



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104974631 B

(45)授权公告日 2017.12.22

(21)申请号 201510391687.0

C08F 220/14(2006.01)

(22)申请日 2015.07.06

C09D 133/12(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C09D 133/10(2006.01)

申请公布号 CN 104974631 A

C09D 5/16(2006.01)

C09D 7/12(2006.01)

(43)申请公布日 2015.10.14

(56)对比文件

(73)专利权人 海洋化工研究院有限公司

CN 103131289 A,2013.06.05,

地址 266071 山东省青岛市市南区金湖路4号

CN 103897092 A,2014.07.02,

CN 102167774 A,2011.08.31,

(72)发明人 于雪艳 陈正涛 王科 张华庆

CN 103131289 A,2013.06.05,

丛巍巍 肖玲 桂泰江

CN 102167775 A,2011.08.31,

(74)专利代理机构 北京恒和顿知识产权代理有

EP 2468825 A1,2012.06.27,

限公司 11014

JP 特开2002-194270 A,2002.07.10,

代理人 揭玉斌 蔡志勇

审查员 彭钦

(51)Int.Cl.

C08F 220/06(2006.01)

权利要求书2页 说明书8页

(54)发明名称

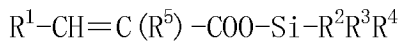
具有自抛光性能的基体树脂及制备的自抛光防污涂料

(57)摘要

本发明涉及具有自抛光性能的基体树脂及用该树脂制备的环境友好型自抛光防污涂料,该基体树脂含功能性基团,因此具有良好的自抛光性能,用该基体树脂制备的防污涂料,防污涂层表面的含功能性基团的该基体树脂通过与弱碱性的海水发生水解反应,生成亲水性的树脂,并逐渐溶解到海水中,同时将包覆的防污剂释放出来,实现了表层的“剥蚀”,新曝露出得涂层继续与海水发生水解反应,最终实现涂层“层层剥离”的自抛光效果。用该基体树脂制备的防污涂料具有自抛光性能可控、防污期效长、防污性能优等特点。

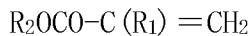
1. 一种自抛光基体树脂,其特征在于,自抛光基体树脂基本成分是:按重量份计	
a1	5~20
a2	5~20
a3	15~85
引发剂	2~10
溶剂	30~110

采用自合成的小分子丙烯酸锌单体(a1),所用三有机硅酯基的乙烯基不饱和单体(a2)的结构式为:



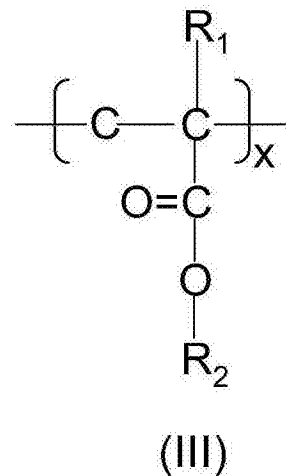
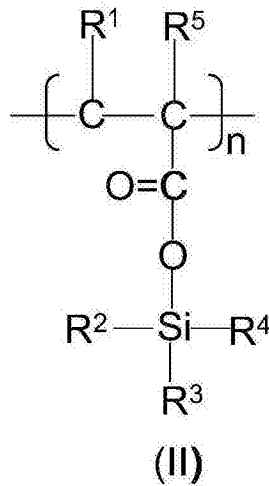
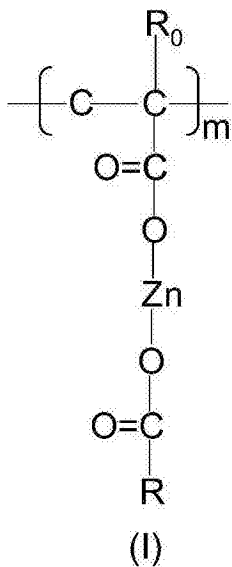
其中,R¹~R⁴代表碳数为1~10的烷基、环烷基或芳基,R²、R³、R⁴所代表的基团可以相同也可以不同;R⁵表示氢原子或甲基;

所用其他除a1、a2之外的(甲基)丙烯酸酯类的不饱和单体(a3)结构式为:



其中R₁表示氢原子或甲基,R₂表示烷基、环烷基或芳基。

2. 根据权利要求1所述的自抛光基体树脂,其特征在于,由此制备得到的自抛光基体树脂其结构式包含以下I-III所示结构单元:



其中R是碳原子数为2≤R≤22的烷基、环烷基或芳基;R¹~R⁴代表碳数为1~10的烷基、环烷基或芳基,R²、R³、R⁴所代表的基团可以相同也可以不同;R₀、R⁵、R₁表示氢原子或甲基;R₂表示烷基、环烷基或芳基;m、n、x均大于0。

