



(19) **UA** (11) **81 258** (13) **C2**
(51)МПК

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
УКРАИНЫ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ УКРАИНЫ

(21), (22) Заявка: а200502037, 16.07.2003

(24) Дата начала действия патента: 25.12.2007

(30) Приоритет: 09.08.2002 EP 02255612.0

(46) Дата публикации: 25.12.2008C09D 5/16
20060101CFI20070827RMUA C08F
20/00 20060101CLI20070827BHUA
C08F 30/00
20060101CLI20070827BHUA

(86) Заявка PCT:
PCT/EP03/07693, 20030716

(72) Изобретатель:

Лайнс Роберт, GB,
Прайс Клейтон, GB

(73) Патентовладелец:

АКЦО НОБЕЛЬ КОАТИНГС ИНТЕРНЕШНЛ Б.В.,
NL

(54) КВАТЕРНИЗИРОВАННЫЙ ПОЛИМЕР С КИСЛОТНЫМИ БЛОКИРУЮЩИМИ ГРУППАМИ, СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ И КОМПОЗИЦИЯ, КСОДЕРЖАЩАЯ ТАКОЙ ПОЛИМЕР

(57) Реферат:

Изобретение касается полимера, содержащего четвертинные аммониевые и/или четвертинные фосфониевые группы, связанные с основной цепью полимера, при этом упомянуты четвертинные аммониевые группы и/или четвертинные фосфониевые группы нейтрализованные противионами, где пртивиионы состоят из анионного остатка кислоты, которая имеет алифатическую, ароматическую или алкарильную углеводородную группу, содержащую 6 или больше атомов углерода. Изобретение

дополнительно относиться к получению данного полимера, его применению в композициях для покрытий, которые не обрастают, и к композициям для покрытий, которые не обрастают, содержащие полимер.

Официальный бюлетень "Промышленная собственность". Книга 1 "Изобретения, полезные модели, топографии интегральных микросхем", 2008, N 21, 25.12.2008. Государственный департамент интеллектуальной собственности Министерства образования и науки Украины.



(19) **UA** (11) **81 258** (13) **C2**
(51) Int. Cl.

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF
UKRAINE

STATE DEPARTMENT OF INTELLECTUAL
PROPERTY

(12) **DESCRIPTION OF PATENT OF UKRAINE FOR INVENTION**

(21), (22) Application: a200502037, 16.07.2003

(24) Effective date for property rights: 25.12.2007

(30) Priority: 09.08.2002 EP 02255612.0

(46) Publication date: 25.12.2008C09D 5/16
20060101CFI20070827RMUA C08F
20/00 20060101CLI20070827BHUA
C08F 30/00
20060101CLI20070827BHUA

(86) PCT application:
PCT/EP03/07693, 20030716

(72) Inventor:

Lines Robert, GB,
Price Clayton, GB

(73) Proprietor:

AKZO NOBEL COATINGS INTERNATIONAL B.V.,
NL

(54) QUATERNIZED POLYMER WITH ACIDIC BLOCKING GROUPS, METHOD FOR OBTAINING AND USE THEREOF, AND COMPOSITION, CONTAINING THIS POLYMER

(57) Abstract:

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.

Official bulletin "Industrial property". Book 1 "Inventions, utility models, topographies of integrated circuits", 2008, N 21, 25.12.2008. State Department of Intellectual Property of the Ministry of Education and Science of Ukraine.



(19) **UA** (11) **81 258** (13) **C2**
(51)МПК

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

(12) ОПИС ВІНАХОДУ ДО ПАТЕНТУ УКРАЇНИ

(21), (22) Дані стосовно заявки:
а200502037, 16.07.2003

(24) Дата набуття чинності: 25.12.2007

(30) Дані стосовно пріоритету відповідно до Паризької
конвенції : 09.08.2002 EP 02255612.0

(46) Публікація відомостей про видачу патенту
(деклараційного патенту): 25.12.2008C09D 5/16
20060101CFI20070827RMUA C08F
20/00 20060101CFI20070827BNUA
C08F 30/00
20060101CFI20070827BNUA

(86) Номер та дата подання міжнародної заявки
відповідно до договору РСТ:
РСТ/EP03/07693, 20030716

(72) Винахідник(и):
Лайнс Роберт, GB,
Прайс Клейтон, GB

(73) Власник(и):
АКЦО НОБЕЛЬ КОАТІНГС ІНТЕРНЕСНЛ Б.В.,
NL

(54) КВАТЕРНІЗОВАНИЙ ПОЛІМЕР З КИСЛОТНИМИ БЛОКУВАЛЬНИМИ ГРУПАМИ, СПОСІБ ЙОГО
ОДЕРЖАННЯ, ЗАСТОСУВАННЯ І КОМПОЗИЦІЯ, ЩО МІСТИТЬ ТАКИЙ ПОЛІМЕР

(57) Реферат:

Винахід стосується полімеру, що містить
четвертинні амонієві і/або четвертинні фосфонієві
групи, зв'язані з основним ланцюгом полімеру, при
цьому згадані четвертинні амонієві групи і/або
четвертинні фосфонієві групи нейтралізовані
протионами, де протиіони складаються з аніонного

залишку кислоти, що має аліфатичну, ароматичну
або алкарильну вуглеводневу групу, що містить 6
або більше атомів вуглецю. Винахід додатково
стосується одержання даного полімеру, його
застосування в композиціях для покриттів, які не
обростають, і до композицій для покриттів, які не
обростають, що містять полімер.

Опис винаходу

Даний винахід відноситься до фарби для покриттів, які не обростають, особливо для морських суден.

