

發明專利說明書



中文說明書替換本(95年8月)

95.8.3

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：092121533

※ 申請日期：92.8.6

※IPC 分類：C09D 5/14
C08F 220/10

壹、發明名稱：(中文/英文)

酸一封端的季銨化聚合物及包含該聚合物之組合物

ACID-CAPPED QUATERNISED POLYMER AND COMPOSITIONS
COMPRISING SUCH POLYMER

煩請
認明
本
說明
書
之
原
實
質
內
容

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

荷蘭商艾克索諾貝爾公司

AKZO NOBEL N. V.

代表人：(中文/英文)

1.P. C. 夏克威克

P. C. SCHALKWIJK

2.P. H. 凡 戴爾森

P. H. VAN DEURSEN

住居所或營業所地址：(中文/英文)

荷蘭亞罕市韋伯路 76 號

VELPERWEG 76 NL-6824 BM ARNHEM THE NETHERLANDS

國 籍：(中文/英文)

荷蘭 THE NETHERLANDS

參、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 羅伯特 林斯

ROBERT LINES

2. 克雷頓 布萊斯

CLAYTON PRICE

住居所地址：(中文/英文)

1. 英國龐特蘭郡北安柏蘭市帕克蘭路 14 號

14 PARKLANDS, NORTHUMBERLAND, PONTELAND NE20
9LL, U. K.

2. 英國新堡上堤妮郡奎賽市派柏科恩路 11 號

11 PEPPERCORN COURT, THE QUAYSIDE, NEWCASTLE
UPON TYNE NE1 3HD, U. K.

國 籍：(中文/英文)

1. 2. 均英國 UNITED KINGDOM

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

☒ 本案申請前已向下列國家(地區)申請專利：

1. 歐洲專利機構 2002 年 08 月 09 日 02255612.0

2.

3.

4.

5.

☒ 主張國際優先權(專利法第二十四條)：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 歐洲專利機構 2002 年 08 月 09 日 02255612.0

2.

3.

4.

5.

☐ 主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於防污塗料，特別在海洋中之應用。

【先前技術】

人造的結構例如船身、浮筒、鑽油平台、製油鑽井架、和管路，其浸泡於水中容易因水中生長的有機體而腐敗，如綠色和棕色的水藻、藤壺、珠蚌等相似物。此類結構通常為金屬，但亦可包含其它結構性的材料例如混凝土。這類在船身上的髒污是一件麻煩的事，因為當在水中移動時它會增加摩擦阻力，結果會降低速度且增加燃料成本。在靜置的結構上例如鑽油平台的腳架和製油鑽井架其亦為麻煩事，首先因為厚厚一層髒污對波浪和潮流之阻力可能引起不可預期，且在結構上有潛在危險的應力，第二，因為髒污使得要檢視結構的缺陷變得困難，例如壓裂和腐蝕。在管路上其亦為麻煩事，例如冷卻水進出口，因為有效的橫切面積因為髒污而減少，結果流速也降低。

已知使用防污塗料例如在船身的面塗上，用來抑制沈積，以及水中生長的有機體之成長，如藤壺和水藻，一般對水中生長的有機體是藉由生物殺傷劑的釋出。

傳統上防污塗料包括一種含自塗料中濾出之殺生物顏料之較鈍性的黏合劑。在黏合劑中，已使用者為乙烯樹脂與松香。乙烯樹脂為海水不可溶的，且以它們為主的塗料使用高濃度顏料，使得在顏料粒子間相接觸，以確保能被濾出。松香為硬脆的樹脂，其非常些微地溶於海水中。以

松香為主的防污塗料已被認為是可溶解的基質或侵蝕的塗料。殺生物顏料在使用時非常平緩地由松香黏合劑基質中濾出，剩下松香的骨架基質，其被沖洗出船身表面，使得生物殺傷劑顏料從塗膜深處濾出。

近年來許多成功的防污塗料已經是以聚合的黏合劑為主之"自行擦亮的共聚物"塗料，其中生物殺傷劑的三有機錫部份為化學鍵結接於其上，而在其上生物殺傷劑部份逐漸地被海水水解掉。在此類黏合劑系統中，直鏈聚合物單元的側鏈在第一步驟中藉由和海水的反應而分離，結果為剩下的聚合物架構變為水溶性或水可分散。在第二步驟中水溶性或水可分散的架構在船的塗層表面被沖刷或侵蝕掉。此類塗料系統敘述於如英國專利第A-1 457 590號之實例中，當三有機錫的使用受到法規之限制且變成全世界禁止時，則需要另外可用於防污組合物之防污物質。

