



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117062880 A

(43) 申请公布日 2023.11.14

(21) 申请号 202280024741.6

(22) 申请日 2022.03.30

(30) 优先权数据

2021-070705 2021.04.19 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.09.26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/016328 2022.03.30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/224785 JA 2022.10.27

(71) 申请人 日东化成株式会社

地址 日本国大阪府大阪市东淀川区西淡路  
3丁目17番14号

(72) 发明人 和久英典 北村同 冈永都

松木崇 安井拓也

(74) 专利代理机构 北京汇思诚业知识产权代理  
有限公司 11444

专利代理师 龚敏 王刚

(51) Int.Cl.

G09D 133/14 (2006.01)

权利要求书1页 说明书20页

(54) 发明名称

防污涂料组合物

(57) 摘要

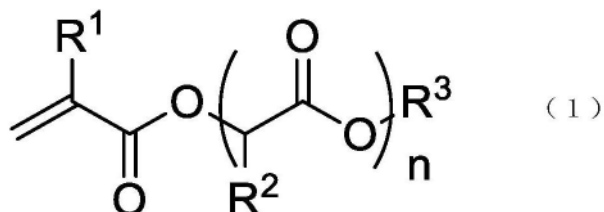
本发明提供一种防污涂料组合物,在海水中长期维持稳定的涂膜溶解速度,不会产生裂纹等涂膜异常,尤其是对粘泥能维持长期的防污性能。根据本发明,提供一种防污涂料组合物,其含有共聚物A、聚合物B和防污试剂D,其中,所述共聚物A为通式(1)所示的单体和烯键式不饱和单体(a)和除所述单体(a)以外的烯键式不饱和单体(b)的共聚物,所述单体(a)是含有所述通式(1)中n为2以上的化合物,所述聚合物B为含有1种以上正辛醇/水分配系数P的常用对数logP为0.8以下的单体(b1)的烯键式不饱和单体(b)的聚合物。

1. 一种防污涂料组合物, 含有共聚物A、聚合物B和防污试剂D,  
 所述共聚物A是由通式(1)表示的单体(a)与所述单体(a)以外的烯键式不饱和单体(b)的共聚物,

所述单体(a)含有所述通式(1)中的n为2以上的化合物,

所述聚合物B是含有1种以上的单体(b1)的烯键式不饱和单体(b)的聚合物, 所述单体(b1)的正辛醇/水之间的分配系数P的常用对数logP为0.8以下,

【化1】



式中,  $\text{R}^1$ 表示氢或甲基,  $\text{R}^2$ 表示氢、甲基或苯基,  $\text{R}^3$ 表示可以被碳原子数1~8的烷氧基或苯基取代的碳原子数1~8的烷基或苯基, n表示1~10的整数。

2. 根据权利要求1所述的防污涂料组合物, 其中,  
 所述单体(b)含有15~100质量%的所述单体(b1)。

## 防污涂料组合物

### 【技术领域】

[0001] 本发明涉及一种防污涂料组合物。

### 【背景技术】

[0002] 水生污垢生物如藤壶、锯齿藻、贻贝、苔藓植物、海鞘、绿紫菜、海生菜、粘泥等通过粘附在船舶(特别是船底)、渔网类、渔网配件等捕捞工具等的渔具或发电厂水管等水下结构物上,因而导致船舶等存在诸如功能受损,外观劣化等问题。

为了防止这样的问题,已知(专利文献1~4)将防污涂料组合物涂敷在船舶等上,形成防污涂膜,使防污试剂从防污涂膜缓慢地释放,从而提供长期的防污性能。

[0003] 然而,专利文献1~4中记载的由含有(甲基)丙烯酸烷氧基羰基甲酯基的聚合物形成的防污涂膜的涂膜溶解性显着低,因此难以长期发挥防污性。为了解决这些问题,提出了通过长时间使涂膜溶解来发挥防污性能的技术(专利文献5)。

#### 【现有技术文献】

##### 【专利文献】

[0004] 【专利文献1】日本特公昭63-61989号公报

【专利文献2】日本特开2003-119420号公报

【专利文献3】日本特开2003-119419号公报

【专利文献4】日本特开2002-3776号公报

【专利文献5】W02020/045211号公报

### 【发明内容】

#### 【发明要解决的问题】

[0005] 由专利文献5记载的防污涂料组合物形成的防污涂膜,涂膜溶解性等得到改善,但在海水中浸渍后经过较长时间后,附着的粘泥变厚以至于看不到涂膜面无法通过擦拭除去的状态,或有时会出现裂纹等涂膜异常,因此需要进一步改善。

[0006] 本发明是鉴于这样的情况而完成的,提供一种防污涂料组合物,该防污涂料组合物能够在海水中维持长期稳定的涂膜溶解速度,不会发生如裂纹等的涂膜异常,尤其能够维持针对粘泥的长期防污性能。

#### 【解决问题的方法】

[0007] 根据本发明,提供一种防污涂料组合物,其含有共聚物A、聚合物B和防污试剂D,所述共聚物A是通式(1)所示的所述单体(a)与所述单体(a)以外的烯键式不饱和单体(b)的共聚物,所述单体(a)含有通式(1)中的n为2以上的化合物,所述聚合物B是含有至少1种正辛醇/水分配系数P的常用对数 $\log P$ 为0.8以下的单体(b1)的烯键式不饱和单体(b)的聚合物。

[0008] 本发明人为了解决上述问题进行了深入研究,结果发现含有共聚物A、聚合物B和防污试剂D的组合物可以解决上述问题,从而完成了本发明。

**【具体实施方式】**

[0009] 下面对本发明进行详细说明。

## 1. 防污涂料组合物

本发明的防污涂料组合物含有共聚物A、聚合物B和防污试剂D。

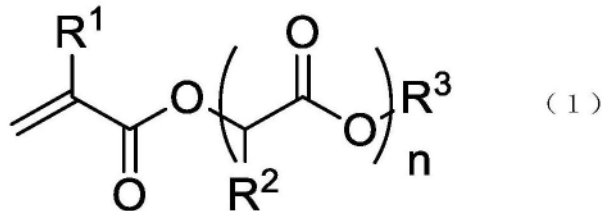
## [0010] 1-1. 共聚物A

共聚物A是单体(a)与单体(a)以外的烯键式不饱和单体(b)的共聚物,包含来源于单体(a)和单体(b)的单体单元。相对于单体(a)和(b)的合计,单体(a)的含量优选为10~90质量%,更优选为20~70质量%。具体而言,例如为10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90质量%,也可以在此处例示的数值的任2个之间的范围内。在这种情况下,涂膜溶解性特别好。

## [0011] 1-1-1. 单体(a)

单体(a)由通式(1)表示。

## [0012] 【化1】



式中, $\text{R}^1$ 表示氢或甲基, $\text{R}^2$ 表示氢、甲基或苯基, $\text{R}^3$ 表示可以被碳原子数1~8的烷氧基或苯基取代的碳原子数1~8的烷基或苯基, $n$ 为1~10的整数。

[0013]  $\text{R}^2$ 优选为氢或甲基。

[0014]  $\text{R}^3$ 的烷氧基或烷基的碳原子数为例如1、2、3、4、5、6、7、8,也可以在此处例示的数值的任2个之间的范围内。 $\text{R}^3$ 为例如甲基,乙基,正丙基,异丙基,正丁基,叔丁基,2-乙基己基、环己基、苄基、苯基、2-甲氧基乙基、4-甲氧基丁基、乙烯基、或烯丙基,优选甲基、乙基、异丙基或正丁基。