3. 根据权利要求1所述的自抛光基体树脂制备的自抛光防污涂料,其特征在于,基本成分是按重量份计:

自抛光基体树脂(A)	20~80
防污剂(B)	5~75
颜填料(C)	8~25
助剂(D)	3~12
溶剂(E)	10~40

4. 根据权利要求3所述的自抛光防污涂料,其特征在于,所述防污剂(B)为有机化合物或铜系无机化合物;有机化合物为亚乙基双(二硫代氨基甲酸)锌、亚乙基-双(二硫代氨基甲酸)锰锌盐、二(2-巯基吡啶-1-氧化物)铜、N-二氯氟甲硫基-N,N'-二甲基-N-苯基硫酰二胺、N-二氯氟甲硫基-N-对甲苯基-N',N'-二甲基硫酰二胺、N-(3,4-二氯苯基)-N',N'-二甲基脒、2-叔丁氨基-4-环丙氨基-6-甲硫基-s-三嗪、4,5-二氯-2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮、2-硫氰基甲基硫代苯并噻唑、吡啶三苯基硼、吡啶硫酮铜、吡啶硫酮锌、三氯苯基马来酰亚胺、4-溴-2-(4-氯苯基)-5-三氟甲基-1H-吡咯-3-甲腈、盐酸美托咪啶中的一种或几种;铜系无机化合物为铜、铜合金、氧化亚铜、硫氰酸亚铜中的一种或几种。

5. 根据权利要求3所述的自抛光防污涂料,其特征在于,所述颜填料(C),颜料为钛白、氧化铁黑、氧化铁红、氧化锌中的一种或几种;填料为碳酸钙、方解石粉、白云石粉、透闪石粉、硅灰石粉、硅藻土、硅微粉、硫酸钡、重晶石粉、硫化锌、立德粉、云母粉、氧化镁、石英粉、滑石粉中的一种或几种。

6. 根据权利要求3所述的自抛光防污涂料,其特征在于,所述助剂(D)包括增塑剂和抗沉降剂,其中增塑剂为氯化石蜡、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二丁酯、环氧大豆油、环氧亚麻油、磷酸三甲酚酯中的一种或几种;抗沉降剂为有机膨润土、聚酰胺蜡、气相二氧化硅中的一种或几种。

7. 根据权利要求1所述的自抛光基体树脂的制备方法,其特征在于,制备分两步,第一步在一定温度下由一种饱和有机酸和另一种不饱和有机酸及一定量的去离子水和锌的氧化物在溶剂中生成小分子丙烯酸锌单体(a1),第二步在一定温度下由小分子丙烯酸锌单体(a1),在引发剂的作用下,与含有三有机硅酯基的乙烯基不饱和单体(a2),与其他除a1、a2之外的(甲基)丙烯酸酯类的不饱和单体(a3)共聚合制备得到自抛光基体树脂(A)。

8. 根据权利要求7所述的自抛光基体树脂的制备方法,其特征在于,第一步制备小分子丙烯酸锌单体a1的反应中,所用的饱和有机酸为R-COOH,是丙酸、正丁酸、异丁酸、异辛酸、环烷酸、苯甲酸、环己基甲酸或4-环己基丁酸;所用的不饱和有机酸为丙烯酸或甲基丙烯酸;去离子水加入量占所用的一种饱和有机酸和另一种不饱和有机酸总重量的5~15%;锌的氧化物为氧化锌;氧化锌与一种饱和有机酸、另一种不饱和有机羧酸加入量摩尔比为1:1:1;溶剂为二甲苯、正丁醇、环己醇、丙二醇单甲醚中的一种或几种;反应温度为75~85℃。

9. 根据权利要求7所述的自抛光基体树脂的制备方法,其特征在于,上述第二步制备的反应中,所用引发剂选自偶氮二异丁腈、偶氮二异戊腈、过氧化苯甲酰中的一种或几种;反应温度为95~110℃。

具有自抛光性能的基体树脂及制备的自抛光防污涂料

技术领域

[0001] 本发明涉及具有自抛光性能的基体树脂及用该树脂制备的环境友好型自抛光防污涂料,该基体树脂含功能性基团,因此具有良好的自抛光性能,用该基体树脂制备的防污涂料,防污涂层表面的含功能性基团的该基体树脂通过与弱碱性的海水发生水解反应,生成亲水性的树脂,并逐渐溶解到海水中,同时将包覆的防污剂释放出来,实现了表层的“剥蚀”,新曝露出得涂层继续与海水发生水解反应,最终实现涂层“层层剥离”的自抛光效果。用该基体树脂制备的防污涂料具有自抛光性能可控、防污期效长、防污性能优等特点。