英國專利第A-2 273 934號中敘述一種黏合劑系統，其替代以有機錫為主的防污系統。一種可水解的聚合黏合劑說明其包括連接於聚合架構之季銨基。此類聚合的黏合劑是將鹵素封端的季銨單體(其中之一R基具有(甲基)丙烯醯胺官能基)共聚合而製備。這些聚合的黏合劑因為鹵素封端的季銨機而部分溶於海水中。然而，當整個黏合劑從開始就會有某些程度溶於海水時，則塗料被侵蝕較快。

自動擦亮的共聚物塗料，其釋出非生物殺傷劑的部分，敘述於歐洲專利第A-69 559號、歐洲專利第A-204 456號、歐洲專利第A-529 693號、歐洲專利第A-779 304號、世界

專利第 A-91/14743 號、世界專利第 A-91/09915 號、英國專利 A-231 070、日本專利第 A-9-286933 號中。

美國專利第 A-4,675,051 號中敘述一種海洋防污塗料，其會逐漸溶於海水中，且包括一種樹脂型式之黏合劑，其是藉由將松香和含有至少一個一級或二級胺基之芳香族聚胺反應所製得。歐洲專利第 A-802 243 號中敘述一種含有松香化合物、含有機矽基酯基、以及防污劑之塗料組合物。

世界專利第 A-02/02698 號中敘述一種防污塗料，其會逐漸溶於海水中。此塗料包括一種黏合劑和含有海中防生物成長的性質之成分。此黏合劑包括一種松香物質和一種輔助性薄膜形成樹脂。此輔助性薄膜形成樹脂包括一種非水解、不溶於水之薄膜形成聚合物，以及一種酸官能基薄膜形成聚合物，其酸基是由季銨基或季磷基所封鎖。在第一步驟中，此封鎖基被水解、被解離、或與海水的物質交換，結果此聚合物剩下的骨架變得可以溶解或分散於海水中。在第二步驟中，溶解或分散的骨架在船身塗層的表面被沖刷或侵蝕掉。

在官能性酸的聚合物上用為封鎖基的季銨基或季磷基之結構影響塗料溶解或侵蝕的速率。雖然有較長的鏈季銨基能確保塗料緩慢分解，但是這些基的大小增加時則更毒。這毒性如實例在日本專利第 A-2-120372 號用於防霉塗料組合物中。

結果，含有封鎖官能基之黏合劑聚合物是有需要的，其封鎖基可被水解、解離或與海水的物質交換，結果剩下的聚合物骨架變得可溶解或分散於海水中，其中該封鎖基為低毒性，較佳為非生物殺傷性的。

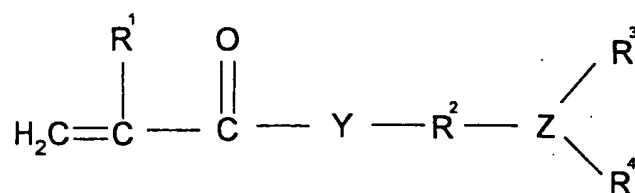
本發明係有關一種聚合物，其能針對上述問題/不便性提供一解決方案。本發明進一步關於此聚合物之製備，其在防污組合物之用途、包含該聚合物之防污組合物、及該防污組合物用在保護人造之浸入水中之結構(如船體、救生圈、鑽井台、產油製備、及管子)之用途。

【發明內容】

本發明的黏合劑聚合物為一種聚合物，包括季銨基和/或季磷基連接(懸垂)於聚合物之骨架上，該季銨基和/或季磷基被相反離子中和，換句話說，被封鎖或封端。這些相反離子由具有含至少6個碳原子之脂肪族、芳香族或烷芳基烴基之酸的陰離子殘基所組成。

