涂膜、浸水构造体及防污方法

[57] 摘要

本发明一种提供涂膜溶解性及防污性能优良的防污涂膜、形成此涂膜的防污涂料、具有防污涂膜的浸水构造体及防污方法。含有特定的含有机硅酯基的聚合物和特定的含金属羧酸酯基的聚合物的防污涂料，通过此防污涂料所形成的防污涂膜，具有此防污涂膜的浸水构造体及涂布防污涂料为其内容的防污方法。

ISSN 1008-4274

- 1.一种防污涂料，其特征在于：含有
A)分子内，具有至少一个、以通式(1)



式中， $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 分别为碳数为3~18的烷基、环烷基、芳基、及芳烷基所组成组中选出的基，其彼此可为相同基且也可为不同基；所示的三有机硅酯基的含有机硅酯基聚合物的一种或二种以上、及

- B)分子内，具有至少一个、以通式(2)



式中，M为表示Cu、Zn、Ca及Mg所组成组中选出的一种金属，X为表示有机酸残基、或羟基；所示的金属羧酸酯基的含金属羧酸酯基聚合物的一种或二种以上。

- 2.如权利要求1所述的防污涂料，其中：所述含有机硅酯基聚合物是由具有三有机硅酯基的(甲基)丙烯酸酯共聚物、顺丁烯二酸酯共聚物及反丁烯二酸酯共聚物所组成组中选出的至少一种的聚合物。

- 3.如权利要求1或2所述的防污涂料，其中：所述含金属羧酸酯基聚合物是由具有金属羧酸酯基的(甲基)丙烯酸金属盐共聚物、顺丁烯二酸金属盐共聚物及反丁烯二酸金属盐共聚物所组成组中选出的至少一种的聚合物。

- 4.一种防污涂膜，其特征在于：由权利要求1~3中任一项所述的防污涂料形成。

- 5.一种浸水构造体，其特征在于：与海水接触的船舶外板或水中构

造物表面是权利要求4所述的防污涂膜。

6.一种防污方法,其特征在于:在与海水接触的船舶外板或水中构造物表面涂布权利要求1~3中任一项所述的防污涂料并形成防污涂膜。

防污涂料、防污涂膜、浸水构造体及防污方法

技术领域

5 本发明为关于防污涂料、防污涂膜、浸水构造体及防污方法，更详言之，为关于可防止海水等浸水部分附着生物等的防污涂膜、可形成此类防污涂膜的防污涂料、具有使用此防污涂料所形成的防污涂膜的浸水构造体及防止海水等浸水部分附着生物等的防污方法。

背景技术

10 在浸泡于海水中的船底、救生圈、渔网等海中物体表面，因为藤蔓、龙介虫、残骸、藻类等的附着而引起各种障碍。在防止此些生物所造成的污损目的下，已知为涂布防止生物附着海中物体表面的涂料。防止海洋生物附着的涂料的最具代表性物质，可列举使用有机锡聚合物的涂料。使用有机锡聚合物的涂料为通过使结合至聚合物的有机锡
15 基在海水中水解使得涂膜溶解，并且可长期维持涂膜表面的活性，故目前乃广泛使用所谓的水解型涂料。但是，由于担心有机锡化合物所造成的环境污染，故使用此有机锡聚合物的涂料的使用受到限制。

取代此有机锡聚合物的水解型聚合物已提案特公平5-32433号公报、特开昭63-215780号公报、特开平7-102193号公报、及特开平
20 8-199095号公报所示那样的含有机硅酯基的聚合物，及特公平6-23319号公报、特公平6-67975号公报、特公平7-64985号公报、及特开平8-209005号公报等所示那样的含金属羧酸酯基的聚合物等。

含有机硅酯基的聚合物为显示出接近有机锡聚合物的涂膜溶解性，故防污效果可长期持续。但是，此含有机硅酯基的聚合物为比有
25 机锡聚合物，在初期的涂膜溶解性小，故对于生物活性强的海域和水温低的海域中浸泡的海中物体表面，即使涂布上述含有机硅酯基的聚合物，也使得生物于短时间内附着。并且，含金属羧酸酯基的聚合物虽然于初期的涂膜溶解性大，但若经过长时间则逐渐使涂膜的溶解性变小，若经过1年至1年半，则涂膜的溶解性几乎没有，其结果造成海