背景技术

[0002] 防污涂料是涂装在船舶底部,防止海生物附着污损,保持船底平滑、光洁的一种专用海洋涂料。其目的是降低船舶航行阻力,节约燃油消耗,但传统的防污涂料为了达到良好的防污效果,在其中添加了大量的有机锡、滴滴涕等对海洋环境有害的物质,给海洋环境造成了严重的危害。于是各种法律法规相继出台以限制防污剂的使用,如国际海事组织提出的《国际控制船舶有害防污底系统公约》,已于2008年全面禁止了有机锡类防污剂的使用。我国正在积极履行《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》,淘汰含DDT的防污涂料,同时寻找替代产品。随着人类环保意识的增强和海洋涂料技术的不断发展,亦对防污涂料提出了更高的要求。经过几次产品更迭,目前无锡自抛光类防污涂料已逐渐成为市场主流,产品主要用于海中水下设施的防污损防护。

发明内容

[0003] 本发明的目的是提供具有自抛光性能的基体树脂及用该树脂制备的环境友好型自抛光防污涂料,该基体树脂具有良好的自抛光性能,用该基体树脂制备的防污涂料具有防污期效长、防污性能优、抛光减阻性能优等特点。且该防污涂料不含锡、DDT等有毒物质,具有对海洋环境友好、施工简单方便、易于维护等特点,可满足海中水下设施对长效防污涂料的需求。

[0004] 该自抛光防污涂料基本成分是:(按重量份)

自抛光基体树脂(A)	20~80
防污剂(B)	5~75
[0005] 颜填料(C)	8~25
助剂(D)	3~12
溶剂(E)	10~40

[0006] 本发明自抛光防污涂料中的自抛光基体树脂(A),其特征在于,采用自合成的小分子丙烯酸锌单体(a1),与含有三有机硅酯基的乙烯基不饱和单体(a2),在引发剂的作用下,

与其他除a1、a2之外的(甲基)丙烯酸酯类的饱和单体(a3)共聚合制备而成。

[0007] 上述自抛光基体树脂(A)基本成分是:(按重量份)

a1 5~20

a2 5~20

[0008] a3 15~85

引发剂 2~10

溶剂 30~110

[0009] 上述自抛光基体树脂(A)的制备,其特征在于制备分两步,第一步在一定温度下由一种饱和有机酸和另一种不饱和有机酸及一定量的去离子水和锌的氧化物在溶剂中生成小分子丙烯酸锌单体(a1),第二步在一定温度下由小分子丙烯酸锌单体(a1),在引发剂的作用下,与含有三有机硅酯基的乙烯基饱和单体(a2),与其他除a1、a2之外的(甲基)丙烯酸酯类的饱和单体(a3)共聚合制备得到自抛光基体树脂(A)。

[0010] 采用上述制备的自抛光基体树脂(A)与无机、有机防污剂(B)、颜填料(C)、助剂(D)、溶剂(E)等配合,制备得到环境友好型自抛光防污涂料。

[0011] 上述第一步制备小分子丙烯酸锌单体a1的反应中,所用的饱和有机酸为R-COOH,其中 $2 \leq R \leq 22$ 的烷基、环烷基、芳基等,具体如丙酸、正丁酸、异丁酸、异辛酸、环烷酸、苯甲酸、环己基甲酸、4-环己基丁酸等。所用的不饱和有机酸为丙烯酸或甲基丙烯酸。

[0012] 上述第一步制备小分子丙烯酸锌单体a1的反应中,一定量的去离子水加入量占所用的一种饱和有机酸和另一种不饱和有机酸总重量的5~15%。

[0013] 上述第一步制备小分子丙烯酸锌单体a1的反应中,所用的锌的氧化物为氧化锌。

[0014] 上述第一步制备小分子丙烯酸锌单体a1的反应中,所用溶剂为芳香烃如二甲苯;正丁醇、环己醇、丙二醇单甲醚等醇醚类中的一种或几种。

[0015] 上述第一步制备小分子丙烯酸锌单体a1的反应中,一定温度为75~85℃。

[0016] 上述第一步制备得到的小分子丙烯酸锌单体a1结构式为:



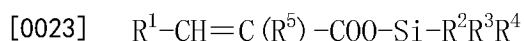
[0018] 其中R的碳数为 $2 \leq R \leq 22$ 。

[0019] 上述第二步制备自抛光基体树脂(A)的反应中,所用引发剂为选自偶氮类的如偶氮二异丁腈、偶氮二异戊腈等;过氧化类如过氧化苯甲酰等。

[0020] 上述第二步制备自抛光基体树脂(A)的反应中,一定温度为95~110℃。

[0021] 上述第二步制备自抛光基体树脂(A)的反应中,所用溶剂与第一步所用溶剂相同。

[0022] 上述第二步制备自抛光基体树脂(A)的反应中,所用三有机硅酯基的乙烯基饱和单体(a2)的结构式为:



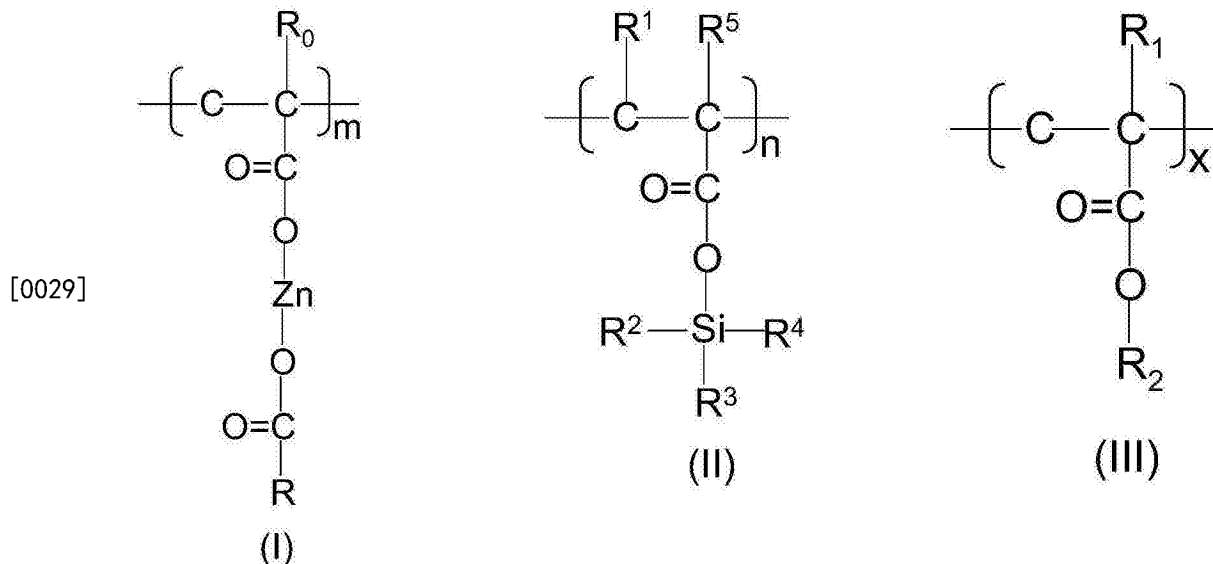
[0024] 其中, $R^1 \sim R^4$ 代表碳数为 1~10 的烷基、环烷基、芳基等, R^2 、 R^3 、 R^4 所代表的基团可以相同也可以不同; R^5 表示氢原子或甲基。

[0025] 上述第二步制备自抛光基体树脂 (A) 的反应中, 所用其他除 a1、a2 之外的 (甲基) 丙烯酸酯类的饱和单体 (a3) 结构式为:



[0027] 其中 R_1 表示氢原子或甲基, R_2 表示烷基、环烷基或芳基。

[0028] 由此制备得到的自抛光基体树脂 (A), 其结构式包含以下 I-III 所示结构单元:



[0030] 其中 R 的碳数为 $2 \leq R \leq 22$; $R^1 \sim R^4$ 代表碳数为 1~10 的烷基、环烷基、芳基等, R^2 、 R^3 、 R^4 所代表的基团可以相同也可以不同; R_0 、 R^5 、 R_1 表示氢原子或甲基; R_2 表示烷基、环烷基或芳基; m 、 n 、 x 均大于 0。

[0031] 上述制备自抛光防污涂料中的防污剂 (B), 为有机化合物、铜系无机化合物。有机化合物为亚乙基双(二硫代氨基甲酸)锌、亚乙基-双(二硫代氨基甲酸)锰锌盐、二(2-巯基吡啶-1-氧化物)铜、N-二氯氟甲硫基-N,N'-二甲基-N-苯基硫酰二胺、N-二氯氟甲硫基-N-对甲苯基-N',N'-二甲基硫酰二胺、N-(3,4-二氯苯基)-N',N'-二甲基脲、2-叔丁氨基-4-环丙氨基-6-甲硫基-s-三嗪、4,5-二氯-2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮、2-硫氰基甲基硫代苯并噻唑、吡啶三苯基硼、吡啶硫酮铜、吡啶硫酮锌、三氯苯基马来酰亚胺、4-溴-2-(4-氯苯基)-5-三氟甲基-1H-吡咯-3-甲腈、盐酸美托咪啶中的一种或几种。铜系无机化合物为铜、铜合金、氧化亚铜、硫氰酸亚铜中的一种或几种。

[0032] 上述制备自抛光防污涂料中的颜填料 (C), 颜料为钛白、氧化铁黑、氧化铁红、氧化锌等中的一种或几种; 填料为碳酸钙、方解石粉、白云石粉、透闪石粉、硅灰石粉、硅藻土、硅微粉、硫酸钡、重晶石粉、硫化锌、立德粉、云母粉、氧化镁、石英粉、滑石粉中的一种或几种。