本發明更關於一種製備此長鏈、以羧化封端的四級官能銨或磷聚合物之方法，其方法包括步驟：

— 以下分子式(I)的胺或磷官能基單體之四級化：



其中

Y為O或NH, Z為N或P, R¹為氫原子或C₁-C₄烷基，較佳為氫或C₁-C₂之烷基。

R²為C₂或C₃-C₁₂之二價烴基，較佳為C₂或C₃-C₈之二價烴基，更佳為C₂或C₃-C₄的二價烴基。

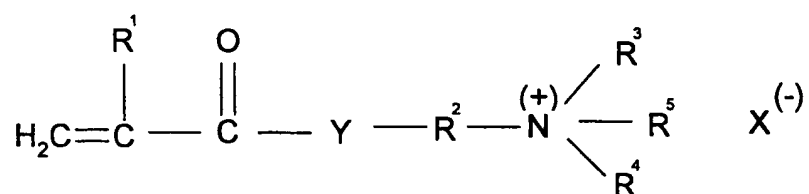
R³和R⁴個別代表C₁-C₆烷基，較佳為甲基或視情況經取代的苯基。

一四級化銨或磷單體之相反離子取代，藉由衍生自具有含6個或更多的碳原子之脂肪族、芳香族或烷芳基烴基之羧酸基進行上述取代。結果產生以相反離子封端之四級化的單體封端，其中相反離子由具有含6個或更多碳原子之脂肪族烴基之酸的陰離子殘基所組成。

一至少一類型的長鏈、酸封端的季銨單體和/或至少一類型的長鏈、酸封端的季磷官能性單體之聚合反應。

分子式(I)的胺或磷官能性單體之四級化，其可藉由將單體(I)與碳酸二酯反應來進行，較佳為碳酸二酯與高至6個碳原子如二甲基碳酸酯、乙基甲基碳酸酯、二乙基碳酸酯和二丙基碳酸酯。最佳地為使用二甲基碳酸酯之反應。

如實例，分子式(I)的胺官能性單體之四級化使用碳酸二酯，結果得到分子式(II)的季銨官能性單體，分子式(II)：



其中Y, R¹, R², R³和R⁴如上所述，R⁵為C₁-C₅烷基，較佳地R⁵為甲基，且X為碳酸二酯的陰離子殘基。反應條件可為如歐洲專利第A-291 074號中所述，三級胺R^xR^yR^zN的四級化反應，其中R^x, R^y和R^z代表烴殘基。如實例分子式(I)的胺官能基單體和碳酸二酯可用莫耳比從0.2至5。一般，反應可以在有溶劑或無溶劑，溫度從20℃至200℃的條件下進行。

較佳地，反應是在溫度從115℃至135℃，含醇的條件下

(較佳為甲醇)，在從約每平方英吋90磅至100磅(6.1×10^5 巴斯卡(Pascal, 1牛頓/米²)至 6.8×10^5 巴斯卡)的增壓下進行。

季銨或季磷單體的碳酸鹽相反離子之取代可以使用含脂肪族、芳香族或烷芳基烴基(含6個或更多個碳原子，較佳為8個或更多個碳原子)之酸來進行。如實例此酸可為碳酸、磺酸、或硫酸。此酸較佳為含有高至50個碳原子，甚至更多較佳為高至30個碳原子，而最佳為高至20個碳原子。

長鏈、酸封端的季銨或季磷單體或為四級官能基單體的混合物之聚合反應可以使用各式共聚用單體，視需要時，共聚用單體之混合物來進行。如實例，加入性共聚合反應可使用不飽和單體製備，其藉由將烷基、烷氧基烷基、碳環或雜環醇或胺之酯或鹽胺，與不飽和羧酸例如丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯或甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸異丁酯或甲基丙烯酸異丁酯、和丙烯酸異冰片酯或甲基丙烯酸異冰片酯反應來進行。此外，不飽和共聚單體可為乙烯基系化合物，如實例苯乙烯、乙烯基萘咯烷酮或醋酸乙烯。

此聚合物包括具有衍生自酸之相反離子之季銨基和/或季磷基，該酸具有含6個或更多的碳原子之脂肪族、芳香族、或烷芳基烴基。該聚合物可由至少一類如上所述之長鏈、酸封端的四級官能基單體製備。此外，其可藉由將含有季銨和/或季磷之聚合物與具有含6個或更多的碳原子之脂肪族、芳香族、或烷芳基烴基反應而製備。