中物体表面附着生物的问题。

并且,提出在相同分子链内含有有机硅酯基和金属羧酸酯两者的聚合物(特开平10-168350号公报)。

但是,此类聚合物并不具有弥补各缺点的性能。而且,在合成此
5 聚合物上,必须将含有机硅酯基单体及含金属羧酸酯的单体,在醇类
等的亲水性溶剂中进行共聚。若如此处理,则于此类亲水性溶剂中,
因为有机硅酯容易与水分反应而水解,故含有此所得聚合物的清漆若
长期保存,则涂膜的耐水性变差,具有涂膜溶解快速的问题。

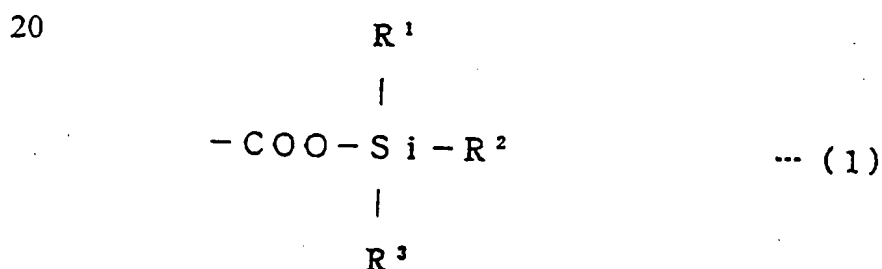
10 发明内容

本发明鉴于上述此点,其目的在于提供可长期保存、涂膜物性及
涂膜的耐水性优良、经过长期(初期当然可以)可维持安定涂膜的溶解性
和防污性能的防污涂料。

本发明的目的还在于提供可防止海水等浸水部分附着生物等的防
15 污涂膜、提供可形成此类防污涂膜的防污涂料、提供具有使用此防污
涂料所形成的防污涂膜的浸水构造体、及提供防止海水等浸水部分附
着生物等的防污方法。

本发明为含有

A)分子内,具有至少一个、以通式(1)



[式中, $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 分别为碳数为3~18的烷基、环烷基、芳基、及芳烷
基所组成组中选出的基,其彼此可为相同基且也可为不同基]所示的三
有机硅酯基的含有机硅酯基聚合物的一种或二种以上、及

B)分子内,具有至少一个、以通式(2)



[式中, M为表示Cu、Zn、Ca及Mg所组成组中选出的一种金属, X
为表示有机酸残基、或羟基]所示的金属羧酸酯基的含金属羧酸酯基聚

合物的一种或二种以上为其特征的防污涂料。

在上述防污涂料的优选方式中, 上述含有机硅酯基的聚合物为由具有三有机硅酯基的(甲基)丙烯酸酯共聚物、顺丁烯二酸酯共聚物及反丁烯二酸酯共聚物所组成组中选出至少一种的聚合物,

5 在上述防污涂料的优选方式中, 上述含金属羧酸酯基的聚合物为由具有金属羧酸酯基的(甲基)丙烯酸金属盐共聚物、顺丁烯二酸金属盐共聚物及反丁烯二酸金属盐共聚物所组成组中选出至少一种的聚合物。

并且, 本发明为由上述防污涂料所形成为其特征的防污涂膜,

10 并且, 本发明为与海水接触的船舶外板或水中构造物的表面为上述防污涂膜为其特征的浸水构造体,

并且, 本发明为与海水接触的船舶外板或水中构造物的表面涂布上述防污涂料, 形成防污涂膜为其特征的防污方法。

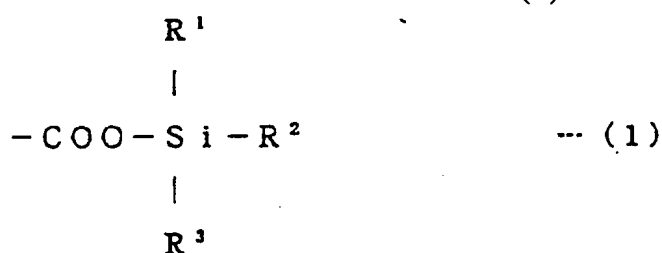
15 具体实施方式

(1)防污涂料

本发明的防污涂料为含有特定的含有机硅酯基的聚合物及特定的含金属羧酸酯基的聚合物。

上述的含有机硅酯基的聚合物为含有

20 A)分子内, 具有至少一个, 以通式(1)



25

[式中, $R^1 \sim R^3$ 分别为碳数为3~18的烷基、环烷基、芳基、及芳烷基所组成组中选出的基, 其彼此可为相同基且也可为不同基]所示的三有机硅酯基的含有机硅酯基聚合物。本发明的防污涂料为含有此含有机硅酯基的聚合物的一种、或也可含有二种以上的含有机硅酯基的聚