[0033] 上述制备自抛光防污涂料中的助剂 (D), 如增塑剂为氯化石蜡、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二丁酯、环氧大豆油、环氧亚麻油、磷酸三甲酚酯中的一种或几种; 抗沉降剂为有机膨润土、聚酰胺蜡、气相二氧化硅中的一种或几种等。

[0034] 上述制备自抛光防污涂料中的溶剂 (E), 与上述制备自抛光基体树脂 (A) 所用溶剂相同。

[0035] 本发明的优点是先制备的小分子丙烯酸锌单体只有一端含有不饱和双键, 在制备

自抛光基体树脂A的过程中小分子丙烯酸锌单体a1本身不会自聚合,更易和a2单体、a3单体进行聚合反应,通过反应条件的控制从而控制自抛光基体树脂A的分子量在一个合理的范围内,由此制备得到的自抛光基体树脂A含有两个水解官能团,更易水解,因此该自抛光树脂A具有良好的自抛光性能,由该树脂制备的防污涂料具有优异的自抛光性能,使得防污剂在海水中的溶出速率得到控制,这样可以延长防污期效,具有对海洋环境友好、施工简单方便、易于维护等特点,可用于特殊底材表面,可满足海中水下设施对防污涂料的需求。

具体实施方式

[0036] a. 小分子丙烯酸锌单体(a1)的制备

[0037] 将化学计量的溶剂和氧化锌加入到装有搅拌装置、冷凝管、滴液漏斗、温度计的四口瓶中,升温至75~85℃,将一种饱和有机酸、另一种不饱和有机羧酸与一定量的去离子水按计量比混合均匀,滴加到四口瓶中,滴加2~3个小时,再保温至混合液澄清透明为止,降温出料,补加溶剂,控制小分子丙烯酸锌单体a1的固含量在30~55%,得到本发明的小分子丙烯酸锌单体(a1)。

[0038] 制备小分子丙烯酸锌单体(a1)过程中,氧化锌与一种饱和有机酸、另一种不饱和有机羧酸加入量摩尔比为1:1:1。

[0039] 制备小分子丙烯酸锌单体(a1)过程中,一定量的去离子水加入量占所用的一种饱和有机酸和另一种不饱和有机酸总重量的5~15%。

[0040] 制备小分子丙烯酸锌单体(a1)过程中,两次加入溶剂的总重量比为5~20:1。

[0041] b. 自抛光基体树脂(A)的制备

[0042] 将化学计量的溶剂和部分单体a3加入到装有搅拌装置、冷凝管、滴液漏斗、温度计的四口瓶中,升温至95~110℃,将上述制备的小分子丙烯酸锌单体a1、含有三有机硅脂基的乙烯基不饱和单体a2与余下的a3单体以及引发剂等按计量比混合均匀,滴加到四口瓶中,滴加4~5个小时,保温2~3个小时,再补加引发剂和溶剂,补加完毕后保温2个小时,降温出料,控制自抛光基体树脂A的固含量在30~55%,得到本发明的自抛光基体树脂(A)。

[0043] 制备自抛光基体树脂(A)过程中,两次加入引发剂的用量重量比为2~5:1。

[0044] 制备自抛光基体树脂(A)过程中,两次加入溶剂的用量重量比为5~15:1。

[0045] 制备自抛光基体树脂(A)过程中,两次加入a3单体的用量重量比为1:1~15。

[0046] 本发明中所述的溶剂有芳香烃类如二甲苯;正丁醇、环己醇、丙二醇单甲醚等醇醚类中的一种或几种。

[0047] 本发明涉及(a3)单体可以是(甲基)丙烯酸酯类单体如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸甲氧基乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲氧基乙酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸异辛酯中的几种。

[0048] 不饱和单体(a3)也可以是羟化的单体如(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸3-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丁酯或(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯。

[0049] 将参照以下实施例进一步描述本发明。份指重量份。

[0050] 实施例1

[0051] a. 小分子丙烯酸锌单体a1-1

[0052] 在一个装有搅拌装置、冷凝管、滴液漏斗、温度计的四口瓶中,在搅拌下加入240份二甲苯和81.4份氧化锌,加热至80℃。从滴液漏斗中滴加86.1份 甲基丙烯酸、122份苯甲酸和15份水的混合物3个小时。再保温至混合液澄清透明为止。降温,补加溶剂二甲苯20份调节固含量,制得小分子丙烯酸锌单体a1-1。测得a1-1固含量为48.1%。