Штучним спорудам, таким як корпуси суден, буї, бурові платформи, плавучі бурові платформи для видобутку нафти і труби, які занурені у воду, властиво обростати водними організмами, такими як зелені і бурі водорості, вусоногі рачки, двостулкові молюски і тому подібне. Такі конструкції звичайно виготовляють з металу, але вони також можуть містити і інші конструкційні матеріали, такі як бетон. Дане обростання є шкідливим для корпусів суден, оскільки воно збільшує опір тертя під час руху по воді, наслідком чого будуть знижені швидкості і підвищені витрати на паливо. Воно є шкідливим і для нерухомих конструкцій, таких як опори бурових платформ і плавучих бурових платформ для видобутку нафти, по-перше, тому, що опір товстих шарів, виникаючих при обростанні водними організмами, хвилям і течіям може стати причиною виникнення непередбачуваних і потенційно небезпечних напружень в конструкції, і по-друге, тому, що обростання робить більш важким огляд конструкції на предмет виявлення дефектів, таких як розтріскування під дією напружень і корозія. Воно є шкідливим для труб, таких як ділянки для забирання і випускання охолоджуючої води, оскільки ефективна площа поперечного перерізу в результаті обростання зменшиться, наслідком чого буде зниження швидкості потоку.

Відоме використання фарби для покриттів, які не обростають, наприклад, як верхній шар покриття на корпусах суден, що заглушує поселення і розвиток морських організмів, таких як вусоногі рачки і водорості, в загальному випадку в результаті вивільнення біоциду відносно морських організмів.

Традиційно фарби для покриттів, які не обростають, містили відносно інертне зв'язуюче разом з біоцидним пігментом, який вимивається з фарби. У число зв'язуючих, які використовувалися, входять вінілові смоли і каніфоль. Вінілові смоли в морській воді нерозчинні, і в фарбах на їх основі використовують високу концентрацію пігменту, для того щоб добитися контакту між частинками пігменту для забезпечення вимивання. Каніфоль являє собою жорстку крихку смолу, яка в морській воді розчинна в дуже незначній мірі. Фарби для покриттів, які не обростають, на основі каніфолі називаються фарбами з розчинною матрицею або еродуючими фарбами. При використанні біоцидний пігмент вимивається з матриці каніфольного зв'язуючого виключно поступово, залишаючи після себе каркас матриці з каніфолі, який починає змиватися з поверхні корпусу, даючи можливість вимиватися біоцидному пігменту з глибини півки фарби.

Багато які вдалі фарби для покриттів, які не обростають, в останні роки були "самополірувальними кополімерними" фарбами на основі полімерного зв'язуючого, до якого хімічно приєднували біоцидні оловоорганічні ланки з трьома органічними замісниками біля атома олова, і в якому біоцидні ланки поступово гідролізувались під дією морської води. У системах з таким зв'язуючим бічні групи ланки лінійного полімеру під дією морської води відщеплюються на першій стадії реакції, при цьому полімерний каркас, який залишається, в результаті стає розчинним у воді або який диспергується в ній. На другій стадії розчинний у воді або який диспергується у воді каркас на поверхні шару фарби на судні вимивається або зазнає ерозії. Системи таких фарб описуються, наприклад, в роботі GB-A-1457590. Оскільки використання оловоорганіки з трьома органічними замісниками біля атома олова було обмежене законодавством і у все більш значній мірі зазнає заборон по всьому світу, виникає потреба в альтернативних речовинах, що перешкоджають обростанню, які можна було б використати в перешкоджаючих обростанню композиціях.

Робота GB-A-2273934 описує систему зв'язуючого, яка являє собою альтернативу для перешкоджаючих обростанню систем на основі оловоорганіки. Одне з описаних гідролізованих полімерних зв'язуючих містить четвертинні амонієві групи, зв'язані з основним ланцюгом полімеру. Таке полімерне зв'язуюче отримують в результаті кополімеризації мономерів, що містять четвертинні амонієві групи з галогенідними блокуючими групами, серед яких одна з груп R має (мет)акриламідну функціональність. Дані полімерні зв'язуючі частково розчинні в морській воді в результаті наявності четвертинних амонієвих груп з галогенідними блокуючими групами. Однак загалом зв'язуюче в деякій мірі розчинне в морській воді з самого початку, і фарба зазнає ерозії відносно швидко.

Самополірувальні кополімерні фарби, які вивільняють небіоцидні ланки, описуються в [роботах EP-A-69559, EP-A-204456, EP-A-529693, EP-A-779304, WO-A-91/14743, WO-A-91/09915, GB-A-231070 і JP-A-9-286933].

[Робота US-A-4675051] описує морську фарбу для покриттів, які не обростають, яка поступово розчиняється в морській воді, і яка містить зв'язуюче у вигляді смоли, отриманої при проведенні реакції між каніфоллю і аліфатичним поліаміном, що містить, щонайменше, одну первинну або вторинну аміногрупу. [Робота EP-A-802243] описує композицію покриття, що містить похідне каніфолі, полімер, що містить органосілілефірні групи на основі складного ефіру і речовину, яка перешкоджає обростанню.

[Робота WO-A-02/02698] описує фарбу для покриттів, які не обростають, що поступово розчиняється в морській воді. Фарба містить зв'язуюче і інгредієнт, що володіє біоцидними властивостями відносно морських організмів. Зв'язуюче містить матеріал на основі каніфолі і допоміжну плівкотвірну смолу. Допоміжна плівкотвірна смола містить нерозчинний у воді плівкотвірний полімер, який не гідролізується, і плівкотвірний полімер з кислотною функціональністю, групи кислоти в якому блоковані четвертинними амонієвими групами або четвертинними фосфонієвими групами. На першій стадії блокуючі групи гідролізуються, дисоціюють або зазнають обміну під дією і за участю речовин, присутніх в морській воді, при цьому полімерний каркас, який залишається, в результаті стає розчинним або диспергованим в морській воді. На другій стадії розчинний або диспергований каркас на поверхні шару фарби на судні вимивається або зазнає ерозії.