[0015]  $n$ 表示1~10的整数, $n$ 例如为1、2、3、4、5、6、7、8、9、10,也可以在此处例示的数值的任2个之间的范围内。

[0016] 单体(a)含有通式(1)中的 $n$ 为2以上的化合物。当含有 $n$ 为2以上的化合物作为单体(a)时,涂膜溶解性提高。单体(a)可以仅由 $n$ 为2以上的化合物构成,也可以为 $n$ 为1的化合物与 $n$ 为2以上的化合物的混合物。

[0017] 单体(a)优选由单体(a1)和单体(a2)构成。单体(a)中的单体(a1)的含量优选为50~80质量%,更优选为55~75质量%,特别优选为60~70质量%。与单体(a2)相比,单体(a1)具有提高涂膜强度、降低涂膜溶解性的性质。因此,如果单体(a1)的含量过少,则涂膜强度有降低倾向,并且经过较长时间后涂膜表面状态容易恶化。另一方面,如果单体(a1)的含量过多,则涂膜的溶解性变低,防污性能有时会降低。

## [0018] &lt;单体(a1)&gt;

单体(a1)是通式(1)的 $n$ 为1的化合物。

作为单体(a1),例如可以列举(甲基)丙烯酸甲氧基羰基甲酯,(甲基)丙烯酸乙氧基羰基甲酯,(甲基)丙烯酸异丙氧基羰基甲酯,(甲基)丙烯酸正丙氧基羰基甲酯,(甲基)丙

烯酸正丁氧基羰基甲酯, (甲基) 丙烯酸叔丁氧基羰基甲酯, (甲基) 丙烯酸2-乙基己氧基羰基甲酯, (甲基) 环己氧基羰基丙烯酸甲酯, (甲基) 丙烯酸苄氧基羰基甲酯, (甲基) 苯氧基羰基丙烯酸甲酯, (甲基) 丙烯酸2-甲氧基乙氧基羰基甲酯, (甲基) 丙烯酸4-甲氧基丁氧基羰基甲酯, (甲基) 芳氧基羰基丙烯酸甲酯, (甲基) 丙烯酸乙烯氧基羰基甲酯, (甲基) 丙烯酸1-(甲氧基羰基) 乙酯, (甲基) 丙烯酸1-(乙氧基羰基) 乙酯, (甲基) 丙烯酸1-(正丙氧基羰基) 乙酯, (甲基) 丙烯酸1-(异丙氧基羰基) 乙酯, (甲基) 丙烯酸1-(正丁氧基羰基) 乙酯, (甲基) 丙烯酸1-(叔丁氧基羰基) 乙酯, (甲基) 丙烯酸 $\alpha$ -(甲氧基羰基) 苄酯, (甲基) 丙烯酸 $\alpha$ -(乙氧基羰基) 苄酯, 优选可列举(甲基) 丙烯酸甲氧基羰基甲酯, (甲基) 丙烯酸乙氧基羰基甲酯, (甲基) 丙烯酸异丙氧基羰基甲酯, (甲基) 丙烯酸正丙氧基羰基甲酯, (甲基) 丙烯酸正丁氧基羰基甲酯, (甲基) 丙烯酸1-(甲氧基羰基) 乙酯, (甲基) 丙烯酸1-(乙氧基羰基) 乙酯。

[0019] <单体(a2)>

单体(a2)是通式(1)的n为2以上的化合物。从长期防污性的观点出发,通式(1)中的n优选为2~6。

[0020] 作为单体(a2),优选含有n为2的化合物和n为3以上的化合物的双方。具体而言,例如,固体成分换算的质量比(n(2)/n(2~10))优选为0.4~0.8,更优选为0.5~0.7。在这种情况下,存在稳定的涂膜溶解持续的趋势。具体地,该值例如为0.40、0.45、0.50、0.55、0.60、0.65、0.70、0.75、0.80,也可以在此处例示的数值的任2个之间的范围内。

[0021] 作为单体(a2), (甲基) 丙烯酸甲基二(氧羰基甲基) 酯、(甲基) 丙烯酸乙基二(氧羰基甲基) 酯、(甲基) 丙烯酸异丙基二(氧羰基甲基) 酯、(甲基) 丙烯酸正丙基二(氧羰基甲基) 酯、(甲基) 丙烯酸正丁基二(氧羰基甲基) 酯、(甲基) 丙烯酸叔丁基二(氧羰基甲基) 酯、(甲基) 丙烯酸2-乙基己基二(氧羰基甲基) 酯、(甲基) 丙烯酸环己基二(氧羰基甲基) 酯、(甲基) 丙烯酸苄基二(氧羰基甲基) 酯、(甲基) 丙烯酸苯基二(氧羰基甲基) 酯、(甲基) 丙烯酸2-甲氧基乙基二(氧羰基甲基) 酯、(甲基) 丙烯酸4-甲氧基丁基二(氧羰基甲基) 酯、(甲基) 丙烯酸烯丙基二(氧羰基甲基) 酯、(甲基) 丙烯酸乙烯基二(氧羰基甲基) 酯、(甲基) 丙烯酸甲基二(1-(氧聚羰基) 乙基) 酯、(甲基) 丙烯酸乙基二(1-(氧聚羰基) 乙基) 酯、(甲基) 丙烯酸正丙基二(1-(氧聚羰基) 乙基) 酯、(甲基) 丙烯酸异丙基二(1-(氧聚羰基) 乙基) 酯、(甲基) 丙烯酸正丁基二(1-(氧聚羰基) 乙基) 酯、(甲基) 丙烯酸叔丁基二(1-(氧聚羰基) 乙基) 酯、(甲基) 丙烯酸甲基二( $\alpha$ -(氧羰基) 苄基) 酯、(甲基) 丙烯酸乙基二( $\alpha$ -(氧羰基) 苄基) 酯, 优选(甲基) 丙烯酸甲基二(氧羰基甲基) 酯、(甲基) 丙烯酸乙基二(氧羰基甲基) 酯、(甲基) 丙烯酸异丙基二(氧羰基甲基) 酯、(甲基) 丙烯酸正丙基二(氧羰基甲基) 酯、(甲基) 丙烯酸正丁基二(氧羰基甲基) 酯、(甲基) 丙烯酸叔丁基二(1-(氧聚羰基) 乙基) 酯、(甲基) 丙烯酸乙基二(1-(氧聚羰基) 乙基) 酯、(甲基) 丙烯酸甲基聚(氧羰基甲基) 酯、(甲基) 丙烯酸乙基聚(氧羰基甲基) 酯、(甲基) 丙烯酸异丙基聚(氧羰基甲基) 酯、(甲基) 丙烯酸正丙基聚(氧羰基甲基) 酯、(甲基) 丙烯酸正丁基聚(氧羰基甲基) 酯、(甲基) 丙烯酸叔丁基聚(氧羰基甲基) 酯、(甲基) 丙烯酸2-乙基己基聚(氧羰基甲基) 酯、(甲基) 丙烯酸环己基聚(氧羰基甲基) 酯、(甲基) 丙烯酸苄基聚(氧羰基甲基) 酯、(甲基) 丙烯酸苯基聚(氧羰基甲基) 酯、(甲基) 丙烯酸2-甲氧基乙基聚(氧羰基甲基) 酯、(甲基) 丙烯酸4-甲氧基丁基聚(氧羰基甲基) 酯、(甲基) 丙烯酸烯丙基聚(氧羰基甲基) 酯、(甲基) 丙烯酸乙烯基聚(氧羰基甲基)