本發明更關於使用聚合物於防污塗料組合物中之用途，該聚合物含有季銨基和/或季磷基鍵結於聚合物骨架，且該季銨基和/或季磷基被相反離子中和，其中相反離子由具有含6個或更多碳原子的脂肪族、芳香族、或烷芳基烴基之酸的陰離子殘基所組成。

本發明更關於防污塗料組合物，其包括一種具有海洋生物殺傷性質之成份，以及一種含有季銨基和/或季磷基鍵結於聚合物骨架上之聚合物，該季銨基和/或季磷基被相反離子所中和，其中相反離子由具有含6個或更多碳原子的脂肪族、芳香族、烷芳基烴基之酸的陰離子殘基所組成。

根據本發明之塗料其在海水中溶解或侵蝕之速率可藉由封閉基之結構來調整，實質上關於釋出基的毒性並沒有問題。較佳地，封閉基包括一個或多個酸之陰離子殘基，其含有6至50個碳原子，更佳為6至20個碳原子。

根據本發明之另一具體實施例，此塗料組合物包含除該具有海洋生物殺傷性之成分以外之松香物質，及該含有季銨基和/或季磷基之聚合物，該季銨基和/或季磷基被相反離子所中和，該相反離子由酸的陰離子殘基所組成，此酸具有含有6個或更多個碳原子之脂肪族、芳香族或烷芳基烴基。

松香並非良好的薄膜形成者，且已知添加其它的薄膜形成樹脂於以松香為基礎之防污塗料。因此，根據本發明之防污塗料組合物包括一種松香物質，較佳地為另外含有一種不水解、水不可溶之薄膜形成聚合物。在松香物質與長

鏈、酸封端之四級官能基聚合物，以及視需要之一種或多種其它薄膜形成樹脂之間的比例，在含有海洋生物殺傷性之成份從塗料釋出後，影響塗料薄膜強度和/或以松香為主的塗料母體之確實侵蝕性。

根據本發明之較佳具體實施例，防污塗料具有黏合劑，該黏合劑包括以20:80至95:5重量比之松香物質和輔助性薄膜形成樹脂之摻合物，此輔助性薄膜形成樹脂含有20-100重量%之季銨和/或季鏷官能基薄膜形成聚合物(A)，該等四級化基團被可水解、解離或與海水物質交換而留下可溶於海水中之聚合物之基團所封閉，此封閉之基團為具有含6個或更多碳原子的脂肪族、芳香族、或烷芳基烴基之酸的陰離子殘基；及80-20%之不水解、水不可溶之薄膜形成聚合物(B)。

松香物質可以加入含有具有海洋生物殺傷性質之成份和長鏈、酸封端之四級官能基聚合物之組合物中，較佳為松香，更特別為木製松香或木漿浮油松香或膠松香。松香的主要化學組成為松香酸。松香可為市上所售之任何等級，所售較佳地為WW(水白)松香。松香物質另可為松香衍生物，如實例馬來酸化或反丁烯二酸化松香、氫化松香、甲醯化松香或聚合的松香、或松香金屬鹽例如鈣、鎂、銅或鋅之松香酸鹽。

不水解、水不可溶的薄膜形成聚合物(B)可為如實例乙烯醚聚合物，如實例聚(乙烯烷基醚)、或乙烯烷基醚與醋酸乙烯或氯化乙烯之共聚物、丙烯酸酯聚合物，例如一種或

多種丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯之均聚物或共聚物，其較佳為含有1至6個碳原子於烷基中，且可含有共單體例如丙烯腈或苯乙烯、或醋酸乙烯聚合物，例如聚醋酸乙烯或醋酸乙烯氯化乙烯共聚物。聚合物(B)或可為聚胺，特別為具有塑化效果之聚醯胺，例如脂肪酸二聚物的聚醯胺，或販售的商標"Santiciser"之聚醯胺。

吾人發現本發明的塗料當組合物中含有不水解、水不可溶的薄膜形成聚合物(B)時，具有形成薄膜與侵蝕性之最佳組合。最佳地，松香對全部輔助形成薄膜樹脂之重量比例是從25:75、50:50或55:45高至80:20。水解或解離的薄膜形成聚合物(A)較佳為構成至少30、最佳為至少50、高至80或90重量%之輔助性薄膜形成樹脂，剩餘的為不水解、水不可溶之聚合物(B)。