30

合物。
本发明中的含三有机硅酯基的聚合物可列举出: 上述通式(1)所示的具有三有机硅酯基的有机硅单体(以下称为单体A)的一种或二种以

上的聚合物(以下称为聚合物A); 以及上述单体A的一种或二种以上、和与之可共聚的乙烯基系单体(以下称为单体B)的一种或二种以上的共聚物(以下称为共聚物AB)。

上述含三有机硅酯基的聚合物视需要, 也可并用聚合物A和共聚物
5 AB。

在通式(1)中, R^1 、 R^2 、及 R^3 所示的烷基可列举碳数为3~18的直链状、分支状或环状烷基。烷基的具体例可列举例如正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、环己基、2-乙基己基、月桂基、及硬脂基等。

R^1 、 R^2 及 R^3 所示的芳基可列举例如苯基、甲苯基、二甲苯基、乙
10 苯基、异丙苯基、甲氧苯基、苯氧苯基、氯苯基、及萘基等的未取代芳基、以及经烷基、烷氧基、或卤原子等取代基的一种或二种以上所取代的芳基等。

R^1 、 R^2 及 R^3 所示的芳烷基可列举例如苄基、2-苄乙基、1-苄乙基、
15 甲基苄基、苯氧基苄基、氯苄基等未取代芳烷基或经烷基、烷氧基、卤原子等取代基的一种或二种以上所取代的芳烷基等。

由涂膜耐水性的观点而言, R^1 、 R^2 及 R^3 表示的烷基的碳数优选为3~18。

本发明所使用的单体A可列举例如通式(1)所示的具有三有机硅酯基的(甲基)丙烯酸酯、顺丁烯二酸酯、衣康酸酯及反丁烯二酸酯等。上
20 述的(甲基)丙烯酸酯、顺丁烯二酸酯、衣康酸酯、及反丁烯二酸酯为具有一个、或二个通式(1)所示的三有机硅酯基。在一个的情形中, 剩余的羧基也可被酯化, 且此时的醇残基部分可列举上述 $R^1 \sim R^3$ 所例示的碳数为3~18的烷基、环烷基、芳基、及芳烷基等。

单体A可列举例如(甲基)丙烯酸三正丙基甲硅烷酯、(甲基)丙烯酸
25 三异丙基甲硅烷酯、(甲基)丙烯酸三正丁基甲硅烷酯、(甲基)丙烯酸三异丁基甲硅烷酯、(甲基)丙烯酸三仲丁基甲硅烷酯、(甲基)丙烯酸三苯基甲硅烷酯、(甲基)丙烯酸三环己基甲硅烷酯、(甲基)丙烯酸三苄基甲硅烷酯、(甲基)丙烯酸三2-乙基己基甲硅烷酯、(甲基)丙烯酸二异丙基正丁基甲硅烷酯、(甲基)丙烯酸二异丙基月桂基甲硅烷酯、(甲基)丙烯酸正丁基二苯基甲硅烷酯、(甲基)丙烯酸叔丁基二苯基甲硅烷酯、(甲
30 基)丙烯酸月桂基二苯基甲硅烷酯、及(甲基)丙烯酸硬脂基二苯基甲硅

烷酯等的(甲基)丙烯酸酯、顺丁烯二酸双(三异丙基甲硅烷基)酯、顺丁烯二酸双(三正丁基甲硅烷基)酯、顺丁烯二酸双(叔丁基二苯基甲硅烷基)酯、顺丁烯二酸三异丙基甲硅烷基甲酯、顺丁烯二酸三异丙基甲硅烷基正丁酯、顺丁烯二酸三异丙基甲硅烷基戊酯、顺丁烯二酸三正丁基甲硅烷基月桂酯、及顺丁烯二酸三正丁基甲硅烷基硬脂酯等的顺丁烯二酸酯、衣康酸双(三异丙基甲硅烷基)酯、衣康酸双(三正丁基甲硅烷基)酯、衣康酸双(叔丁基二苯基甲硅烷基)酯、衣康酸三异丙基甲硅烷基甲酯、衣康酸三异丙基甲硅烷基正丁酯、衣康酸三异丙基甲硅烷基戊酯、衣康酸三正丁基甲硅烷基月桂酯、及衣康酸三正丁基甲硅烷基硬脂酯等的衣康酸酯、及反丁烯二酸双(三异丙基甲硅烷基)酯、反丁烯二酸双(三正丁基甲硅烷基)酯、反丁烯二酸双(叔丁基二苯基甲硅烷基)酯、反丁烯二酸三异丙基甲硅烷基甲酯、反丁烯二酸三异丙基甲硅烷基正丁酯、反丁烯二酸三异丙基甲硅烷基戊酯、反丁烯二酸三正丁基甲硅烷基月桂酯、及反丁烯二酸三正丁基甲硅烷基硬脂酯等的反丁烯二酸酯等。