酯、(甲基)丙烯酸甲基聚(1-(氧聚羰基)乙基)酯、(甲基)丙烯酸乙基聚(1-(氧聚羰基)乙基)、(甲基)丙烯酸正丙基聚(1-(氧聚羰基)乙基)酯、(甲基)丙烯酸异丙基聚(1-(氧聚羰基)乙基)酯、(甲基)丙烯酸正丁基聚(1-(氧聚羰基)乙基)酯、(甲基)丙烯酸叔丁基聚(1-(氧聚羰基)乙基)酯、(甲基)丙烯酸甲基聚( $\alpha$ -(氧羰基)苄基)酯、(甲基)丙烯酸乙基聚( $\alpha$ -(氧羰基)苄基)酯,优选(甲基)丙烯酸甲基聚(氧羰基甲基)酯、(甲基)丙烯酸乙基聚(氧羰基甲基)酯、(甲基)丙烯酸异丙基聚(氧羰基甲基)酯、(甲基)丙烯酸正丙基聚(氧羰基甲基)酯、(甲基)丙烯酸正丁基聚(氧羰基甲基)酯、(甲基)丙烯酸甲基聚(1-(氧聚羰基乙基))酯、(甲基)丙烯酸乙基聚(1-(氧聚羰基乙基))酯等。

[0022] 1-1-2. 单体(b)

单体(b)是单体(a)以外的烯键式不饱和单体。单体(b)可分为单体(b1)和单体(b2)。

[0023] <单体(b1)>

单体(b1)为正辛醇/水之间的分配系数P的常用对数 $\log P$ 为0.8以下的烯键式不饱和单体。

[0024] 分配系数P是指物质由正辛醇和水组成的两相溶剂体系中,某种物质在各相中的分配浓度之比,  $\log P$ 是分配系数P的常用对数。 $\log P$ 值越小意味着亲水性越高(亲油性越低)。本文所用的 $\log P$ 是指基于Crippen's fragmentation法(J.Chem.Inf.Comput.Sci., 27, 21 (1987))计算的值。该方法的 $\log P$ 可以使用例如PerkinElmer 公司的 ChemDraw Professional 17.0 程序来计算。

[0025] 从对粘泥的耐污染性的观点出发, $\log P$ 优选为0.75以下,更优选为0.7以下。另外,从涂膜的耐水性的观点出发,优选为-0.8以上。 $\log P$ 例如为-0.80~0.80,具体为-0.80、-0.75、-0.70、-0.65、-0.60、-0.55、-0.50、-0.45、-0.40、-0.35、-0.30、-0.25、-0.20、-0.15、-0.10、-0.05、0.00、0.05、0.10、0.15、0.20、0.25、0.30、0.35、0.40、0.45、0.50、0.55、0.60、0.65、0.70、0.75、0.80,也可以在此处例示的数值的任2个之间的范围内。

[0026] 作为单体(b1),例如可列举甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、N-(2-羟乙基)(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸2,3-二羟丙酯、(甲基)丙烯酰胺、丙烯酰吗啉、(甲基)丙烯酸2-(乙酰乙酰氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-(2-羟基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸4-(2,3-二羟基丙氧基)丁酯、(甲基)丙烯酸2-[2-[2-(2-羟基乙氧基)乙氧基]乙氧基]乙酯、琥珀酸单(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)、N-(3-二甲氨基丙基)、(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酯、(甲基)丙烯酸 $\gamma$ -丁内酯、N,N'-二甲基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸2-(2-甲氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸、(甲基)羟丙酯丙烯酸酯、丙烯酸2-甲氧基乙酯、丙烯酸2-甲氧基丙酯、(甲基)丙烯酸2-[2-(2-乙氧基乙氧基)乙氧基]乙酯、(甲基)丙烯酸4-(2,3-环氧丙氧基)丁酯、N-异丙基丙烯酰胺、2-(二甲基氨基)乙基丙烯酸酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯、丙烯酸4-羟基丁酯、丙烯酸甲氧基甲酯、丙烯酸四氢糠酯等(甲基)丙烯酸酯类等;

马来酸二甲酯、富马酸二甲酯等二元酸的二烷基酯化合物;

具有乙酸乙烯酯、N-乙烯基吡咯烷酮等的官能团的乙烯化合物。

[0027] 其中,优选丙烯酸2-甲氧基乙酯,丙烯酸四氢糠酯,甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯,丙烯酸2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯,(甲基)羟丙酯丙烯酸酯,(甲基)丙烯酸缩水甘油酯,(甲基)丙烯酸2-氧代四氢呋喃-3-基酯,醋酸乙烯酯,1-乙基-2-吡咯烷酮。

这些单体(b1)可以单独或2种以上组合使用。

[0028] <单体(b2)>

单体(b2)是从单体(b)中除去单体(b1)的单体,可以列举单体(b1)以外的(甲基)丙烯酸酯、乙烯基化合物、芳香族化合物、二元酸的二烷基酯化合物等。另外,本说明书中,(甲基)丙烯酸酯是指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

[0029] 作为单体(b1)以外的(甲基)丙烯酸酯,例如,可以列举甲基丙烯酸2-甲氧基乙酯,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)丙烯酸糠酯,甲基丙烯酸2-甲氧基丙酯,(甲基)丙烯酸3-甲氧基丁酯,(甲基)丙烯酸苄酯,(甲基)丙烯酸苯酯,(甲基)丙烯酸2-乙氧基乙酯,(甲基)丙二醇单甲基丙烯酸酯,(甲基)丙烯酸糠酯等的(甲基)丙烯酸酯类;(甲基)丙烯酸三异丙基甲硅烷基酯,(甲基)丙烯酸叔丁基二苯基甲硅烷基酯,(甲基)丙烯酸三正辛基甲硅烷基酯,丙烯酸(甲基)三-2-乙基己基甲硅烷基酯等的(甲基)丙烯酸甲硅烷基酯类等。

作为所述乙烯基化合物可以列举具有氯乙烯、偏二氯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯腈、苯甲酸乙烯酯、新壬酸乙烯酯、新癸酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、丁基乙烯基醚、月桂基乙烯基醚等官能团的乙烯基化合物。

作为所述芳香族化合物,可以列举苯乙烯、乙烯基甲苯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯等。

作为所述二元酸的二烷基酯化合物,可以列举马来酸二丁酯、富马酸二甲酯等。

[0030] 1-1-3. 共聚物A的物理性质及制造方法

共聚物A的重均分子量(Mw)优选为5000~300000。如果分子量小于5000,防污涂膜的涂膜会变脆弱、容易剥离或起裂纹,且超过300000时,聚合物溶液的粘度增加,使其难以处理。具体地,该Mw可以在例如5000、10000、20000、30000、40000、50000、60000、70000、80000、90000、100000、200000、300000的范围内,也可以在此处例示的数值的任2个之间的范围内。

[0031] 用于测量Mw的方法可以列举凝胶渗透色谱法(GPC法)。

[0032] 共聚物A可以为单体(a1)、单体(a2)与单体(b1)、单体(b2)的随机共聚物、交替共聚物、周期的共聚物、或嵌段共聚物的任一共聚物。

[0033] 共聚物A例如可以通过在聚合引发剂的存在下使单体(a1)、单体(a2)、以及单体(b1)、单体(b2)聚合而得到。

[0034] 作为聚合引发剂,例如可以列举2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)、2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮二异丁酸二甲酯、2,2'-偶氮二(N-丁基-2-甲基)丙酰胺等偶氮化合物;过氧化苯甲酰、二叔丁基过氧化物、过氧化苯甲酸叔丁酯、叔丁基过氧化异丙基碳酸酯、过氧化-2-乙基己酸叔丁酯、过氧化-2-乙基己酸叔己酯、过氧化二叔己基、过氧化-2-乙基己基单碳酸叔丁酯、二叔丁基过氧化物、1,1,3,3-四甲基丁基过氧新癸酸酯、过氧化新癸酸叔戊酯、过氧化新戊酸叔己酯、过氧化新戊酸叔戊酯、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化-2-乙基己酸酯等过氧化物等。这些聚合引发剂可以单