[0053] b. 自抛光基体树脂A-1

[0054] 在一个装有搅拌装置、冷凝管、滴液漏斗、温度计的四口瓶中,在搅拌下加入100份二甲苯和10份丙烯酸乙酯,加热至105℃。从滴液漏斗中滴加由25份甲基丙烯酸甲酯、20份丙烯酸乙酯、15.6份丙烯酸丁酯、30份a1-1、15份丙烯酸三甲基硅酯、2.5份偶氮二异丁腈组成的混合液体4个小时。滴加完毕后,保温2个小时,再补加0.5份的偶氮二异丁腈和10份二甲苯,再保温2个小时之后,降温出料。制得自抛光基体树脂A-1。测得A-1固含量为45.1%。

[0055] 实施例2

[0056] a. 小分子丙烯酸锌单体a1-2

[0057] 在一个装有搅拌装置、冷凝管、滴液漏斗、温度计的四口瓶中,在搅拌下加入200份二甲苯和81.4份氧化锌,加热至80℃。从滴液漏斗中滴加72.1份丙烯酸、122份苯甲酸和20份水的混合物3个小时。再保温至混合液澄清透明为止。降温,补加二甲苯40份调节固含量,制得小分子丙烯酸锌单体a1-2。测得a1-2固含量为48.1%。

[0058] b. 自抛光基体树脂A-2

[0059] 在一个装有搅拌装置、冷凝管、滴液漏斗、温度计的四口瓶中,在搅拌下加入100份二甲苯和10份丙烯酸乙酯,加热至105℃。从滴液漏斗中滴加由25份甲基丙烯酸甲酯、20份丙烯酸乙酯、15.6份丙烯酸丁酯、30份a1-2、15份 丙烯酸三异丙基硅酯、2.5份偶氮二异丁腈组成的混合液体4个小时。滴加完毕后,保温2个小时,再补加0.5份的偶氮二异丁腈和10份二甲苯,再保温2个小时之后,降温出料。制得自抛光基体树脂A-2。测得A-2固含量为45.1%。

[0060] 实施例3

[0061] a. 小分子丙烯酸锌单体a1-3

[0062] 在一个装有搅拌装置、冷凝管、滴液漏斗、温度计的四口瓶中,在搅拌下加入100份丙二醇甲醚、100份二甲苯和81.4份氧化锌,加热至80℃。从滴液漏斗中滴加72.1份丙烯酸、144.2份异辛酸和20份水的混合物3个小时。再保温至混合液澄清透明为止。降温,补加二甲苯20份调节固含量,制得小分子丙烯酸锌单体a1-3。测得a1-3固含量为48.4%。

[0063] b. 自抛光基体树脂A-3

[0064] 在一个装有搅拌装置、冷凝管、滴液漏斗、温度计的四口瓶中,在搅拌下加入25份丙二醇甲醚、75份二甲苯和10份甲基丙烯酸环己酯,加热至105℃。从滴液漏斗中滴加由25份丙烯酸异辛酯、20份甲基丙烯酸环己酯、15.5份丙烯酸甲氧基乙酯、30份a1-3、15份甲基丙烯酸三异丙基硅酯、2.5份偶氮二异丁腈组成的混合液体4个小时。滴加完毕后,保温2个小时,再补加0.5份的偶氮二异丁腈和10份二甲苯,再保温2个小时之后,降温出料。制得自抛光基体树脂A-3。测得A-3固含量为45.1%。

[0065] 实施例4

[0066] a. 小分子丙烯酸锌单体a1-4

[0067] 在一个装有搅拌装置、冷凝管、滴液漏斗、温度计的四口瓶中,在搅拌下加入100份丙二醇甲醚、140份二甲苯和81.4份氧化锌,加热至80℃。从滴液漏斗中滴加86.1份甲基丙烯酸、144.2份异辛酸和20份水的混合物3个小时。再保温至混合液澄清透明为止。降温,补加二甲苯40份,制得小分子丙烯酸锌单体a1-4。测得a1-4固含量为48.0%。

[0068] b.自抛光基体树脂A-4

[0069] 在一个装有搅拌装置、冷凝管、滴液漏斗、温度计的四口瓶中,在搅拌下加入25份丙二醇甲醚、75份二甲苯和10份甲基丙烯酸环己酯,加热至105℃。从滴液漏斗中滴加由25份丙烯酸2-羟基乙酯、20份甲基丙烯酸环己酯、15.6份丙烯酸甲氧基乙酯、30份a1-4、15份丙烯酸三丁基硅酯、2.5份偶氮二异丁腈组成的混合液体4个小时。滴加完毕后,保温2个小时,再补加0.5份的偶氮二异丁腈和10份二甲苯,再保温2个小时之后,降温出料。制得自抛光基体树脂A-4。测得A-4固含量为45.0%。