作为与单体A共聚的单体B, 为可与上述单体A共聚的其它单体, 其可列举例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(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2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(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2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸4-羟丁酯、(甲基)丙烯酸2-甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-乙氧基甲酯、(甲基)丙烯酸4-甲氧基丁酯、(甲基)丙烯酸二甲氨基乙酯、及(甲基)丙烯酸二乙氨基乙酯等的(甲基)丙烯酸酯类、顺丁烯二酸二甲酯、顺丁烯二酸二乙酯、顺丁烯二酸二正丁酯、顺丁烯二酸二异丁酯、顺丁烯二酸二叔丁酯、顺丁烯二酸双(2-乙基己基)酯、顺丁烯二酸二月桂酯、顺丁烯二酸二硬脂酯、顺丁烯二酸二苯酯、顺丁烯二酸二苄酯、顺丁烯二酸二环己酯、及顺丁烯二酸双(2-甲氧基乙基)酯等的顺丁烯二酸酯类、衣康酸二甲酯、衣康酸二乙酯、衣康酸二正丁酯、衣康酸二异丁酯、衣康酸二叔丁酯、衣康酸双(2-乙基己基)酯、衣康酸二月桂酯、衣康酸二硬脂酯、衣康酸二苯酯、衣康酸二苄酯、衣康酸二环己酯、及衣康酸双(2-甲氧基乙基)酯等的衣康酸酯类、反丁烯二酸二甲酯、反

丁烯二酸二乙酯、反丁烯二酸二正丁酯、反丁烯二酸二异丁酯、反丁烯二酸二叔丁酯、反丁烯二酸双(2-乙基己基)酯、反丁烯二酸二月桂酯、反丁烯二酸二硬脂酯、反丁烯二酸二苯酯、反丁烯二酸二苄酯、反丁烯二酸二环己酯、及反丁烯二酸双(2-甲氧基乙基)酯等的反丁烯二酸酯类、及乙酸乙烯酯、异丁基乙烯酯、苯乙烯、乙烯基甲苯、(甲基)丙烯腈、及丙酸乙烯酯等的乙烯基系单体。

本发明的含有机硅酯基的聚合物可使上述单体A的至少一种、或上述单体A的至少一种与上述单体B的至少一种进行聚合则可取得。

在聚合反应中可使用通常公知的聚合引发剂。

10 本发明中的含金属羧酸酯基的聚合物为具有通式(2)



[式中, M为表示Cu、Zn、Ca及Mg所组成组中选出一种的金属, X为表示有机酸残基、或羟基。]所示的金属羧酸酯基。

上述通式(2)所示的金属羧酸酯基中的金属, 优选Cu和Zn。上述金属羧酸酯基中的有机酸残基为指由有机酸中除去氢原子的残基。此有机酸残基可列举脂族羧酸残基、芳香族羧酸残基及脂环族羧酸残基等, 其中优选脂族羧酸残基。

本发明的含金属羧酸酯基的聚合物, 可列举具有通式(2)所示金属羧酸酯基的含金属羧酸酯基单体(以下称为单体C)的一种或二种以上的聚合物(以下称为聚合物C)、以及上述单体C的一种或二种以上、与可共聚的乙烯基系单体(以下称为聚合物D)的一种或二种以上的共聚物(以下称为共聚物CD)等。

本发明中的含金属羧酸酯基的单体, 视需要也可并用上述聚合物C和共聚物CD。

25 本发明所使用的单体C可列举具有通式(2)所示金属羧酸酯基的(甲基)丙烯酸酯、顺丁烯二酸酯、衣康酸酯及反丁烯二酸酯等。(甲基)丙烯酸酯、顺丁烯二酸酯、衣康酸酯、反丁烯二酸酯为可具有一个、或二个以通式(2)所示的金属羧酸酯基。

作为单体C, 可列举例如正丙酸锌(甲基)丙烯酸酯、辛酸锌(甲基)丙烯酸酯、烷烃羧酸锌(甲基)丙烯酸酯、棕榈酸锌(甲基)丙烯酸酯、硬脂酸锌(甲基)丙烯酸酯、油酸锌(甲基)丙烯酸酯、环烷酸锌(甲基)丙烯酸酯