Структура четвертинних амонієвих груп або четвертинних фосфонієвих груп, які використовуються як

блокуючі групи на полімері з кислотною функціональністю, впливає на ту швидкість, з якою відбувається розчинення або ерозія фарби. Хоч четвертинні амонієві групи з більш довгим ланцюгом забезпечують повільну деструкцію фарби, дані групи стають все більш токсичними по мірі збільшення їх розміру. Дану токсичність, наприклад, використовували в композиції покриття перешкоджаючого запліснявінню, описаній в [роботі JP-A-2-120372].

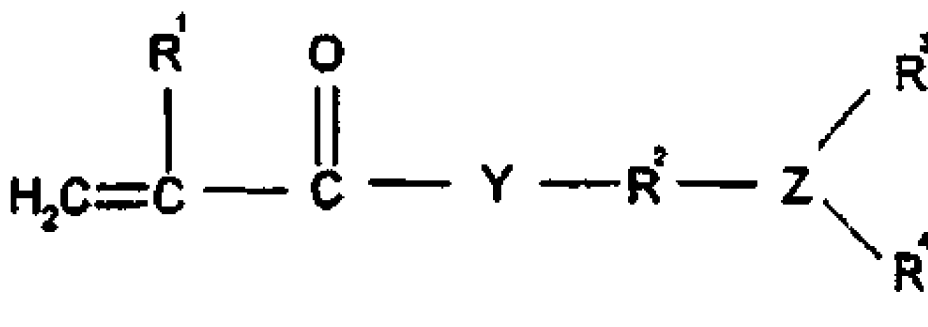
Отже, існує потреба в полімерному зв'язуючому, що містить блоковані функціональні групи, в якому блокуючі групи могли б гідролізуватися, дисоціювати або зазнавати обміну під дією і за участю речовин, присутніх в морській воді, при цьому полімерний каркас, який залишається, в результаті ставав би розчинним або диспергованим в морській воді, в якому згадані блокуючі групи володіли б низькою токсичністю, переважно були б небіоцидними.

Даний винахід відноситься до полімеру, який забезпечує усунення згаданих вище проблем/недоліків. Винахід, крім того, відноситься до отримання даного полімеру, до його застосування в композиціях, для покриттів, які не обростають, до композицій для покриттів, які не обростають, що містять полімер, і до застосування таких композицій для покриттів, які не обростають, для захисту штучних споруд, занурених у воду, таких як корпуси суден, буї, бурові платформи, плавучі бурові платформи для видобутку нафти і труби.

Полімерне зв'язуюче даного винаходу являє собою полімер, що містить четвертинні амонієві групи і/або четвертинні фосфонієві групи, зв'язані (у вигляді бічних груп) з основним ланцюгом полімеру, при цьому згадані четвертинні амонієві групи і/або четвертинні фосфонієві групи нейтралізовані, іншими словами, блоковані або екрановані протиіонами. Дані протиіони складаються з аніонного залишку кислоти, що має аліфатичну, ароматичну або алкарильну вуглеводневу групу, що містить, щонайменше, 6 атомів вуглецю.

Даний винахід, крім цього, відноситься до способу отримання такого полімеру з довгим ланцюгом з функціональністю у вигляді четвертинного амонію або фосфонію з карбоксилатними блокуючими групами, де даний спосіб включає стадії:

- кватернізації аміно- або фосфінофункціонального мономера, що описується формулою (I):



де

Y являє собою O або NH, Z являє собою N або P, R¹ являє собою атом водню або C₁-C₄ алкільну групу, переважно водень або C₁-C₂ алкільну групу.

R² являє собою C₂ або C₃-C₁₂ двовалентну вуглеводневу групу, переважно C₂ або C₃-C₈ двовалентну вуглеводневу групу, більш переважно C₂ або C₃-C₄ двовалентну вуглеводневу групу.

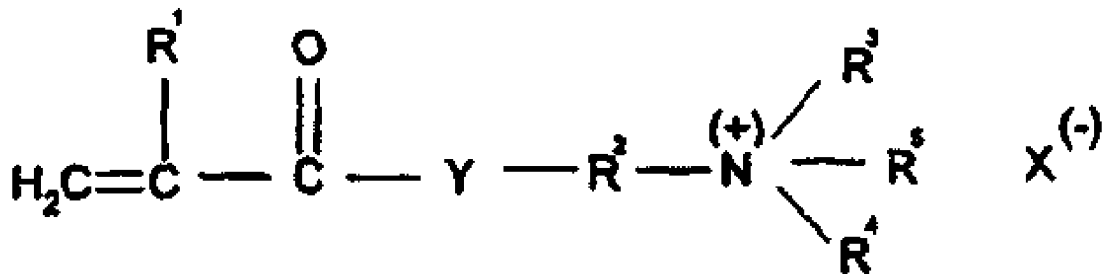
R³ і R⁴ незалежно являють собою C₁-C₆ алкільну групу, переважно метильну, або, можливо, заміщену фенільну групу;

- заміни протиіону мономера, що містить кватернізований амоній або фосфоній, на карбоксилатну групу, отриману з кислоти, що має аліфатичну, ароматичну або алкарильну вуглеводневу групу, що містить 6 або більше атомів вуглецю. Це приводить в результаті до отримання кватернізованого мономера, який блокований протиіоном, де протиіон складається з аніонного залишку кислоти, що має аліфатичну вуглеводневу групу, що містить 6 або більше атомів вуглецю;

- полімеризації, щонайменше, одного типу мономера з довгим ланцюгом, що містить четвертинний амоній, блокований кислотою, і/або, щонайменше, одного типу мономера з довгим ланцюгом з функціональністю у вигляді четвертинного фосфонію, блокованого кислотою.