独或2种以上组合使用。作为所述聚合引发剂,特别优选2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)、2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮二异丁酸二甲酯和1,1,3,3-过氧-2-乙基己酸四甲基丁基酯。通过适当设定聚合引发剂的使用量可以调整共聚物A的分子量。另外,为了调整所得聚合物的分子量,可以使用链转移剂。作为链转移剂,例如可以列举正十二烷基硫醇等硫醇类;巯基乙酸辛酯等巯基乙酸酯类; $\alpha$ -甲基苯乙烯二聚体、萘品油烯。

[0035] 作为聚合方法可以列举溶液聚合、块状聚合、乳化聚合、悬浮聚合和非水分散聚合。其中,从能够简便且正确地得到共聚物A的观点出发,特别优选溶液聚合或非水分散聚合。

[0036] 在聚合反应中,可以根据需要使用有机溶剂。作为有机溶剂没有特别限定,例如可以列举二甲苯、甲苯等芳香族烃溶剂;脂肪族烃溶剂;乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸异丁酯、乙酸甲氧基丙酯、丙二醇1-单甲醚、2-单甲醚等酯类溶剂。可以列举乙酸酯;异丙醇、丁醇、丙二醇单甲醚等醇类溶剂;二恶烷、二乙醚、二丁醚等醚类溶剂;甲基乙基酮、甲基异丁基酮等酮类溶剂。

其中,优选乙酸丁酯、乙酸异丁酯、丁醇、丙二醇单甲醚、丙二醇1-单甲醚2-乙酸酯、甲苯、二甲苯。这些溶剂可以单独或2种以上组合使用。

聚合反应中的反应温度可以根据聚合引发剂的种类等适当设定,通常为50~160℃、优选为60~150℃。

[0037] 聚合反应优选在氮气、氩气等惰性气体气氛下进行。

[0038] 1-2. 聚合物B

聚合物B是单体(a)以外的烯键式不饱和单体(b)的聚合物,所述单体(b)包含1种以上的单体(b1)。聚合物B可以是仅含有单体(b1)的单体聚合物,也可以是含有单体(b1)和单体(b2)的单体聚合物。聚合物B可以是1种单体的均聚物,也可以是多种单体的共聚物。单体(b1)的含量相对于单体(b1)与单体(b2)的总和(即单体(b)中的单体(b1)的含量)优选为15~100%。更优选为20~100质量%。具体而言,单体(b1)的含量例如为15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、100质量%,也可以在此处例示的数值的任2个之间的范围内。在这种情况下,对粘泥的防污性能特别好。

[0039] 聚合物B的重均分子量(Mw)优选为3000~300000。如果分子量小于3000则防污涂膜的涂膜变脆弱、容易剥离或起裂纹,并且,若超过300000,则会使聚合物溶液的粘度增加,变得难以操作。具体而言该Mw例如为3000、4000、5000、10000、20000、30000、40000、50000、60000、70000、80000、90000、100000、200000、300000,也可以在此处例示的数值的任2个之间的范围内。

[0040] 聚合方法、引发剂、溶剂、温度、其他条件、Mw测定方法等可以适用共聚物A中已记述的手法。

[0041] 本发明组合中聚合物B的含量没有特别限制,但与共聚物A的含量比率以固体成分换算,质量比(聚合物B/共聚物A)通常为0.01~14.0,优选为0.05~3.0。该质量比例例如为0.01、0.05、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0、3.0、5.0、10.0、14.0,也可以在此处例示的数值的任2个之间的范围内。

[0042] 1-3. 防污试剂D

作为防污试剂例如可以列举无机防污试剂和有机防污试剂。

作为无机试剂的例如可以列举氧化亚铜、硫氰酸铜(通用名:罗丹铜)和铜粉。其中,特别优选氧化亚铜和罗丹铜,从长期保存稳定性的观点考虑,优选用甘油、蔗糖、硬脂酸、月桂酸、卵磷脂、矿物油等进行表面处理的氧化亚铜。

作为有机试剂例如可以列举2-巯基吡啶-N-氧化物铜(通用名:吡啶硫酮铜)、2-巯基吡啶-N-氧化物锌(通用名:吡啶硫酮锌)、亚乙基双二硫代氨基甲酸锌(通用名:Zineb)、4,5-二氯-2-正辛基-3-异噻唑酮(通用名:SeaNine211)、3,4-二氯苯基-N-N-二甲基脲(通用名:Diuron)、2-甲硫基-4-叔丁基氨基-6-环丙氨基-均三嗪(通用名:Irgalol1051)、2-(对氯苯基)-3-氰基-4-溴-5-三氟甲基吡咯(通用名:Econea28)、4-[1-(2,3-二甲基苯基)乙基]-1H-咪唑(通用名:美托咪定)等。

这些防污试剂可以单独使用1种或2种以上组合使用。

[0043] 本发明的组合物中的防污试剂的含量没有特别限制,但以固体成分换算通常为0.1~60.0质量%。防污试剂的含量例如为0.1、0.5、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60质量%,也可以在此处例示的数值的任2个之间的范围内。

[0044] 1-4.其他添加剂

另外,本发明的防污涂料树脂可以根据需要添加除共聚物A和聚合物B以外的树脂成分、溶出调节剂、增塑剂、颜料、染料、消泡剂、脱水剂、触变剂、有机溶剂等作为防污涂料。

[0045] 作为溶解调节剂,可以列举例如松香、松香衍生物、环烷酸、环烯基羧酸、双环烯基羧酸、叔碳酸、三甲基异丁烯基环己烯羧酸及其金属盐或上述脂环族烃树脂等单羧酸。这些可以单独或2种以上组合使用。

作为松香衍生物,可以列举氢化松香、歧化松香、马来化松香、甲酰化松香和聚合松香。

作为脂环式烃树脂,可以列举Quinton1500、1525L、1700(商品名,日本Zeon会社制造)等市售品。

其中,优选松香、松香衍生物、环烷酸、叔羧酸和三甲基异丁烯基环己烯甲酸,或这些的金属盐。

[0046] 作为增塑剂,可以列举磷酸酯、邻苯二甲酸酯、己二酸酯、癸二酸酯、聚酯、环氧化大豆油、烷基乙烯基醚聚合物、聚亚烷基二醇、叔壬基五硫化物、凡士林、聚丁烯、偏苯三酸三(2-乙基己基)酯、硅油、氯化石蜡等。这些可以单独或2种以上组合使用。

[0047] 作为脱水剂,可以列举硫酸钙,合成沸石吸附剂,原酸酯类,硅酸盐如四甲氧基硅烷和四乙氧基硅烷等,或异氰酸酯类、碳二亚胺类和碳二咪唑类。这些可以单独或2种以上组合使用。