酸酯、苯甲酸锌(甲基)丙烯酸酯、正丙酸铜(甲基)丙烯酸酯、辛酸铜(甲基)丙烯酸酯、烷烃羧酸铜(甲基)丙烯酸酯、棕榈酸铜(甲基)丙烯酸酯、硬脂酸铜(甲基)丙烯酸酯、油酸铜(甲基)丙烯酸酯、环烷酸铜(甲基)丙烯酸酯、苯甲酸铜(甲基)丙烯酸酯、正丙酸钙(甲基)丙烯酸酯、辛酸钙(甲基)丙烯酸酯、环烷酸钙(甲基)丙烯酸酯、辛酸镁(甲基)丙烯酸酯、烷烃羧酸镁(甲基)丙烯酸酯、硬脂酸镁(甲基)丙烯酸酯、油酸镁(甲基)丙烯酸酯、环烷酸镁(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸羟基铜、(甲基)丙烯酸羟基锌、(甲基)丙烯酸羟基镁、(甲基)丙烯酸羟基钙等。

与单体C共聚的单体D，为可与上述单体C共聚的其它单体，具体例可列举先前单体B所记载的相同单体。

本发明的含金属羧酸酯基聚合物，可使上述单体C的至少一种、或上述单体C的至少一种与上述单体D的至少一种进行聚合则可取得，并且，将聚合物C与共聚物CD混合则可取得。

聚合反应中可使用通常公知的聚合引发剂。聚合的形式可为本体聚合、溶液聚合及乳化聚合等任何一种。

本发明的防污涂料为含有上述的含有机硅酯基的聚合物、与上述的含金属羧酸酯基的聚合物，而且，也可再含有目前公知的涂料中所通常含有的成分或试剂。

此防污涂料，是使上述的含有机硅酯基的聚合物与上述的含金属羧酸酯基的聚合物相对于防污涂料全体，通常为1~80重量%、优选为含有5~30重量%的比例。

本发明的防污涂料中也可含有的成分或试剂，可列举防污剂。本发明通过含有此含有机硅酯基的聚合物及含金属羧酸酯基的聚合物，即可防止水中生物的附着，但有时也需要使本发明的防污涂料含有防污剂，以便更加提高防污效果。

此防污剂广泛包含目前公知的物质，若大致区别，则有含无机化合物、金属的有机化合物，及不含金属的有机化合物。

上述的无机化合物可列举例如氧化亚铜、铜粉、硫氰酸亚铜、碳酸铜、硫酸铜等的铜化合物、硫酸锌、氧化锌、硫酸镍、铜镍合金等。

含有金属的有机化合物例如为有机铜系化合物、有机镍系化合物及有机锌系化合物等，其它也可使用代森锰、Manceb、Propineb等。有

机铜系化合物可列举8-羟基喹啉铜、壬苯酚磺酸铜、双(乙二胺)-双(十二烷基苯磺酸酯)铜、乙酸铜、环烷酸铜、双(五氟苯酚酸)铜、Pyrithion copper等,有机镍系化合物可列举乙酸镍、二甲基二硫胺基甲酸镍等,有机锌系化合物可列举乙酸锌、胺基甲酸锌、二甲基二硫胺基甲酸锌、

5 Pyrithion zinc、伸乙基双二硫胺基甲酸锌等。

不含金属的有机化合物例如为N-三卤甲硫基酞酰亚胺、二硫代胺基甲酸、N-芳基马来酰亚胺、3-取代胺基-1,3-噻唑基-2,4-二酮、二氰硫基系化合物、三嗪系化合物及其它物质。

N-三卤甲硫基酞酰亚胺可列举N-三氯甲硫基酞酰亚胺、及N-氟二
10 氯甲硫基酞酰亚胺等,二硫代胺基甲酸可列举双(二甲硫基胺甲酰)二硫、N-甲基二硫代胺甲酸铵、伸乙基双(二硫代胺甲酸)铵、及Milneb等。

N-芳基马来酰亚胺可列举N-(2,4,6-三氯苯基)马来酰亚胺、N-4-甲
苯基马来酰亚胺、N-3-氯苯基马来酰亚胺、N-(4-正丁基苯基)马来酰亚
胺、N-(苯胺基苯酚)马来酰亚胺、及N-(2,3-二甲苯基)马来酰亚胺等。

15 3-取代胺基-1,3-噻唑基-2,4-二酮可列举3-亚苄胺基-1,3-噻唑基-2,4-二酮、3-(4-甲基亚苄胺基)-1,3-噻唑烷-2,4-二酮、3-(2-羟亚苄胺基)-1,3-噻唑基-2,4-二酮、及3-(4-二甲胺基亚基苄胺基)-1,3-噻唑基-2,4-二酮等。