Кватернізацію аміно- або фосфінофункціонального мономера, що описується формулою (I), можна здійснити при проведенні реакції між мономером (I) і складним діефіром вугільної кислоти, переважно складним діефіром вугільної кислоти, що містить аж до 6 атомів вуглецю, таким як диметилкарбонат, етилметилкарбонат, діетилкарбонат і дипропілкарбонат. Найбільш переважна реакція з використанням диметилкарбонату.

Кватернізація амінофункціонального мономера, що описується формулою (I), при використанні складного діефіру вугільної кислоти в результаті приводить, наприклад, до отримання мономера з функціональністю у вигляді четвертинного амонію, що описується формулою (II):



де Y, R¹, R², R³ і R⁴ мають значення, вказані вище, R⁵ являє собою C₁-C₅ алкільну групу, переважно R⁵ являє собою метил, а X являє собою аніонний залишок складного дієфіру вугільної кислоти. Умовами реакції

можуть бути ті, що були описані в [роботі EP-A-291074] для кватернізації третинного аміну R^xR^yR^zN, де R^x, R^y і R^z являють собою вуглеводневі залишки. Наприклад, амінофункціональний мономер, що описується формулою (I) і складний дієфір вугільної кислоти можна використати з мольним співвідношенням в діапазоні від 0,2 до 5. Звичайно реакція може пройти в присутності або за відсутності розчинника, при температурі реакції в діапазоні від 20°C до 200°C.

Переважно реакцію проводять при температурі в діапазоні від 115 °C до 135°C в присутності спирту, переважно метанолу, при підвищеному тиску в діапазоні від приблизно 90фунт/дюйм² до 100фунт/дюйм² (від 6,1x10⁵ Па до 6,8x10⁵ Па).

Заміну карбонатного протиіону в мономері, що містить четвертинний амоній або четвертинний фосфоній, можна провести при використанні кислоти, що має аліфатичну, ароматичну або алкарильну вуглеводневу групу, що містить 6 або більше атомів вуглецю. Наприклад, кислота може бути вугільною кислотою, сульфоновною кислотою або кислим сульфатом. Переважно кислота містить 6 або більше атомів вуглецю, більш переважно 8 або більше атомів вуглецю. Кислота переважно містить аж до 50 атомів вуглецю, ще більш переважно аж до 30 атомів вуглецю, а найбільш переважно аж до 20 атомів вуглецю.

Полімеризацію мономера з довгим ланцюгом з функціональністю у вигляді четвертинного амонію або четвертинного фосфонію блокованих кислот, або суміші мономерів з четвертинною функціональністю можна провести при використанні широкого асортименту комономерів, можливо, сумішей комономерів. Наприклад, може бути проведена адитивна кополімеризація з ненасиченим мономером, отриманим внаслідок проведення реакції між складним ефіром або амідом алкільного, алкоксилкільного, карбоциклічного або гетероциклічного спирту або аміну і ненасиченою карбоною кислотою, таким як метилакрилат або метакрилат, бутилакрилат або метакрилат, ізобутилакрилат або метакрилат і ізоборнілакрилат або метакрилат. У альтернативному варіанті ненасиченим комономером може бути вінільна сполука, наприклад, стирол, вінілпіролідон або вінілацетат.

Полімер, що містить четвертинні амонієві групи і/або четвертинні фосфонієві групи з протиіонами, отриманими з кислот, що мають аліфатичну, ароматичну або алкарильну вуглеводневу групу, що містить 6 або більше атомів вуглецю, можна отримати в результаті полімеризації, щонайменше, одного типу описаного вище мономера з довгим ланцюгом з четвертинною функціональністю з протиіонами, отриманими з кислоти. У альтернативному варіанті його можна отримати в результаті проведення реакції між полімером, що містить четвертинні амонієві групи і/або четвертинні фосфонієві групи, і кислотою, що має аліфатичну, ароматичну або алкарильну вуглеводневу групу, що містить 6 або більше атомів вуглецю.

Даний винахід, крім того, відноситься до застосування полімеру, що містить четвертинні амонієві групи і/або четвертинні фосфонієві групи, зв'язані з основним ланцюгом полімеру, при цьому згадані четвертинні амонієві групи і/або четвертинні фосфонієві групи нейтралізовані протиіонами, де протиіони складаються з аніонного залишку кислоти, що має аліфатичну, ароматичну або алкарильну вуглеводневу групу, що містить 6 або більше атомів вуглецю, в композиціях для покриттів, які не обростають.

Даний винахід, крім того, відноситься до композицій для покриттів, які не обростають, що містять інгредієнт, який володіє біоцидними властивостями відносно морських організмів, і полімер, що містить четвертинні амонієві групи і/або четвертинні фосфонієві групи, зв'язані з основним ланцюгом полімеру, при цьому згадані четвертинні амонієві групи і/або четвертинні фосфонієві групи нейтралізовані протиіонами, де протиіони складаються з аніонного залишку кислоти, що має аліфатичну, ароматичну або алкарильну вуглеводневу групу, що містить 6 або більше атомів вуглецю.

Швидкість, з якою фарба, згідно з даним винаходом, буде зазнавати розчинення або ерозії в морській воді, можна відрегулювати за допомогою структури блокуючих груп, по суті без виникнення проблем, пов'язаних з токсичністю груп, що вивільняються. Переважно блокуючі групи містять аніонні залишки однієї або декількох кислот, що мають аліфатичну вуглеводневу групу, що містить від 6 до 50 атомів вуглецю, більш переважно від 6 до 20 атомів вуглецю.

Відповідно до ще одного варіанту реалізації винаходу фарба містить матеріал на основі каніфолі в доповнення до інгредієнта, що володіє біоцидними властивостями відносно морських організмів, і полімеру, що містить четвертинні амонієві групи і/або четвертинні фосфонієві групи, при цьому згадані четвертинні амонієві групи і/або четвертинні фосфонієві групи нейтралізовані протиіонами, що складаються з аніонного залишку кислоти, що має аліфатичну, ароматичну або алкарильну вуглеводневу групу, що містить 6 або більше атомів вуглецю.