[0048] 2.防污涂料组合物的制造方法

本发明的防污涂料组合物,例如可以通过使用分散机将含有共聚物A、聚合物B和防污试剂,其他添加剂等的混合液来混合分散制造。

作为所述混合液优选通过将共聚物A、聚合物B、防污试剂等各种材料溶解或分散在溶剂中来制备。

作为所述分散机,例如可以适当地使用能够用作微粉碎机的分散机。例如可以使用市售的均质混合机、砂磨机、珠磨机、分散机等。或者也可以使用配备有搅拌器的容器添

加的用于混合分散的玻璃珠等来混合分散所述混合液。

### [0049] 3. 防污处理方法、防污涂膜及涂装物

本发明的防污处理方法中,使用防污涂料组合物在被涂膜形成物的表面形成防污涂膜。根据本发明的防污处理方法,防污涂膜从表面逐渐溶解,所述涂膜表面不断更新,从而防止水生污垢生物的附着。

作为被涂膜形成物例如可列举船舶(特别是船底)、渔具、水中结构物等。

防污涂膜的厚度可以根据被涂膜形成物的种类、船舶的航行速度、海水温度等适当设定。例如,当被涂膜形成物为船底时,防污涂层的厚度通常为50~700 $\mu\text{m}$ ,优选100~600 $\mu\text{m}$ 。

### 【实施例】

[0050] 以下以所示的实施例等进一步明确本发明的特征。然而,本发明不限于实施例等。

各制造例、实施例及比较例中的%表示质量%。重均分子量( $M_w$ )是通过GPC测定的值(聚苯乙烯换算值)。GPC的条件如下。

装置:Tosoh株式会社制造的HLC-8320GPC

色谱柱:TSKgelSuperHZM-M2根

流速:0.35mL/min

探测器:RI

柱恒温槽温度:40 $^{\circ}\text{C}$

洗脱液:THF

加热残留成分是根据JISK5601-1-2:1999(ISO3251:1993)“涂料成分试验方法-加热残留成分”测定的值。

表4~表6中的logP使用PerkinElmer公司的ChemDrawProfessional17Suite程序所得的值。

### [0051] 1. 制造例

#### 1-1. 单体a1的制造

<制造例1(单体a1-1制造)>

在配备有温度计、冷凝器、搅拌器和滴液漏斗的四口烧瓶中加入氯乙酸甲酯:109g(1.00mol)、丙烯酸:72g(1.00mol)、4-甲氧基苯酚:0.1g、乙酸乙酯:500g,搅拌时保持在40 $^{\circ}\text{C}$ 以下滴加三乙胺:101g(1.00mol)。滴加结束后,在70~80 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌6小时。反应结束后,依次用自来水、盐酸水、小苏打水将有机层洗净后,减压浓缩馏去溶剂得到单体a1-1:129.7g。

#### [0052] <制造例2~3(单体a1-2~a1-3的制造)>

使用表1所示的原料,通过与制造例1同样的操作进行反应而得到单体a1-2~a1-3。制造例1~3的反应条件和产量如表1所示。

### [0053] 【表1】

表1					原料(g)										产量
制造例	单体	R1	R2	R3	CAMe	CAEt	CAIPr	CAnBu	CPAMe	AA	MAA	TEA	乙酸乙酯	MEHQ	(g)
1	a1-1	H	H	Me	109					72		101	500	0.1	129.7
2	a1-2	H	H	Et		123				72		101	500	0.1	142.3
3	a1-3	Me	H	Et		123					86	101	500	0.1	155.0

[0054] 1-2. 单体(a2)的制造例

<制造例8(单体a2-1的制造)>

(第1反应)

向配备有温度计、冷凝器和搅拌器的四口烧瓶中加入一氯乙酸钠:215g(1.85mol)、氯乙酸甲酯:201g(1.85mol)和N-甲基-2-吡咯烷酮:300g,并在70~80℃下搅拌6小时。反应完成后,将甲苯:500ml加入到反应溶液中,依次用自来水、盐酸水、小苏打水将有机层洗净后,减压浓缩蒸馏除去溶剂得到氯乙酸甲氧基羰基甲酯:262g。

[0055] (第2反应)

接着,向配备有温度计、冷凝器、搅拌器和滴液漏斗的四口烧瓶中加入第1反应的产物氯乙酸甲氧基羰基甲酯:200g(1.20mol)、丙烯酸:87g(1.20mol)、4-甲氧基苯酚:0.1g、乙酸乙酯:500g,搅拌时将温度保持在40℃以下且滴加三乙胺:122g(1.20mol)。滴加结束后,在70~80℃下搅拌6小时。反应结束后,依次用自来水、盐酸水、小苏打水将有机层洗净后,减压浓缩蒸馏除去溶剂得到单体a2-1:230.6g。

[0056] <制造例9~22(单体a2-2~a2-15的制造)>

使用表2所示的原料,进行与制造例8同样操作的反应得到如表2所示的单体a2-2~a2-1

5. 制造例8~22的反应条件和产量如表2所示。

[0057] 【表2】

表2					第1反应					第2反应					产量		
制造例	单体	R1	R2	R3	n	原料(g)				中间体 产量(g)	原料(g)					(g)	
						CANa	CAMe	CAEt	NMP		中间体	AA	MAA	TEA	乙酸乙酯		MEHQ
8	a2-1	H	H	Me	2	215	201		300	262	200	87		122	500	0.1	230.6
9	a2-2	H	H	Et	2	199		209	300	269	200	80		112	500	0.1	227.5
10	a2-3	Me	H	Et	2	199		209	300	269	200		95	112	500	0.1	227.5
11	a2-4	H	H	Me	3	321	150		300	260	200	64		90	500	0.1	220.1
12	a2-5	H	H	Et	3	305		160	300	266	200	60		85	500	0.1	218.3
13	a2-6	Me	H	Et	3	305		160	300	266	200		72	85	500	0.1	218.3
14	a2-7	H	H	Me	4	384	119		300	261	200	51		72	500	0.1	232.8
15	a2-8	H	H	Et	4	349		123	300	252	200	49		68	500	0.1	193.6
16	a2-9	Me	H	Et	4	349		123	300	252	200		58	68	500	0.1	193.6
17	a2-10	H	H	Me	5	419	98		300	258	200	42		59	500	0.1	208.8
18	a2-11	H	H	Et	5	373		98	300	241	200	41		57	500	0.1	177.0
19	a2-12	Me	H	Et	5	382		100	300	247	200		49	57	500	0.1	177.0
20	a2-13	H	H	Me	6	437	81		300	251	200	36		51	500	0.1	191.8
21	a2-14	H	H	Et	6	408		86	300	246	200	35		49	500	0.1	165.0
22	a2-15	Me	H	Et	6	408		86	300	246	200		42	49	500	0.1	165.0

[0058] 表1和表2中的原料详情如下。

AA:丙烯酸

MAA:甲基丙烯酸

NMP:N-甲基-2-吡咯烷酮

CANa:一氯乙酸钠

CPANa:2-氯丙酸钠

CAMe: 氯乙酸甲酯

CAEt: 氯乙酸乙酯

CAiPr: 氯乙酸异丙酯

CANBu: 氯乙酸正丁酯

CPAMe: 2-氯丙酸甲酯

MEHQ: 4-甲氧基苯酚

TEA: 三乙胺

[0059] 1-3. 共聚物溶液的制造例

<制造例P1(共聚物溶液A-1的制造)>

在配备有温度计、冷凝器、搅拌器和滴液漏斗的四口烧瓶中作为溶剂加入二甲苯: 80g以及1-丁醇: 20g, 通入氮气, 在搅拌时保持在88℃。然后, 将表3所示配合量(g)的单体(a)和单体(b), 与作为聚合引发剂的1,1,3,3-四甲基丁基过氧化-2-乙基己酸酯: 2.0g(初期添加)的混合液在保持88℃同时在3小时内滴加。然后, 在88℃下搅拌1小时后, 每1小时添加3次1,1,3,3-四甲基丁基过氧化-2-乙基己酸酯: 0.1g, 在相同温度下搅拌2小时后, 冷却至室温, 得到共聚物溶液A-1。A-1的加热残留成分和M<sub>w</sub>如表3所示。