松香和構成該輔助性薄膜形成樹脂之聚合物可以在一般的溶劑中混合，該溶劑形成塗料溶劑的一部份，如實例芳香族烴例如二甲苯、甲苯或三甲苯，醇類例如正丁醇，醚醇例如丁氧基乙醇或甲氧基丙醇，酯類例如醋酸丁酯或醋酸異戊酯，醚酯類例如醋酸乙氧基乙酯或醋酸甲氧基丙酯，酮類例如甲基異丁酮或甲基異戊酮，脂肪族烴例如石油溶劑，或兩種或多種這些溶劑的混合物。

根據本發明之防污塗料，含或不含松香者，可以包括非聚合的可塑劑。例如一種可塑劑如實例以全部黏合劑聚合物的總重計可以含有高至50重量%，最佳為至少10%和高至35重量%，以黏合劑聚合物量計。此類可塑劑的實例為

鄰苯二甲酸酯例如鄰苯二甲酸二丁酯、鄰苯二甲酸丁基苯甲基酯、鄰苯二甲酸二辛酯、磷酸三酯例如磷酸三甲酚酯或三(異丙基)苯基磷酸酯、或氯化石蠟。

含有海洋生物殺傷性質之成份通常為用於水中有機體之生物殺傷劑或顏料或其混合物。此生物殺傷劑和/或顏料可用傳統塗料混合技術與黏合劑混合。當含有海洋生物殺傷性質之成份為顏料時，其可為塗料之顏料的全部或部份。塗料組合物較佳為含有顏料體積濃度如實例15至55%。

當含有海洋生物殺傷性質之成份為顏料時，顏料可以包括含金屬顏料，如實例含金屬的顏料在海水中的溶解度為百萬分之0.5至10重量比。亦可最為水中生物殺傷劑之此類顏料的實例包括銅或鋅化合物，例如氧化亞銅、硫氰酸亞銅、硫酸亞銅、伸乙基雙(二硫胺基甲酸)鋅、二甲基二硫胺基甲酸鋅、吡啶硫酮化鋅、吡啶硫酮化銅、二乙基二硫胺基甲酸鋅、樹脂酸銅或伸乙基雙(二硫胺基甲酸)亞銅。其它在海水中的溶解度為百萬分之0.5至10重量比之缺乏溶解性顏料包括硫酸鋇、硫酸鈣、白雲石、和氧化鋅。缺乏溶解性之顏料亦可使用，如實例氧化亞銅、硫氰酸亞銅或高效的生物殺傷顏料之伸乙基雙(二硫胺基甲酸)鋅可以與做為生物殺傷劑無效果但在海水中溶解稍微更快之氧化鋅混合。可以含有銅金屬做為水中生物殺傷劑，如實例以小薄片狀或粉劑形式。

防污塗料組合物可以含有非含金屬之生物殺傷劑來對付海洋中的有機體，即一種具有海洋生物殺傷性質即生物

殺傷劑，但非顏料。此類化合物之實例四甲基秋蘭姆二硫化物、仲甲基雙(硫氰酸酯)、蓋普丹(captan)、三苯基硼吡錠、取代的異噻唑啉酮例如4,5-二氯-2-正辛基-4-異噻唑啉-3-酮、2-甲基硫-4-特丁基胺基-6-環丙基胺基-均-三嗪、N-3,4-二氯苯基-N', N'-二甲基-脲("Diuron")、2-(硫-氰甲基硫)苯并噻唑、2,4,5,6-四氯-間苯二氰、益發寧(dichlorofluanid)、甲基益發寧(tolylfluanid)、2-(對-氯苯基)-3-氯-4-溴-5-三氟甲基吡咯、3-丁基-5-(二溴次甲基)2(5氯)-呋喃酮和2,3,5,6-四氯-4-(甲基-磺醯基)吡啶。此類非含金屬的生物殺傷劑可以用來做為無銅、或甚至無金屬或無顏料的防污塗料中唯一塗料之生物殺傷劑。