Каніфоль не є таким вже хорошим плівкоутворювачем, і, як відомо, до фарб для покриттів, які не обростають, на основі каніфолі додають інші плівкотвірні смоли. Отже, композиція для покриттів, які не обростають, що відповідає даному винаходу і містить матеріал на основі каніфолі, переважно додатково містить нерозчинний у воді плівкотвірний полімер, який не гідролізується. Співвідношення між кількостями матеріалу на основі каніфолі і полімеру з довгим ланцюгом і з четвертинною функціональністю з протионами, отриманими з кислоти, і необов'язково однією або декількома плівкотвірними смолами впливає на міцність плівки з фарбою і/або ефективність ерозії матриці фарби на основі каніфолі після того, як станеться вимивання з фарби інгредієнта, що володіє біоцидними властивостями відносно морських організмів.

Відповідно до переважного варіанту реалізації винаходу фарба для покриттів, які не обростають, містить зв'язуюче, що містить суміш матеріалу на основі каніфолі і допоміжної плівкотвірної смоли з масовим співвідношенням в діапазоні від 20:80 до 95:5, при цьому допоміжна плівкотвірна смола містить 20-100мас.% плівкотвірного полімеру з функціональністю у вигляді четвертинного амонію і/або четвертинного фосфонію (А), кватернізовані групи якого блоковані групами, здатними гідролізуватися, дисоціювати або зазнавати обміну під дією і за участю речовин, присутніх в морській воді, з отриманням полімеру, розчинного в морській воді, при цьому блокуючі групи являють собою аніонні залишки кислот, що мають аліфатичну, ароматичну або алкарильну вуглеводневу групу, що містить 6 або більше атомів вуглецю, і 80-20% нерозчинного у воді плівкотвірного полімеру (В), який не гідролізується.

Матеріал на основі каніфолі, який можна додавати в композицію, що містить інгредієнт, що володіє біоцидними властивостями відносно морських організмів, і полімер з довгим ланцюгом і з четвертинною функціональністю з протионами, отриманими з кислоти, переважно являє собою каніфоль, кажучи більш конкретно, екстракційну каніфоль або ж в альтернативному варіанті смолу талового масла або живичну каніфоль. Основним хімічним компонентом каніфолі є абіетинова кислота. Каніфоль може відноситися до будь-якої з марок, що продаються на комерційних началах, переважно будучи каніфоллю, що продається як каніфоль WW (безбарвна, як вода). У альтернативному варіанті матеріалом на основі каніфолі може бути похідне каніфолі, наприклад, малеїнізована або фумаризована каніфоль, гідрована каніфоль, формільована каніфоль або полімеризована каніфоль або ж сіль, отримана з металу і каніфолі, така як резинат кальцію, магнію, міді або цинку.

Нерозчинним у воді плівкотвірним полімером (В), який не гідролізується, може бути, наприклад, полімер простого вінілового ефіру, наприклад, полі(вінілалкіловий ефір), або кополімер вінілалкілового ефіру і вінілацетату або вінілхлориду, полімер складного ефіру акрилової кислоти, такий як гомополімер або кополімер одного або декількох алкілакрилатів або метакрилатів, які переважно містять від 1 до 6 атомів вуглецю в алкільній групі і можуть мати комономер, такий як акрилонітрил або стирол, або полімер вінілацетату, такий як полівінілацетат або кополімер вінілацетату і вінілхлориду. У альтернативному варіанті полімер (В) може бути поліаміном, особливо поліамідом, що володіє пластифікуючою дією, такою як поліамід димера жирної кислоти або поліамід, що продається під торговим найменуванням "Santiciser".

Заявники виявили, що фарби винаходу демонструють оптимальну комбінацію характеристик плівкоутворення і ерозії, якщо в композиції присутній нерозчинний у воді плівкотвірний полімер (В), який не гідролізується. Найбільш переважне масове співвідношення між каніфоллю і повною кількістю допоміжної плівкотвірної смоли знаходиться в діапазоні від 25:75, 50:50 або 55:45 аж до 80:20. Плівкотвірний полімер (А), що гідролізується або дисоціюється, переважно становить, щонайменше, 30, найбільш переважно, щонайменше, 50, аж до 80 або 90мас.% допоміжної плівкотвірної смоли, при цьому решту утворює нерозчинний у воді полімер (В), який не гідролізується.

Каніфоль і полімери, що складають допоміжну плівкотвірну смолу, можна перемішати в звичайному розчиннику, який становить, щонайменше, частину розчинника фарби, наприклад, в ароматичному вуглеводні, такому як ксилол, толуол або триметилбензол, спирті, такому як н-бутанол, неповному ефірі багатоатомного спирту, такому як бутоксietанол або метоксипропанол, складному ефірі, такому як бутилацетат або ізоамілацетат, ефірі алкоксикислоти, такому як етоксietилацетат або метоксипропілацетат, кетон, такому як метилізобутилкетон або метилізоамілкетон, аліфатичному вуглеводні, такому як уайт-спірит, або суміші з двох або більше даних розчинників.

Фарба для покриттів, які не обростають, яка відповідає даному винаходу, що містить або не містить каніфоль, може включати неполімерний пластифікатор. Такий пластифікатор може, наприклад, бути присутнім в кількості аж до 50мас.% з розрахунку на повну кількість полімерного зв'язуючого, найбільш переважно в кількості, щонайменше, яка дорівнює 10% і що доходить аж до 35мас.% з розрахунку на полімерне зв'язуюче. Прикладами таких пластифікаторів є складний ефір фталевої кислоти, такий як дибутилфталат, бутилбензилфталат або діоктилфталат, складні триефіри фосфорної кислоти, такі як трикрезил- або трис(ізопропіл)фенілфосфат, або хлоровані парафіни.