[0060] <制造例P2~P5(共聚物溶液A-2~A-5的制造)>

除了使用表3所示的单体和溶剂以外, 通过与制造例P1同样地操作进行聚合反应而得到共聚物溶液A-2~A-5。各聚合物的加热残留成分和M<sub>w</sub>如表3所示。表中原料的配合量的数值单位为g。

[0061] 【表3】

表3		制造例				
		P1	P2	P3	P4	P5
单体 (a)	a1-1	33				
	a1-2		40	40		20
	a1-3				47	23
	a2-1	10				
	a2-2		12	12		4
	a2-3				8	4
	a2-4	4				
	a2-5		5	5		3
	a2-6				2	2
	a2-7	1				
	a2-8		1	1		1
	a2-9				1	1
	a2-10	1				
	a2-11		1	1		1
	a2-12				1	1
a2-13	1					
a2-14		1	1			
a2-15				1		
单体(b)	甲基丙烯酸甲酯	40	30	40	30	30
	丙烯酸2-甲氧基乙酯	10	10		10	10
单体固体成分的合计		100	100	100	100	100
溶剂	二甲苯	80	80	50	100	50
	1-丁醇	20	20			
	乙酸丁酯			50		50
重均分子量(Mw)		31200	31400	29900	29900	29900
加热残留成分(%、125°C、1小时)		51.5	51.2	51.3	51.3	51.3
聚合物溶液名称		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5

[0062] 1-4. 聚合物溶液的制造例<制造例P6(聚合物溶液B-1的制造)>

向配备有温度计、冷凝器、搅拌器和滴液漏斗的四口烧瓶中,作为溶剂,加入乙酸丁酯:56g,通入氮气,在搅拌时将温度保持在 $125 \pm 5^\circ\text{C}$ 。然后,对表4所示的配合量(g)的单体(b1)和单体(b2)、聚合引发剂2:1.6g(初期添加),乙酸丁酯:2g的混合溶液进行加热,同时将温度保持在 $125 \pm 5^\circ\text{C}$ 在2小时内将其滴加。然后,在 $125 \pm 5^\circ\text{C}$ 下搅拌30分钟后,将聚合引发剂2:0.1g在每30分钟添加2次,且在相同温度下搅拌1小时后,冷却至室温,用二甲苯:22g稀释,得到聚合物溶液B-1。B-1的加热残留成分和Mw如表4所示。表中原料的配合量的数值单位为g。

[0063] <制造例P7~P21(聚合物溶液B-2~B-15以及C-1的制造)>

除了使用表4~表6所示的单体、聚合引发剂以及溶剂以外,通过与制造例P6同样地操作进行聚合反应得到聚合物溶液B-2~B-15以及C-1。各聚合物的加热残留成分和

Mw如表4~表6所示。表中原料的配合量的数值单位为g。

【0064】 【表4】

表4		logP	制造例															
			P6	P7	P8	P9	P10	P11	P12	P13	P14	P15	P16					
单体(b1)	丙烯酸四氢糠酯	0.78			108													
	丙烯酸2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯	0.67			84													
	甲基丙烯酸缩水甘油酯	0.57					66											
	甲基丙烯酸2-氧代四氢呋喃-3-基酯	0.53				84												
	丙烯酸2-甲氧基乙酯	0.48	60	120			24	12										
	甲基丙烯酸2-羟乙酯	0.47									54							
	丙烯酸羟丙酯	0.44																
	甲基丙烯酸2-(乙酰乙酰氧基)乙酯	0.27										48						
	N,N-二甲基丙烯酰胺	0.2															6.5	
	丙烯酰胺	-0.2																13
丙烯酸2,3-二羟丙酯	-0.41				12													
甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯	-0.76																	
单体(b2)	甲基丙烯酸甲酯	0.99	60		12	24	36											30
	丙烯酸乙酯	0.98																97.5
单体固体成分的合计			120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	150
单体(b1)的组成比率(质量%)			50	100	90	80	70	75	55	45	40	15	20					
聚合引发剂	初期				3	3	3											2.1
	追加(2次)		1.6				1.6											
链转移剂	滴液漏斗		0.1				0.1											10
	四口烧瓶																	
溶剂	滴液漏斗		2	4	2	2	2											4
	稀释		22	2	4	4	22	4	2	4	2	6	4					
反应温度(°C)±5°C			125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	100
重均分子量(Mw)			34800	17500	17200	16700	35300	17600	16900	16900	17000	12600	6300					
加热残留成分(%、125°C、1小时)			59.3	59.4	59.3	59.2	59.5	59.4	59.5	59.7	59.6	64.5	75.2					
聚合物溶液名称			B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7	B-8	B-9	B-10	B-11					

【0065】 【表5】

表5		logP	制造例		
			P17	P18	P19
单体 (b1)	乙酸乙烯酯	0.54	132	90	40
	1-乙烯基-2-吡咯烷酮	0.24		18	
	马来酸二甲酯	0.17			73
单体(b2)	新壬酸乙烯酯	4.14			7
	新癸酸乙烯酯	4.47		12	
单体固体成分的合计			132	120	120
单体(b1)的组成比率(质量%)			100	90	94.2
聚合 引发剂	初期	聚合引发剂1	1.5		
		聚合引发剂3		0.5	10
	追加(2次)	聚合引发剂1	0.1		
		聚合引发剂3		0.1	1
溶剂	四口烧瓶	乙酸丁酯	56	60	57
	滴液漏斗	乙酸丁酯	2	6	2
	稀释	乙酸丁酯			9
		二甲苯	10	14	
反应温度(°C)±5°C			125	125	125
重均分子量(Mw)			16800	26400	3900
加热残留成分(%、125°C、1小时)			65.5	61.3	65.5
聚合物溶液名称			B-12	B-13	B-14

[0066] 【表6】

表6		logP	制造例	
			P20	P21
单体 (b1)	N,N-二甲基丙烯酰胺	0.2	6.5	
	丙烯酰吗啉	-0.2	6.5	
单体(b2)	甲基丙烯酸甲酯	0.99	84.5	
	丙烯酸乙酯	0.98	32.5	
	甲基丙烯酸2-甲氧基乙酯	0.83		120
单体固体成分的合计			130	120
单体(b1)的组成比率(质量%)			10	0
聚合引发剂	初期	聚合引发剂1	3.7	3
	追加(2次)	聚合引发剂1	0.1	0.1
溶剂	四口烧瓶	乙酸丁酯	60	74
	滴液漏斗	乙酸丁酯	4	4
	稀释	二甲苯	6	2
反应温度(°C)±5°C			125	125
重均分子量(Mw)			17100	16900
加热残留成分(%、125°C、1小时)			59.8	59.7
聚合物溶液名称			B-15	C-1

[0067] 表4~表6的各成分的详细内容如下。

聚合引发剂1:1,1,1,3,3-四甲基丁基过氧化-2-乙基己酸酯:商品名“PerOcta0”(日油会社制)

聚合引发剂2:过氧化辛酸叔丁酯:商品名“Per-butyl0”(日油会社制)