視情況，防污組合物含有一種或多種酸官能基的生物殺傷劑，如實例(9E)-4-(6, 10-二甲基辛-9, 11-二烯)呋喃-2-羧酸和對-(磺醯氧基)肉桂酸(zosteric酸)。此類(或混合的)非含金屬酸官能基之生物殺傷劑可用來做為無銅、或甚至無金屬或無顏料的防污塗料之唯一塗料之生物殺傷劑。

除了含有通常用於水中有機體的生物殺傷劑之海洋生物殺傷性質之成份，或顏料或其混合物之成份以外，塗料組合物可以含有(其它的)顏料。如實例不與海水反應且在海水中高度不溶(溶解度低於百萬分之0.5重量比)之顏料，例如二氧化鈦或氧化鐵或有機顏料例如蒴菁或偶氮顏料。此類高度不溶解的顏料較佳之用量低於塗料總顏料成份之60重量%，最佳為低於40%。

塗料組合物可以另外含有其它添加劑，如實例傳統的增

稠劑特別為流變性例如矽石粉或膨潤土和/或安定劑，如實例沸石或脂肪族或芳香族胺類例如去氫橿酸基胺。

本發明將說明關於下列之實例。這些是用來說明本發明但非解釋限制其範圍之方式。

【實施方式】

實例 1

三甲基銨丙基甲基丙烯醯胺的碳酸甲酯鹽，是使用棕櫚酸以下列方法中和。

將固態的棕櫚酸(60.26克，0.235莫耳)加入三甲基銨丙基甲基丙烯醯胺碳酸甲酯鹽(61.18克，0.235莫耳)的甲烷溶液(300毫升)中。將起泡的懸浮液(產生CO₂氣體)在室溫氮氣壓力下攪拌至隔夜。所得的溶液加熱至35℃後再一個小時，以確保完全反應。在減壓下將溶劑蒸發掉，產生灰白色固體/半固體，以¹H-NMR確認其為所需之產物，而不須進一步純化。

上述實驗是在慣常用於此反應之條件下進行。在這些反應條件下的變數是可能的。如實例，替代的溶劑例如乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇、或這些與二甲苯之混合物均可用來產生單體溶液，其可以直接用來進行聚合反應步驟(不需要純化)。此外，反應可以在升溫下進行縮短時間。

實例 2

在實例1中製備之三甲基銨丙基甲基丙烯醯胺棕櫚酸鹽，與甲基丙烯酸異冰片酯(iBoMA)(20:80)進行聚合反應，得到50%固體之聚合物溶液。

製備進料溶液包括三甲基銨丙基甲基丙烯酸棕櫚酸鹽(103.57克, 0.235莫耳)以比例(3:1)二甲苯:丁醇(50克), iBoMA(208.96克, 0.940莫耳), 以及2,2'-偶氮雙-(2-甲基丁基腈)AMBN起始劑(2.26克, 0.118莫耳, 1莫耳%)。將此進料溶液以超過3個半小時一滴一滴地加入反應容器中, 並以機械攪拌且在氮氣壓力中85°C下, 容器中含有(3:1)二甲苯:丁醇(265克)。在單體完全加入後, 將溫度上升至95°C且將起始量的AMBN(1.13克, 0.0059莫耳, 1/2莫耳%)加入其中。將反應維持在此升溫下一個小時。將聚合物溶液移至儲存容器中冷卻。

雖然在這些條件的變數是有可能的, 但是上述實驗是在此反應的慣常條件下進行: 其它溶劑或溶劑混合物包括一般塗料溶劑均可用來替代。其它輔助單體為如實例(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、苯乙烯、和其它乙烯系單體。還有單體之比例可以改變。通常, 四級官能基的酸封端單體之含量為15至30莫耳%。聚合物溶液的黏度是通常使得物質可以用來調配固體之百分率, 如實例超過30%, 或超過45%, 且如實例低於75%。此外, 替代的起始劑例如 α, α' -偶氮異丁基腈(AIBN)亦可使用。