Інгредієнтом, що володіє біоцидними властивостями відносно морських організмів, є біоцид для водних організмів або пігмент або ж їх суміш. Дані біоцид і/або пігмент можна змішувати зі зв'язуючим при використанні звичайних методик перемішування фарби. Якщо інгредієнтом, що володіє біоцидними властивостями відносно морських організмів, є пігмент, то він може складати весь пігмент фарби або його частину. Композиція покриття переважно характеризується об'ємною концентрацією пігменту, наприклад, в діапазоні від 15 до 55%.

Якщо інгредієнтом, що володіє біоцидними властивостями відносно морських організмів, є пігмент, то тоді пігмент може включати металовмісний пігмент, наприклад, металовмісний пігмент, що характеризується розчинністю в морській воді в діапазоні від 0,5 до 10 масових частин на мільйон. Приклади таких пігментів,

які також виступають в ролі біоцидів для водних організмів, включають сполуки міді або цинку, такі як оксид міді(І), тіоціанат міді(І), сульфат міді(І), етиленбіс(дитіокарбамат) цинку, диметилдитіокарбамат цинку, цинк-піритіон, мідь-піритіон, діетилдитіокарбамат цинку, резинат міді або етиленбіс(дитіокарбамат) міді(І). Інші помірно розчинні пігменти, що характеризуються розчинністю в морській воді в діапазоні від 0,5 до 10 частин на мільйон, включають сульфат барію, сульфат кальцію, доломіт і оксид цинку.

Можливе використання і сумішей помірно розчинних пігментів; наприклад, оксид міді(І), тіоціанат міді(І) або етиленбіс(дитіокарбамат) цинку, які є високоефективними біоцидними пігментами, можна перемішати з оксидом цинку, який неефективний як біоцид, але розчиняється в морській воді дещо швидше. Як біоцид для водних організмів може бути присутньою металева мідь, наприклад, у вигляді пластинок або порошку.

Композиція для покриттів, які не обростають, може включати біоцид, який не містить метал, для морських організмів, тобто інгредієнта, що володіє біоцидними властивостями відносно морських організмів, який є біоцидом, але не є пігментом. Прикладами таких сполук є тетраметилтіурамдисульфід, метиленбіс(тіоціанат), каптан, піридинітрифенілбор, заміщений ізотіазолон, такий як 4,5-дихлор-2-н-октил-4-ізотіазолін-3-он, 2-метилтіо-4-трет-бутиламіно-6-циклопропіламіно-s-триазин, N-3,4-дихлорфеніл-N',N'-диметилсечовина ("Diuron"), 2-(тіоціанометилтіо)бензотіазол, 2,4,5,6-тетрахлорізофталонітрил, дихлорфлуанід, толілфлуанід, 2-(п-хлорфеніл)-3-ціано-4-бром-5-трифторметилпірол, 3-бутил-5-(дибромметиліден)-2(5Н)-фуранон і 2,3,5,6-тетрахлор-4-(метилсульфоніл)піридин. Такий біоцид, який не містить метал, можна використати як єдине біоциду покриття в покритті, що не містить мідь або навіть не містить метал або не містить пігмент, яке перешкоджає обростанню.

Композиція для покриттів, які не обростають, необов'язково містить один або декілька біоцидів з кислотною функціональністю, наприклад, (9Е)-4-(6,10-диметилокта-9,11-дієніл)фуран-2-карбонову кислоту і п-(сульфоокси)коричну кислоту (зостерову кислоту). Такий біоцид (біоциди) (їх суміш), який не містить метал і має кислотну функціональність, можна використати у вигляді єдиного біоциду покриття в покритті, що не містить мідь або навіть не містить метал, або не містить пігмент, яке перешкоджає обростанню.

У доповнення до інгредієнту, що володіє біоцидними властивостями відносно морських організмів, який звичайно є біоцидом для водних організмів або пігментом або їх сумішшю, композиція покриття може містити (інші) пігменти. Наприклад, пігменти, які не володіють реакційною здатністю по відношенню до морської води і можуть бути вкрай нерозчинними в морській воді (розчинність менше 0,5 масової частини на мільйон), такі як діоксид титану або оксид заліза (ІІІ) або органічний пігмент, такий як фталоціанін або азопігмент. Такі вкрай нерозчинні пігменти переважно використовують при рівні вмісту менше за 60мас.% від повної кількості пігментного компонента фарби, найбільш переважно менше за 40%.

Композиція покриття додатково може містити і інші добавки, наприклад, загусники, що звичайно використовуються, особливо тіксотропи, такі як діоксид кремнію або бентоніт, і/або стабілізатори, наприклад, цеоліти або ж аліфатичні або ароматичні аміни, такі як дегідроабіетиламін.

Винахід стане більш зрозумілим при зверненні до наступних прикладів. Вони призначені для ілюстрації винаходу, але ні яким чином не повинні сприйматися як обмеження його об'єму.

Приклад 1

Метилкарбонатну сіль триметиламонійпропілметакриламід у нейтралізували при використанні пальмітинової кислоти таким чином.

До метанольного розчину (300мл) метилкарбонатної солі триметиламонійпропілметакриламід у (61,18г, 0,235моль) додавали тверду пальмітинову кислоту (60,26г, 0,235моль). Суспензію, що пузириться (виділявся газоподібний CO₂), перемішували протягом ночі при кімнатній температурі в атмосфері N₂. Розчин, що виходить в результаті, нагрівали до 35°C ще протягом години для забезпечення завершення реакції. Видалення розчинника за способом упарювання при зниженому тиску привело до отримання білуватої твердої/напівтвердої фази, яка, як було підтверджено аналізом за методом ¹H-ЯМР, була бажаним продуктом, і яку використовували без додаткового очищення.