二氰硫基系化合物可列举二氰硫基甲烷、二氰硫基乙烷、及2,5-
20 二氰硫基噻吩等,三嗪系化合物可列举2-二甲硫基-4-叔丁胺基-6-环丙胺基-s-三嗪等。

其它不含金属的有机化合物可列举2,4,5,6-四氯间苯二甲腈、N,N-
二甲基-N'-二氯苯基脲、4,5-二氯-2-正辛基-异噻唑啉-3-酮、N,N-二甲基
-N'-苯基-(N-氟二氯甲硫基)硫酰胺、二硫化四甲基秋蓝姆、3-碘-2-丙烯
基丁基胺甲酸酯、2-(甲氧羰胺基)苯并咪唑、2,3,5,6-四氯-4-(甲基磺酰
25 基)吡啶、二碘甲基对甲苯基磺酸、苯基(双吡啶)铋二氯化物、2-(4-噻唑基)苯并咪唑、及三苯基硼烷吡啶等。

并且,在本发明的防污涂料中,可将防污剂以外成分的红色氧化
铁、滑石、及氧化钛等颜料及染料等的着色剂、水结合剂、涂料所常
用的防重剂、及氯化石蜡、酞酸二辛酯、及磷酸三甲苯酯等的可塑剂、
30 二苯酮系化合物及苯并三唑系化合物等的UV吸收剂、防分色剂、防沉
淀剂、消泡剂、及硅烷醇、聚硅氧烷及烷氧基硅烷等的各种添加剂、

妥尔松香、橡胶松香、及木蒸松香等的松香、氢化松香、松香与顺丁烯二酸酐反应的顺丁烯二酸化松香、甲酰化松香、及聚合松香等的松香衍生物、及玫瑰酸钙、玫瑰酸锌、玫瑰酸铜、及玫瑰酸镁、其它金属化合物与松香的反应物等的松香金属盐等予以适当配合。

- 5 本发明的防污涂料为将上述的含有机硅酯基的聚合物、上述的含金属羧酸酯基的聚合物、及视需要含有的成分或试剂，根据本身公知的方法，或者使用公知机械、器具、装置以外的手段混合则可制造。

(2)防污涂膜、浸水构造体、防污方法

- 10 本发明的防污涂膜为将本发明的防污涂料，在浸渍构造物的表面依据公知的手法予以涂布、干燥则可形成。

上述的浸渍构造物可列举与海水接触的船舶(包含舰船等)的外板、救生圈及石油或天然气等的天然物掘削架台等的水中构造物等。上述浸渍构造物中，本发明防污涂料所涂布的部位、或形成本发明防污涂膜的部位为水所浸渍的部位。

- 15 本发明的浸水构造体为在与海水接触的船舶外板或水中构造物表面，形成本发明的防污涂膜所构成。关于此防污涂膜的厚度并无特别限制。并且，本发明的防污方法为在浸渍构造物中，与海水接触的表面涂布本发明的防污涂料为其特征。

在涂布防污涂料的表面，也可预先涂布底层剂等。

- 20 其次，根据制造例、实施例及比较例具体说明本发明。例中的份及%为重量基准。

(制造例1)

- 25 在具备温度计、回流冷却器、搅拌机及滴液漏斗的烧瓶中，装入二甲苯100克，并在氮气环境下加热至80~90℃，且在此溶液中将甲基丙烯酸三丁基甲硅烷酯67.5克、甲基丙烯酸甲酯67.5克、丙烯酸2-乙基己酯15克、及偶氮异丁腈0.4克的混合溶液经2小时滴下。

滴加结束后，再在同温度下每1小时添加偶氮异丁腈0.2克3次并使其反应后，加入二甲苯50克，取得含有机硅酯基的共聚物溶液(清漆A-1)。所得的清漆为加热残留成分为50.3%，粘度为280cps / 25℃。

- 30 (制造例2)

在具备温度计、回流冷却器、搅拌机及滴液漏斗的烧瓶中，装入

二甲苯100克,并在氮气环境下加热至80~90℃,且于此溶液中将甲基丙烯酸三异丙基甲硅烷酯97.5克、甲基丙烯酸甲酯37.5克、丙烯酸2-甲氧基乙酯15克、及偶氮异丁腈0.4克的混合溶液经2小时滴下。

- 滴加结束后,再在同温度下每1小时添加偶氮异丁腈0.2克3次并使其反应后,加入二甲苯50克,取得含有机硅酯基的共聚物溶液(清漆A-2)。所得的清漆为加热残留成分为49.9%,粘度为250cps / 25℃。

(制造例3)