聚合引发剂3:过氧化叔丁基异丙基碳酸酯:商品名“Per-butyl1”(日油会社制)

丙烯酸2,3-二羟丙酯:商品名“丙烯酸2,3-二羟丙酯”(日本触媒会社制造)

新壬酸乙烯酯:商品名“Veova9”(Hexion会社制造)

新癸酸乙烯酯:商品名“Veova10”(Hexion会社制造)

甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯:商品名“聚乙二醇单甲醚丙烯酸酯(n=约9)”,分子量约470(东京化成工业会社制造)

[0068] 1-5.其他制造例

<制造例D1(脂松香溶液的制造)>

将中国产脂松香(WW)300g和二甲苯310g加入配备有温度计、回流冷凝器和搅拌器的烧瓶中,在70~80°C减压回流脱水1小时,得到脂松香的二甲苯溶液(棕色透明液体,50%固体)。所得溶液的加热残留成分为50.3%。

[0069] <制造例D2(脂松香锌盐溶液的制造)>

在配备有温度计、回流冷凝器和搅拌器的烧瓶中加入中国产脂松香(WW)240g与二甲苯360g,进一步地,为了使所述松香中的树脂酸全部形成锌盐加入氧化锌120g,在70~80°C减压回流脱水3小时。然后,冷却并过滤得到脂松香锌盐的二甲苯溶液(深棕色透明液体,固含量50%)。所得溶液的加热残余成分为50.2%。

[0070] <制造例D3(氢化松香锌盐溶液的制造)>

除将制造例D2中的中国产脂松香(WW)变更为氢化松香外,用与制造例D2同样的方法得到氢化松香锌盐的二甲苯溶液(深棕色透明液体,固含量50%)。

[0071] 2. 实施例1~24及比较例1~2(涂料组合物的制备)

将表7~表10所示的成分以同表所示的比例(质量%)配合,与直径1.5~2.5mm的玻璃珠混合分散来制作涂料组合物。

[0072] 【表7】

表7		实施例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	
共聚物A	共聚物溶液A-1	19								
	共聚物溶液A-2		19							
	共聚物溶液A-3			19	19	19	19	19	19	
聚合物B	聚合物溶液B-1	6		6						
	聚合物溶液B-2		6		6					
	聚合物溶液B-3					6				
	聚合物溶液B-4						6			
	聚合物溶液B-5							6		
	聚合物溶液B-6								6	
溶出调节剂	氢化松香锌盐溶液								6	
	脂松香锌盐溶液	6		6		6		6		
	脂松香溶液		6		6		6			
防污试剂	氧化亚铜	45	45	45	45	45	45	45	45	
	吡啶硫酮铜	3	3	3	1	3	3	3	3	
	SeaNine				2					
颜料	铁丹	2	2	2	2	2	2	2	2	
	滑石	2	2	2	2	2	2	2	2	
	氧化锌	4	4	4	4	4	4	4	4	
	氧化钛	1	1	1	1	1	1	1	1	
其他添加剂	Disparlon A 603-20X	3	3	3	3	3	3	3	3	
	四乙氧基硅烷	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	磷酸三甲苯酯	2	2	2	2	2	2	2	2	
溶剂	二甲苯	3.5	5.5	3.5	5.5	3.5	5.5	3.5	5.5	
	1-丁醇		1		1		1		1	
	丙二醇单甲醚	3		3		3		3		
合计		100	100	100	100	100	100	100	100	
试验例1 旋转试验	平均涂膜 溶解量 ( $\mu\text{m}/\text{月}$ )	初期~6个月	7.0	6.8	5.5	7.1	4.7	5.5	5.9	6.3
		6~12个月	7.0	3.8	4.3	5.5	3.7	4.3	4.8	4.9
		12~18个月	5.0	7.4	4.9	6.3	4.2	4.9	5.2	5.6
		18~24个月	5.0	6.0	4.6	5.8	3.5	4.6	4.9	5.1
	24个月后的涂膜状态		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
试验例2 防污试验	12个月后		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
	24个月后		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
	30个月后		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	

[0073] 【表8】

表8		实施例								
		9	10	11	12	13	14	15	16	
共聚物A	共聚物溶液A-2					19				
	共聚物溶液A-3	19	19	19	19		19	19	19	
聚合物B	聚合物溶液B-7	6								
	聚合物溶液B-8		6							
	聚合物溶液B-9			6						
	聚合物溶液B-10				6					
	聚合物溶液B-11					6				
	聚合物溶液B-12						6			
	聚合物溶液B-13							6		
溶出调节剂	聚合物溶液B-14								6	
	氢化松香锌盐溶液					6				
	脂松香锌盐溶液	6	6		6		6	6		
防污试剂	脂松香溶液			6					6	
	氧化亚铜	45	45	45	45	45	45	45	45	
	吡啶硫酮铜	3	3	3	3	3	3	1	3	
颜料	Zineb							4		
	铁丹	2	2	2	2	2	2	2	2	
	滑石	2	2	2	2	2	2	1	2	
	氧化锌	4	4	4	4	4	4	3	4	
其他添加剂	氧化钛	1	1	1	1	1	1	1	1	
	Disparlon A 603-20X	3	3	3	3	3	3	3	3	
	四乙氧基硅烷	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
溶剂	磷酸三甲苯酯	2	2	2	2	2	2	2	2	
	二甲苯	6.5	6.5	3.5	5.5	3.5	3.5	3.5	5.5	
	1-丁醇				1				1	
	丙二醇单甲醚			3		3	3	3		
合计		100	100	100	100	100	100	100	100	
试验例1 旋转试验	平均涂膜 溶解量 ( $\mu\text{m}/\text{月}$ )	初期~6个月	7.3	7.5	8.2	8.7	9.0	6.8	6.9	6.5
		6~12个月	5.6	5.8	6.4	6.7	5.0	5.2	5.3	5.0
		12~18个月	6.5	6.6	7.3	7.6	10.0	5.9	6.2	5.7
		18~24个月	6.0	6.2	6.8	7.1	8.0	5.5	5.7	5.3
	24个月后的涂膜状态	○	○	○	○	○	○	○	○	
试验例2 防污试验	12个月后	○	○	○	○	○	○	○	○	
	24个月后	○	○	○	○	○	○	○	○	
	30个月后	○	○	○	○	○	○	○	○	