實例 3

將下列的物質使用高速分散機以替代的重量%混合, 形成根據本發明之含銅防污塗料。

名稱	說明	乾膜體積	重量%
棕櫚酸封端的樹脂	樹脂溶液	21.61	16.37
對苯二酚	起始劑	0.24	0.10
Tixogel MP®	有機黏土膠	2.42	1.36
Silica-Wacker HDK-N20®	流變劑	1.47	1.01
二甲苯	溶劑	-	3.05
Hansa-Scarlet RN-C®	顏料	5.10	2.27
Copper Omadine®	生物殺傷劑	6.77	3.89
氧化鋅	顏料	6.76	11.63
氧化亞銅	生物殺傷劑	20.25	36.73
Lutonal A25®(聚乙烯乙基醚)	可塑劑	11.93	3.54
甲基異戊酮	溶劑	-	2.27

實例 4

將下列的物質使用高速分散機以替代的重量%混合，形成根據本發明之含銅防污塗料。

名稱	說明	乾膜體積	重量%
棕櫚酸封端的樹脂	樹脂溶液	43.24	36.29
二甲苯	溶劑	-	5.09
Bentone SD1®	有機黏土膠	1.01	0.52
Silica-Wacker HDK-N20®	流變劑	0.68	0.52
Anti-Terra 203®	分散劑	0.76	0.46
Irgarol 1051®	生物殺傷劑	12.94	4.93
氧化鋅	顏料	21.45	40.88
Zinc Omadine®	生物殺傷劑	6.33	3.91
Lutonal A25®(聚乙烯乙基醚)	可塑劑	10.81	3.56
二氧化鈦(金紅石)	顏料	2.77	3.84

實例 5

將下列的物質使用高速分散機以替代的重量%混合，形

成根據本發明之無鋅和無銅的防污塗料。

名稱	說明	乾膜體積	重量%
棕櫚酸封端的樹脂	樹脂溶液	34.61	28.87
二甲苯	溶劑	-	4.63
Tixogel MP®	有機黏土膠	1.43	1.01
Silica-Wacker HDK-N20®	流變劑	0.35	0.30
Sea-Nine 211®	生物殺傷劑	6.89	9.94
Preventol A5®	生物殺傷劑	8.69	5.12
氧化鐵(Bayferrox Red 130BM®)	顏料	3.32	6.53
Lutonal A25®(聚乙烯乙基醚)	可塑劑	8.65	3.23
Dolomite Microdol H extra®	填充劑	36.06	40.36

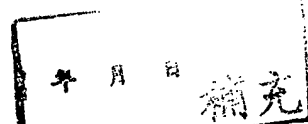
伍、中文發明摘要：

本發明係關於一種聚合物，其包括季銨和/或季磷基團鍵結於聚合物的骨架上，該季銨基團和/或季磷基團由相反離子所中和，其中相反離子由具有含6或更多個碳原子之脂肪族、芳香族、或烷芳基烴基之酸的陰離子殘基所組成。本發明更關於此聚合物之製備，其用於防污組合物中，以及關於含有此聚合物之防污組合物。

陸、英文發明摘要：

The invention relates to a polymer comprising quaternary ammonium and/or quaternary phosphonium groups bound to the backbone of the polymer, said quaternary ammonium groups and/or quaternary phosphonium groups being neutralised by counter-ions, wherein the counter-ions consist of the anionic residue of an acid having an aliphatic, aromatic, or alkaryl hydrocarbon group comprising 6 or more carbon atoms. The invention further relates to the preparation of this polymer, its use in anti-fouling compositions, and to anti-fouling compositions comprising the polymer.