- 在具备温度计、回流冷却器、搅拌机及滴液漏斗的烧瓶中,装入二甲苯100克,并在氮气环境下加热至80~90℃,且于此溶液中将丙烯酸叔丁基二苯基甲硅烷酯45克、甲基丙烯酸甲酯37.5克、甲基丙烯酸2-甲氧基乙酯67.5克、及偶氮异丁腈0.4克的混合溶液经2小时滴下。

滴加结束后,再在同温度下每1小时添加偶氮异丁腈0.4克3次并使其反应后,加入二甲苯50克,取得含有机硅酯基的共聚物溶液(清漆A-3)。所得的清漆为加热残留成分为49.5%,粘度为350cps / 25℃。

- 15 (制造例4)

- 在具备温度计、回流冷却器、搅拌机及滴液漏斗的烧瓶中,装入二甲苯100克及正丁醇20克并加温至100~110℃后,在氮气环境下将丙烯酸25.7克、丙烯酸乙酯57.8克、甲基丙烯酸甲酯16.5克、及偶氮异丁腈3克的混合溶液经4小时滴下。滴加结束后,保温于110℃直到经过30分钟,并将二甲苯20克、正丁醇10克、及偶氮异丁腈0.5克的混合溶液经1小时滴下,并于滴加后保温2小时。

- 接着,将滴液漏斗更换成倾析器,并加入丙酸铜18.5克、环己烷甲酸25克、及去离子水50克,且于100℃加热,反应并除去生成的丙酸及水,取得含金属羧酸酯的共聚物溶液(清漆B-1)。所得的清漆为加热残留成分为50.3%、粘度为185cps / 25℃。

(制造例5)

- 在具备温度计、回流冷却器、搅拌机及滴液漏斗的烧瓶中,装入乙酸丁酯50克及丁醇50克并加温至100~110℃后,在氮气环境下将丙烯酸10.8克、丙烯酸乙酯64.2克、甲基丙烯酸甲酯75克、及偶氮异丁腈3克的混合溶液经4小时滴下。滴加结束后,保温于110℃直到经过1小时,将乙酸丁酯30克和偶氮双异丁腈0.5克的混合溶液经1小时滴下。接

着,添加氧化锌12克、丁醇20克及水1.5克,且于120℃反应10小时,取得含金属羧酸酯的共聚物溶液(清漆B-2)。所得的清漆为加热残留成分为50.9%、粘度为430cps / 25℃。

(比较制造例1)

- 5 在具备温度计、回流冷却器、搅拌机及滴液漏斗的烧瓶中,加入二甲苯60克及丙二醇甲醚45克,并加温至100~110℃后,在氮气环境下将甲基丙烯酸三丁基甲硅烷酯67.5克、甲基丙烯酸甲酯45克、丙烯酸2-乙基己酯30克、丙烯酸镁7.5克、及过辛酸叔丁酯3克的混合溶液经3小时滴下。滴加结束后,将过辛酸叔丁酯1.5克和二甲苯15克的混合溶液经2小时滴下,再搅拌2小时后添加二甲苯30克,取得含有机硅酯基和金属羧酸酯基的共聚物溶液(清漆C-1)。所得的清漆为加热残留成分为50.1%、粘度为380cps / 25℃。

(实施例1~8、比较例1~5)

- 15 使用制造例1~5及比较制造例1所制造的清漆A-1、A-2、A-3、B-1、B-2及C-1并以表1及表2所示的配合比例,调制本发明的防污涂料及比较防污涂料。

(表1)

	成分	实施例								比较例				
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5
聚合物溶液	A-1	25	20	15					40	35				
	A-2				25	20	15	10			35			
	A-3							10				35		
	B-1	10	15	20					5				35	
	B-2				10	15	15	15						
	C-1													35
颜料	(a)	40	40	40	35	35	35	35		35	35	35	40	40
	(b)				5	5	5		5	5	5	5		
	(c)	2	2	2	2	2	2	2	5	2	2	2	2	2
	(d)	2	2	2	2	2	2	2		2	2	2	2	2
	(e)	3	3	3	3	3	3	3	5	3	3	3	3	3

(表2)

	成分	实施例								比较例				
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5
其它树脂	(f)						2							
	(g)													
	(h)							2						
可塑剂	(i)	1	1	1						1	1	1		
	(j)				1	1	1							
	(k)							1					1	1
有机药剂	(l)	3				3				3				
	(m)		3				3				3			
	(n)			3								3		3
	(o)				3			3					3	
	(p)								15					
分散剂	(q)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
溶剂	(r)	13	13	13	13	13	10	10	24	13	13	5	5	5
	(s)						6	6				8	8	8