Описаний вище експеримент проводили в умовах, що звичайно використовуються для даної реакції. Можливі і модифікації даних умов проведення реакції. Наприклад, альтернативні розчинники, такі як етанол, пропанол, ізопропанол, бутанол або їх суміші з ксилолом, можуть бути використані для отримання розчину мономера, який безпосередньо (без виділення) переводять на стадію полімеризації. У доповнення до цього, реакцію можна провести при підвищених температурах протягом більш коротких періодів часу.

Приклад 2

Сіль пальмітат триметиламонійпропілметакриламід у, отриману в прикладі 1, полімеризували разом з ізоборнілметакрилатом (iBoMA) (20:80), так що отримували розчин полімеру із вмістом твердої фази 50%.

Отримували вихідний розчин, що містить пальмітат триметиламонійпропілметакриламід у (103,57г, 0,235моль) в суміші (3:1) ксиліл:бутанол (50г), iBoMA (208,96г, 0,940моль) і 2,2'-азобіс(2-метилбутиронітрил) - ініціатор AMBN - (2,26г, 0,118моль, 1моль.%). Даний вихідний розчин по краплях додавали протягом 3 1/2 годин, при механічному перемішуванні і в атмосфері N₂, в реакційну місткість, що містить суміш (3:1) ксиліл:бутанол (265г) при 85°C. Після завершення додання мономера температуру збільшували до 95 °C і додавали активуючу кількість AMBN (1,13г, 0,0059моль, 1/2моль.%). Реакційну суміш витримували при даній підвищеній температурі протягом 1 години. Розчин полімеру після охолодження переводили в місткість для зберігання.

Описаний вище експеримент проводили в умовах, що звичайно використовуються для даної реакції, хоч можливі і модифікації даних умов. Як альтернатива можливе використання інших розчинників або сумішей розчинників, що містять звичайні розчинники для фарби. Іншими комономерами є, наприклад,

метил(мет)акрилат, бутил(мет)акрилат, ізобутил(мет)акрилат, стирол і інші вінільні мономери. Також може бути змінене і співвідношення кількостей мономерів. Звичайно мономер з четвертинною функціональністю з протионами, отриманими з кислоти, буде присутнім в кількості в діапазоні-від 15 до 30моль.%. В'язкості розчинів полімеру такі, що композиції матеріалів звичайно можна складати при процентних вмістах твердої фази, наприклад, більших 30% або більших 45% і, наприклад, менших 75%. У доповнення до цього, можуть бути використані і альтернативні ініціатори, такі як α , α' -азоізобутиронітрил (AIBN).

Приклад 3

Наступні речовини змішували з вказаним мас.% при використанні високошвидкісного диспергатора з отриманням мідьвмісних фарб для покриттів, які не обростають, відповідних винаходу.

Найменування	Опис	Кількість в сухій плівці	мас. %
Смола з блокуючими	Розчин смоли	21,61	16,37

пальмітатними групами			
Гідрохінон	Інгібітор	0,24	0,10
Tixogel MP®	Гелеутворювач на основі органічних	2,42	1,36
Silica-Wacker HDK-N20®	Тіксотроп	1,47	1,01
Ксилол	Розчинник	-	3,05
Hansa-Scarlet RN-C®	Пігмент	5,10	2,27
Copper Omadineo	Біоцид	6,77	3,89
Оксид цинку	Пігмент	6,76	11,63
Оксид міді(I)	Біоцид	20,25	36,73
Lutonal A25® (полівінілетиловий ефір)	Пластифікатор	11,93	3,54
Метилізоамілкетон	Розчинник	-	2,27

Приклад 4

Наступні речовини змішували з вказаним мас.% при використанні високошвидкісного диспергатора з отриманням фарб, що не містять мідь, для покриттів, які не обростають, відповідних винаходу.

Найменування	Опис	Кількість в сухій плівці	мас. %
Смола з блокуючими пальмітатними групами	Розчин смоли	43,24	36,29
Кевлон	Розчинник	-	5,09
Bentone SD1®	Гелесутворювач на основі органічних	1,01	0,52
Silica-Wacker HDK-N20®	Тіксотроп	0,68	0,52
Anti-Terra 203®	Диспергатор	0,76	0,46
Irgarol 1051®	Біоцид	12,94	4,93
Оксид цинку	Пігмент	6,33	3,91
Lutonal A25® (полівінілетиловий ефір)	Пластифікатор	10,81	3,56
Діоксид титану (рутил)	Пігмент	2,77	3,84

Приклад 5

Наступні речовини змішували з вказаним мас.% при використанні високошвидкісного диспергатора з отриманням фарб, що не містять цинк і мідь, для покриттів, які не обростають, відповідних винаходу.

Формула винаходу

1. Композиція для покриттів, що захищають від обростання, яка містить інгредієнт, який має біоцидні властивості відносно морських організмів, і полімер, що містить четвертинні амонієві і/або четвертинні фосфонієві групи, зв'язані з основним ланцюгом полімеру, при цьому згадані четвертинні амонієві і/або четвертинні фосфонієві групи нейтралізовані протиіонами, яка відрізняється тим, що протиіони складаються з аніонного залишку кислоти, що має аліфатичну, ароматичну або алкарильну вуглеводневу групу, яка містить 6 або більше атомів вуглецю.

2. Композиція за п. 1, яка відрізняється тим, що протиіони містять від 8 до 50 атомів вуглецю.

3. Композиція за п. 1 або 2, яка відрізняється тим, що додатково містить матеріал на основі каніфолі.