[0070] 实施例5

[0071] a.小分子丙烯酸锌单体a1-5

[0072] 在一个装有搅拌装置、冷凝管、滴液漏斗、温度计的四口瓶中,在搅拌下加入100份丙二醇甲醚、100份二甲苯和81.4份氧化锌,加热至80℃。从滴液漏斗中滴加86.1份甲基丙烯酸、88.1份正丁酸和10份水的混合物3个小时。再保温至混合液澄清透明为止。降温,补加二甲苯25份,制得小分子丙烯酸锌单体a1-5。测得a1-5固含量为48.4%。

[0073] b.自抛光基体树脂A-5

[0074] 在一个装有搅拌装置、冷凝管、滴液漏斗、温度计的四口瓶中,在搅拌下加入25份丙二醇甲醚、75份二甲苯和10份丙烯酸乙酯,加热至105℃。从滴液漏斗中滴加由25份甲基丙烯酸异辛酯、20份丙烯酸乙酯、15.5份丙烯酸丁酯、30份a1-5、15份丙烯酸三异丙基硅酯、2.5份偶氮二异丁腈组成的混合液体4个小时。滴加完毕后,保温2个小时,再补加0.5份的偶氮二异丁腈和10份二甲苯,再保温2个小时之后,降温出料。制得自抛光基体树脂A-5。测得A-5固含量为45.1%。

[0075] 实施例6

[0076] a.小分子丙烯酸锌单体a1-6

[0077] 在一个装有搅拌装置、冷凝管、滴液漏斗、温度计的四口瓶中,在搅拌下加入100份丙二醇甲醚、100份二甲苯和81.4份氧化锌,加热至80℃。从滴液漏斗中滴加72.1份丙烯酸、88.1份正丁酸和10份水的混合物3个小时。再保温至混合液澄清透明为止。降温,补加丙二醇甲醚10份,制得小分子丙烯酸锌单体a1-6。测得a1-6固含量为48.4%。

[0078] b.自抛光基体树脂A-6

[0079] 在一个装有搅拌装置、冷凝管、滴液漏斗、温度计的四口瓶中,在搅拌下加入25份丙二醇甲醚、75份二甲苯和10份甲基丙烯酸乙酯,加热至105℃。从滴液漏斗中滴加由25份丙烯酸异辛酯、20份甲基丙烯酸乙酯、15.5份丙烯酸甲氧基乙酯、30份a1-6、15份甲基丙烯酸三丁基硅酯、2.5份偶氮二异丁腈组成的混合液体4个小时。滴加完毕后,保温2个小时,再补加0.5份的偶氮二异丁腈和10份二甲苯,再保温2个小时之后,降温出料。制得自抛光基体树脂A-6。测得A-6固含量为45.1%。

[0080] 自抛光防污涂料的制备

[0081] 实施例7

[0082] 将30质量份实施例1制备的自抛光基体树脂A-1,35质量份的氧化亚铜,8质量份的4,5-二氯-N-辛基-4-异噻唑啉-3-酮,5质量份氯化石蜡,8质量份氧化锌,2质量份气相二氧化硅,5质量份氧化铁红,15质量份二甲苯,混合搅拌均匀,研磨分散至细度小于50 μm ,制的自抛光防污涂料AF-1。实海挂板防污期效48个月,海生物附着面积小于5%。

[0083] 实施例8

[0084] 将35质量份实施例1制备的自抛光基体树脂A-1,30质量份的氧化亚铜,8质量份的吡啶硫酮锌,5质量份邻苯二甲酸二辛脂,10质量份氧化锌,5质量份氧化铁红,4质量份气相二氧化硅,15质量份二甲苯,混合搅拌均匀,研磨分散至细度小于50 μm ,制的自抛光防污涂料AF-2。实海挂板防污期效48个月,海生物附着面积小于5%。

[0085] 实施例9

[0086] 将30质量份实施例2制备的自抛光基体树脂A-2,40质量份的氧化亚铜,5质量份的吡啶硫酮铜,5质量份磷酸三甲酚酯,3质量份聚酰胺蜡,10质量份氧化锌,5质量份氧化铁红,15质量份二甲苯混合搅拌均匀,研磨分散至细度小于50 μm ,制的自抛光防污涂料AF-3。实海挂板防污期效48个月,海生物附着面积小于5%。

[0087] 实施例10

[0088] 将35质量份实施例2制备的自抛光基体树脂A-2,30质量份的氧化亚铜,5质量份吡啶硫酮铜,5质量份的N-(3,4-二氯苯基)-N',N'-二甲基脲,6质量份磷酸三甲酚酯,2质量份聚酰胺蜡,10质量份氧化锌,5质量份氧化铁红,15质量份二甲苯混合搅拌均匀,研磨分散至细度小于50 μm ,制的自抛光防污涂料AF-4。实海挂板防污期效48个月,海生物附着面积小于5%。