[0074] 【表9】

表9		实施例								
		17	18	19	20	21	22	23	24	
共聚物 A	共聚物溶液A-3	21	13	8	2			23	19	
	共聚物溶液A-4					16				
	共聚物溶液A-5						22			
聚合物B	氯乙烯/乙酸乙烯酯共聚树脂	4								
	聚合物溶液B-6		12							
	聚合物溶液B-7			17						
	聚合物溶液B-9				23					
	聚合物溶液B-11					9				
	聚合物溶液B-13						3			
	聚合物溶液B-14							2		
溶出调节剂	氯化松香锌盐溶液				13					
	脂松香锌盐溶液			13			6	6		
	脂松香溶液	6	6			13			6	
防污试剂	氧化亚铜	45	45				45	45	45	
	吡啶硫酮铜	3	3	8			3	3	3	
	Sea Nine			5		4				
	Econea 028				7					
	Medetomidine			0.2	0.2	0.2				
	吡啶硫酮锌				6	6				
	硫氰酸铜					25				
颜料	铁丹	2	2	8	8	8	2	2	2	
	滑石	2	2	4	4	2	2	2	2	
	氧化锌	4	4	20	20	4	4	4	4	
	氧化钛	1	1	2	2	1	1	1	1	
其他添加剂	Disparlon A 603-20X	3	3	3	3	3	3	3	3	
	四乙氧基硅烷	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	磷酸三甲苯酯	2	2	2	2	2	2	2	2	
溶剂	二甲苯	5.5	3.5	5.3	5.3	5.3	6.5	6.5	3.5	
	1-丁醇	1				1				
	丙二醇单甲醚		3	4	4				3	
合计		100	100	100	100	100	100	100	100	
试验例1 旋转试验	平均涂膜 溶解量 ( $\mu\text{m}/\text{月}$ )	初期~6个月	4.0	4.0	5.1	4.0	6.1	5.2	5.4	5.0
		6~12个月	3.0	3.1	3.5	3.3	5.8	5.0	4.4	3.5
		12~18个月	3.2	3.5	6.0	2.7	5.5	5.4	5.5	1.6
		18~24个月	2.9	3.1	4.4	2.4	5.6	5.1	5.0	0.0
	24个月后的涂膜状态		○	○	○	○	○	○	○	○
试验例2 防污试验	12个月后	○	○	○	○	○	○	○	○	
	24个月后	○	○	○	○	○	○	○	○	
	30个月后	○	○	○	○	○	○	○	○	

[0075] 【表10】

表10		比较例		
		1	2	
共聚物 A	共聚物溶液A-3	25	19	
聚合物C	聚合物溶液C-1		6	
溶出调节剂	氢化松香锌盐溶液			
	脂松香锌盐溶液			
	脂松香溶液	6	6	
防污试剂	氧化亚铜	45	45	
	吡啶硫酮铜	3	3	
颜料	铁丹	2	2	
	滑石	2	2	
	氧化锌	4	4	
	氧化钛	1	1	
其他 添加剂	Disparlon A 603-20X	3	3	
	四乙氧基硅烷	0.5	0.5	
	磷酸三甲苯酯	2	2	
溶剂	二甲苯	3.5	5.5	
	1-丁醇		1	
	丙二醇单甲醚	3		
合计		100	100	
试验例1 旋转试验	平均涂膜 溶解量 ( $\mu\text{m}/\text{月}$ )	初期~6个月	7.9	2.0
		6~12个月	6.1	1.4
		12~18个月	7.0	0.1
		18~24个月	6.5	0.0
	24个月后的涂膜状态		◎	×
试验例2 防污试验	12个月后		◎	◎
	24个月后		○	△
	30个月后		△	×

[0076] 表中各组分的详细信息如下。

<聚合物B>

氯乙烯/乙酸乙烯酯共聚树脂：商品名“SolbinC5R”，氯乙烯：乙酸乙烯酯=79:21（重量比率）， $M_w$ 58000，玻璃化转变温度 $68^\circ\text{C}$ ，（日信化学工业株式会社制造）。

[0077] <溶出调节剂>

氢化松香锌盐溶液：使用制造例D3制得的溶液

脂松香锌盐溶液：使用制造例D2制得的溶液

脂松香溶液：使用制造例D1制得的溶液

[0078] <防污试剂>

氧化亚铜：商品名“NC-301”（日进chemco株式会社制）

吡啶硫酮铜：商品名“CopperOmagin”（LONZA株式会社制造）

SeaNine：商品名“SeaNine211”，4,5-二氯-2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮

(R&H会社制造),有效成分30%二甲苯溶液

Zineb:[亚乙基双(二硫代氨基甲酸酯)]锌(大内振兴化学工业株式会社制造)

吡啉硫酮锌:(LONZA株式会社制造)

Econea028:商品名“Econea028”2-(对氯苯基)-3-氰基-4-溴-5-三氟甲基吡咯(JanssenPMP制造)

美托咪定:(±)-4-[1-(2,3-二甲基苯基)乙基]-1H-咪唑(和光纯药工业株式会社制造)

硫氰酸铜:商品名“硫氰酸铜(I)”(富士胶片和光纯药株式会社制造)

[0079] <颜料>

铁丹:商品名“BengaraKingyoku”(森下铁丹工业株式会社制造)

滑石:商品名“TalcMS”(日本Talc株式会社制造)

氧化锌:商品名“氧化锌2种”(正同化学工业株式会社制造)

氧化钛:商品名“FR-41”(古河机械金属株式会社制造)

[0080] <其他添加剂>

DisparlonA603-20X:酰胺系触变剂:商品名“DisparlonA603-20X”(楠本化成株式会社制造)

四乙氧基硅烷:商品名“ethylsilicate28”(Colcoat株式会社制造)

磷酸三甲苯酯:(大八化学工业株式会社制造)

[0081] 3. 试验

对实施例·比较例的涂料组合物进行以下试验。评价结果如表7~表10所示。

全部比较例,与实施例相比,在旋转试验和防污试验中的至少一者的结果不良好。

[0082] <试验例1(旋转试验)>

在水槽中央安装直径515mm以及高440mm的旋转滚筒,通过电动机使其旋转。此外,还安装了保持海水温度恒定的冷却装置和保持海水pH恒定的pH自动控制器。

根据以下方法制备试验板。

首先,在钛板(71×100×0.5mm)上,以干燥后的厚度为约100μm的方式涂敷防锈涂料(环氧树脂系A/C),干燥后形成防锈涂膜。之后,施涂实施例和比较例中获得的涂料组合物使得干膜厚度为约300μm,并在40℃下干燥3天以制备试验板。

将制备的试验板固定到上述装置的旋转装置的旋转滚筒上,以与海水接触,并且旋转滚筒以20转/分钟的速度旋转。期间海水温度保持在25℃,pH值保持在8.0~8.2,每二周更换海水。

使用(株)Keyence制造的形状测量激光显微镜VK-X100测量初期和试验开始后每6个月的各试验板的剩余膜厚度,通过由差值计算溶解涂膜厚度来求出1个月间的涂膜溶解量(μm/月)。另外,当测量旋转试验24个月后的残留膜厚度时,通过用肉眼和显微镜观察各涂膜的表面来评价各涂膜的表面状况。

根据以下标准评价涂膜表面状态。

◎:完全没有异常时

○:涂膜总表面积不到10%可见毛状裂纹

△:在涂膜总表面积的10~30%可见毛状裂纹

×:在涂膜总表面积的30%以上可见毛状裂纹

××:涂膜异常,如大裂纹、起泡或剥落(仅涂膜表面或部分边缘剥落)、剥离(整个涂膜剥落、无试验涂膜残留)

[0083] <试验例2(防污试验)>

将实施例和比较例中获得的涂料组合物施涂至硬PVC板(100×200×2mm)的两侧,使得干燥涂膜的厚度为约300μm。通过在室温(25℃)下干燥所获得的涂布材料3天来制备具有厚度为约300μm的干燥涂膜的试验板。将该试验板浸渍在三重县尾鹫市海面以下1.5m处,分别在12个月、24个月和30个月后观察试验板因附着物引起的污损。

通过目视观察涂膜表面的状态来进行评价,并根据以下标准进行判断。

◎:没有贝类、藻类等污损生物附着,几乎无粘泥。

○:没有贝类、藻类等污损生物的附着,有薄薄的粘泥附着(可见涂膜表面的程度),但用刷毛轻轻擦拭即可除去的水平。

△:虽然未附着有贝类或藻类等污损生物,但粘泥附着得非常厚,使得无法看到涂膜表面,用刷毛用力擦拭也不能除去的水平。

×:附着有贝类、藻类等污损生物的水平。