4. Композиція за п. 3, яка відрізняється тим, що містить зв'язуюче, яке містить суміш матеріалу на основі каніфолі і допоміжної плівкоутворювальної смоли з масовим співвідношенням у діапазоні від 20 : 80 до 95 : 5, при цьому допоміжна плівкоутворювальна смола містить 20-100 мас. % плівкоутворювального полімеру (А) з функціональністю у вигляді четвертинного амонію і/або четвертинного фосфонію, кватернізовані групи якого блокувані групами, здатними гідролізуватися, дисоціювати або зазнавати обміну з речовинами, які присутні у морській воді, з одержанням полімеру, розчинного в морській воді, при цьому блокувальні групи являють собою аніонні залишки кислот, що мають аліфатичну, ароматичну або алкарильну вуглеводневу групу, яка містить 6 або більше атомів вуглецю, і до 80 % нерозчинного у воді плівкоутворювального полімеру (В), який не гідролізується.

5. Композиція за п. 4, яка відрізняється тим, що зв'язуюче містить суміш матеріалу на основі каніфолі і допоміжної плівкоутворювальної смоли з масовим співвідношенням у діапазоні від 55 : 45 до 80 : 20.

6. Композиція за п. 4 або 5, яка відрізняється тим, що допоміжна плівкоутворювальна смола містить 30-90 мас. % плівкоутворювального полімеру (А), здатного гідролізуватися або дисоціювати з одержанням полімеру, розчинного в морській воді, і 70-10 мас. % нерозчинного у воді плівкоутворювального полімеру (В), який не гідролізується.

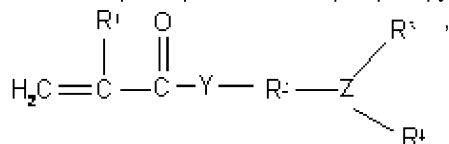
7. Композиція за будь-яким з пп. 4-6, яка відрізняється тим, що нерозчинний у воді плівкоутворювальний полімер (В), який не гідролізується, являє собою полімер складного ефіру акрилової кислоти або полімер простого вінілового ефіру.

8. Композиція за будь-яким з пп. 4-7, яка відрізняється тим, що зв'язуюче додатково містить неpolімерний пластифікатор, який присутній у кількості до 50 мас. % у розрахунку на загальну кількість полімерного зв'язуючого.

9. Застосування композиції для покриттів, які захищають від обростання, за будь-яким з попередніх пунктів для захисту від обростання штучних споруд, занурених у воду, таких як корпуси суден, буї, бурові платформи, плавучі бурові платформи для видобутку нафти і труби.

10. Спосіб одержання полімеру, що містить четвертинні амонієві і/або четвертинні фосфонієві групи, зв'язані з основним ланцюгом полімеру, при цьому згадані четвертинні амонієві і/або четвертинні фосфонієві групи нейтралізовані протиіонами, що складаються з аніонного залишку кислоти, яка має аліфатичну, ароматичну або алкарильну вуглеводневу групу, що містить 6 або більше атомів вуглецю, що включає стадії:

- кватернізації аміно- або фосфінофункціонального мономера, що описується формулою (I):



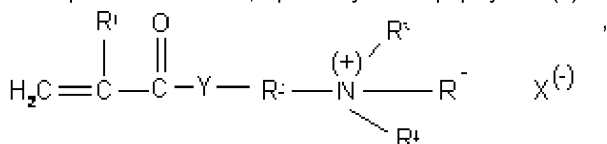
де Y являє собою O або NH, Z являє собою N або P, R¹ являє собою атом водню або C₁-C₄ алкільну групу, R² являє собою C₂ або C₃-C₁₂ алкіленову групу, R³ і R⁴ незалежно являють собою C₁-C₆ алкільну групу або фенільну групу;

- заміни протиіону мономера, що містить кватернізований амоній або фосфоній, на карбоксилатну групу, одержану з кислоти, що має аліфатичну, ароматичну або алкарильну вуглеводневу групу, яка містить 6 або більше атомів вуглецю;

- полімеризації щонайменше одного типу мономера з довгим ланцюгом, який містить четвертинний амоній, блокований кислотою, і/або щонайменше одного типу мономера з довгим ланцюгом з функціональністю у вигляді четвертинного фосфонію, блокованого кислотою.

11. Спосіб за п. 10, який відрізняється тим, що протиіон мономера, який містить кватернізований амоній або фосфоній, замінюють на карбоксилатну групу, одержану з кислоти, що має аліфатичну, ароматичну або алкарильну вуглеводневу групу, яка містить 8 або більше атомів вуглецю.

12. Спосіб за п. 10 або 11, який відрізняється тим, що амінофункціональний мономер кватернізують з використанням складного діефіру вугільної кислоти з одержанням мономера з функціональністю у вигляді четвертинного амонію, що описується формулою (II):



де Y, R¹, R², R³ і R⁴ мають значення, вказані в п. 10, R⁵ являє собою C₁-C₅ алкільну групу, а X являє собою аніонний залишок складного діефіру вугільної кислоти.

13. Полімер, одержаний способом за п. 12.

14. Застосування полімеру за п. 13 у композиції для покриттів, що захищають від обростання.

Найменування	Опис	Кількість в сухій плівці	мас. %
Смола з блокуючими пальмітатними групами	Розчин смоли	34,61	28,87
Кепіон	Розчинник	-	4,63
Tixogel MP®	Гелеутворювач на основі органічній	1,43	1,01
Silica-Wacker HDK-N20®	Тіксотроп	0,35	0,30
Sea-Nine 211®	Біоцид	6,89	9,94
Preventol A5®	Біоцид	8,69	5,12..
Оксид заліза (Bayferrox Red 130 BM®)	Пігмент	3,32	6,53
Lutonal A25® (полівінілетиловий ефір)	Пластифікатор	8,65	3,23
Dolomite Microdol H extra®	Наповнювач	36,06	40,36

Офіційний бюлетень "Промислова власність". Книга 1 "Винаходи, корисні моделі, топографії інтегральних мікросхем", 2008, N 21, 25.12.2008. Державний департамент інтелектуальної власності Міністерства освіти і науки України.