表1和表2的注释：(a)氧化亚铜，(b)氧化锌，(c)氧化钛，(d)红色氧化铁，(e)滑石，(f)松香，(g)松香锌盐，(h)Lutonal A-25，(i)磷酸三甲苯酚酯，(j)酞酸二辛酯，(k)氯化石蜡，(l)四氯间苯二甲腈，(m)3,4-二氯苯基-1,1-二甲基脲，(n)2-氢硫基吡啶N-氧化物锌盐，(o)2-氢硫基吡啶N-氧化物铜盐，(p)三苯基硼烷吡啶盐，(q)Disparon # 4300，(r)二甲苯，(s)乙酸丁酯。

(涂膜溶解性试验)

10 在水槽中央安装直径318mm及高度440mm的回转鼓，并用马达使其回转。其次，安装加温装置及冷却装置使海水温度保持一定，并安装pH自动控制器使海水的pH保持一定。

15 将实施例1~8及比较例1~4所得的各防污涂料，在硬质聚氯乙烯板(75×150×1mm)上，以干燥膜厚为约200微米予以涂布后，在40℃干燥一日。比较例5的防污涂料为粘度增加、且胶化，故无法涂布。

将涂布此防污涂料的试验板在上述装置的回转鼓上，使涂膜为接触海水予以固定，并以约20海里/小时的速度在海水中回转。此期间

中的海水温度为保持于25℃，pH为保持于8.0～8.2并每一周更换海水。以一定期间以显微镜测定各试验板的防污涂料的膜厚，并由其与初期膜厚的差，计算溶解的涂膜厚。涂膜溶解量为对各样品测定3点且以其平均值表示。涂膜溶解量为以每1个月的溶解量(μ / 月)表示。结果示于表3。

(表3)

	涂膜溶解量(/ 月)						备考
	1个月后	3个月后	6个月后	12个月后	18个月后	24个月后	
实施例1	3.5	3.8	4.0	4.5	4.8	4.8	
实施例2	5.1	5.0	5.3	4.9	4.7	4.5	
实施例3	5.8	5.8	4.9	4.3	3.9	3.7	
实施例4	6.0	5.5	5.3	4.4	3.8	3.2	
实施例5	4.5	4.6	4.8	4.4	4.3	4.5	
实施例6	8.2	8.5	7.5	6.8	6.2	6.0	
实施例7	5.7	6.2	6.0	5.5	5.8	5.4	
实施例8	6.6	6.3	6.4	6.4	6.6	6.6	
比较例1	1.1	1.0	1.3	1.9	2.2	2.5	
比较例2	0.2	0.3	0.3	0.5	0.8	1.0	
比较例3	25.3	14.5	10.1	2.1	1.1	0.9	
比较例4	17.1	12.3	7.4	6.4	5.8	5.1	12个月后 涂膜出现 裂纹
比较例5	-	-	-	-	-	-	

10 (防污试验)

将实施例1～8、比较例1～4所得的各防污涂料，在硬质聚氯乙烯板(100×200×2mm)的两面，以干燥膜厚为约200微米予以涂布。比较例5的防污涂料为粘度增加、且胶化，故无法涂布。

15 将此试验板在三重县尾鹫市的海面下1米浸泡，并且观察36个月附着生物所造成的试验板污损。结果示于表3。实施例1～8均未察见“海苔”、“藤蔓”及“龙虫虫”的附着，但比较例均有这些附着。

(表4)

	防污效果					
	3个月后	6个月后	9个月后	12个月后	18个月后	24个月后
实施例1	0	0	0	0	0	0
实施例2	0	0	0	0	0	0
实施例3	0	0	0	0	0	0
实施例4	0	0	0	0	0	0
实施例5	0	0	0	0	0	0
实施例6	0	0	0	0	0	0
实施例7	0	0	0	0	0	0
实施例8	0	0	0	0	0	0
比较例1	0	10	50	100	100	100
比较例2	0	30	70	100	100	100
比较例3	0	0	0	10	30	50
比较例4	0	0	0	10	30	70
比较例5	-	-	-	-	-	-

产业上的可利用性

- 根据本发明，则可提供由初期开始经过长期具有稳定的涂膜溶解性和防污性能，且涂膜物性及耐水性优良的防污涂膜，且提供可形成如此优良的防污涂膜的可长期保存的防污涂料，并且提供通过形成此类防污涂膜使得藤蔓等的水中微生物不会轻易附着的浸水构造体，且提供防止与海水接触的船舶外板或水中构造物表面附着藤蔓等水中微生物的防污方法。