[0089] 实施例11

[0090] 将25质量份实施例3制备的自抛光基体树脂A-3,40质量份的氧化亚铜,5质量份吡啶硫酮锌,8质量份2-叔丁氨基-4-环丙氨基-6-甲硫基-s-三嗪,4质量份邻苯二甲酸二辛酯,2质量份有机膨润土,10质量份氧化锌,5质量份氧化铁红,15质量份丙二醇甲醚,混合搅拌均匀,研磨分散至细度小于50 μm ,制的自抛光防污涂料AF-5。实海挂板防污期效48个月,海生物附着面积小于5%。

[0091] 实施例12

[0092] 将35质量份实施例3制备的自抛光基体树脂A-3,30质量份的氧化亚铜,18质量份三氯苯基马来酰亚胺,4质量份邻苯二甲酸二辛酯,3质量份有机膨润土,10质量份氧化锌,5质量份氧化铁红,15质量份丙二醇甲醚,混合搅拌均匀,研磨分散至细度小于50 μm ,制的自抛光防污涂料AF-6。实海挂板防污期效48个月,海生物附着面积小于5%。

[0093] 实施例13

[0094] 将45质量份实施例4制备的自抛光基体树脂A-4,45质量份的硫氰酸亚铜,10质量份吡啶三苯基硼,10质量份的吡啶硫酮锌,4质量份的邻苯二甲酸二丁酯,2质量份聚酰胺蜡,5质量份的氧化铁红,20质量份二甲苯,5质量份的丙二醇甲醚混合搅拌均匀,研磨分散至细度小于50 μm ,制的自抛光防污涂料AF-7。实海挂板防污期效30个月,海生物附着面积小于5%。

[0095] 实施例14

[0096] 将35质量份实施例4制备的自抛光基体树脂A-4、35质量份的硫氰酸亚铜、15质量

份吡啶三苯基硼,15质量份N-二氯氟甲硫基-N,N'-二甲基-N-苯基硫酰二胺,4质量份的邻苯二甲酸二丁酯,2质量份聚酰胺蜡,5质量份的氧化铁红,20质量份二甲苯,5质量份的丙二醇甲醚混合搅拌均匀,研磨分散至细度小于50 μm ,制的自抛光防污涂料AF-8。实海挂板防污期效30个月,海生物附着面积小于5%。

[0097] 实施例15

[0098] 将35质量份实施例5制备的自抛光基体树脂A-5、35质量份的硫氰酸亚铜、15质量份的氧化亚铜,8质量份的吡啶硫酮铜,4质量份的氯化石蜡,2质量份有机膨润土,5质量份的氧化锌,5质量份的氧化铁红,20质量份二甲苯,5质量份的丙二醇甲醚混合搅拌均匀,研磨分散至细度小于50 μm ,制的自抛光防污涂料AF-9。实海挂板防污期效30个月,海生物附着面积小于5%。

[0099] 实施例16

[0100] 将45质量份实施例5制备的自抛光基体树脂A-5、30质量份的氧化亚铜,8质量份的吡啶硫酮铜,10质量份的4,5-二氯-N-辛基-4-异噻唑啉-3-酮,10质量份的氧化锌,5质量份的氧化铁红,4质量份的氯化石蜡,2质量份有机膨润土,15质量份二甲苯,5质量份的丙二醇甲醚混合搅拌均匀,研磨分散至细度小于50 μm ,制的自抛光防污涂料AF-10。实海挂板防污期效48个月,海生物附着面积小于5%。

[0101] 实施例17

[0102] 将40质量份实施例6制备的自抛光基体树脂A-6、20质量份的氧化亚铜,34质量份的硫氰酸亚铜,10质量份的4,5-二氯-N-辛基-4-异噻唑啉-3-酮,4质量份的氯化石蜡,2质量份有机膨润土,10质量份的氧化锌,5质量份的氧化铁红,15质量份二甲苯,5质量份的丙二醇甲醚混合搅拌均匀,研磨分散至细度小于50 μm ,制的自抛光防污涂料AF-11。实海挂板防污期效48个月,海生物附着面积小于5%。

[0103] 实施例18

[0104] 将28质量份实施例6制备的自抛光基体树脂A-6、39质量份的氧化亚铜,15质量份的亚乙基双(二硫代氨基甲酸)锌,5质量份的亚乙基-双(二硫代氨基甲酸)锰锌盐,6质量份的氯化石蜡,4质量份有机膨润土,10质量份的氧化锌,5质量份的氧化铁红,15质量份二甲苯,5质量份的丙二醇甲醚混合搅拌均匀,研磨分散至细度小于50 μm ,制的自抛光防污涂料AF-12。实海挂板防污期效48个月,海生物附着面积小于5%。