99. 11. 4



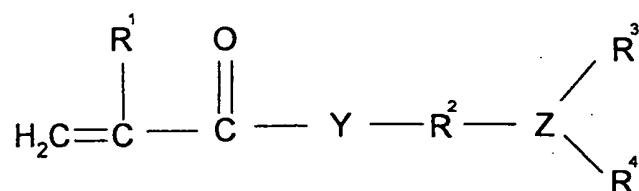
拾、申請專利範圍：

1. 一種防污塗料組合物，其包括一種具有海洋生物殺傷性之成份，以及一種含有鍵結於聚合物骨架上之季銨基和/或季磷基之聚合物，該季銨基和/或季磷基由相反離子中和，其特徵為該相反離子由具有含6至50個碳原子之脂肪族、芳香族或烷芳基烴基之酸的陰離子殘基所組成。
2. 根據申請專利範圍第1項之塗料組合物，其特徵為該相反離子含有8至50個碳原子。
3. 根據申請專利範圍第1或2項之塗料組合物，其特徵為該塗料組合物另外含有松香物質。
4. 根據申請專利範圍第3項之塗料組合物，其特徵為該塗料組合物含有黏合劑，該黏合劑包括一種松香物質和一種輔助性薄膜形成樹脂之摻合物，其重量比例為20:80至95:5，此輔助性薄膜形成樹脂含有20-100重量%之季銨和/或季磷官能基之薄膜形成聚合物(A)，此四級化基團被一可水解、解離或與海水物質交換而留下可溶於海水之聚合物之基團所封閉，此封閉基團為含有6個或更多個碳原子的脂肪族、芳香族或芳烷基烴基之酸的陰離子殘基；及至高80%之非水解性、水不可溶之薄膜形成聚合物(B)。
5. 根據申請專利範圍第4項之塗料組合物，其特徵為該黏合劑包括松香物質和輔助性薄膜形成樹脂之摻合物，其重量比例為55:45至80:20。
6. 根據申請專利範圍第4項之塗料組合物，其特徵為該輔助性薄膜形成樹脂含有30-90重量%之薄膜形成聚合物

(A)，其在海水中能夠水解或解離為溶於海水之聚合物，以及70-10重量%之非水解性、水不可溶之薄膜形成聚合物(B)。

7. 根據申請專利範圍第4項之塗料組合物，其特徵為該非水解性、水不可溶之薄膜形成聚合物(B)為丙烯酸酯聚合物或乙烯醚聚合物。
8. 根據申請專利範圍第4項之塗料組合物，其特徵為該黏合劑包括以黏合劑聚合物總重計，至高50重量%之非聚合的可塑劑。
9. 一種根據申請專利範圍第1至8項中任一項之塗料組合物之用途，其係用於保護浸漬於水中之人造結構。。
10. 根據申請專利範圍第9項之用途，其中該人造結構係船身、浮筒、鑽油平台、製油鑽井架或管路。
11. 一種製備包含鍵結於聚合物骨架上之季銨基和/或季磷基聚合物之方法，該季銨基和/或季磷基由相反離子中和，該相反離子由具有含6個或更多碳原子之脂肪族、芳香族或烷芳基烴基之酸的陰離子殘基所組成該方法包含下列步驟：

-將式(I)的胺或磷官能基單體四級化：



其中Y為O或NH，Z為N或P，R¹為氫原子或C₁-C₄烷基，R²為C₂或C₃-C₁₂伸烷基，R³和R⁴個別代表C₁-C₆伸烷基，

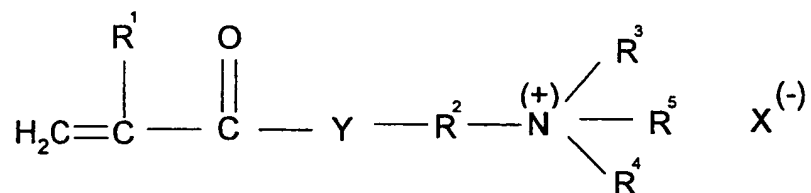
或苯基，

-以衍生自具有含6至50個個碳原子之脂肪族、芳香族或烷芳基烴基之酸的羧酸基取代四級化銨或磷單體之相反離子，及

-將至少一類型的長鏈、酸封端的季銨單體和/或至少一類型的長鏈、酸封端的季磷官能性單體聚合。

12. 根據申請專利範圍第11項之方法，其中該四級化銨或磷單體之相反離子係由衍生自具有含8個或更多碳原子之脂肪族、芳香族或烷芳基烴基之酸的羧酸根替代。

13. 根據申請專利範圍第11或12項之方法，其中該胺官能性單體係使用碳酸二酯予以四級化，而獲得式(II)之季銨官能性單體：



其中 Y、R¹、R²、R³ 和 R⁴ 如申請專利範圍第 10 項所定義，R⁵ 為 C₁-C₅ 烷基，且 X 為碳酸二酯的陰離子殘基。

14. 一種可由根據申請專利範圍第13項之方法獲得之聚合物。

15. 一種根據申請專利範圍第14項之聚合物用於防污塗料組合物中之用途。

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第()圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：