



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I453222 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 09 月 21 日

(21)申請案號：098127303

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 08 月 13 日

(51)Int. Cl. : C08F20/60 (2006.01)

C09D5/16 (2006.01)

C09D133/24 (2006.01)

C09D193/04 (2006.01)

C09D7/12 (2006.01)

C08J5/18 (2006.01)

(30)優先權：2008/08/13 歐洲專利局

08162288.8

(71)申請人：安科智諾貝爾塗料國際股份有限公司 (荷蘭) AKZO NOBEL COATINGS
INTERNATIONAL B.V. (NL)

荷蘭

(72)發明人：菲尼 歐利斯泰 安德魯 FINNIE, ALISTAIR ANDREW (GB)；普萊斯 克萊頓
PRICE, CLAYTON (GB)；雷姆斯頓 理查 馬克 RAMSDEN, RICHARD MARK
(GB)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

US 20070129461A1

審查人員：呂易理

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 0 頁

(54)名稱

具有鹽基團之聚合物及包含該聚合物之防污塗料組合物

POLYMER WITH SALT GROUPS AND ANTIFOULING COATING COMPOSITION COMPRISING
SAID POLYMER

(57)摘要

本發明係關於一種於防污塗料應用中具有改良的化學安定性之成膜聚合物，該聚合物帶有對其主鏈為側基之下述各物之鹽(i)共軛酸之第一 pK_a 至少為 4.0 之鹼性基團，及(ii)第一 pK_a 為 2.0 或更低之有機酸；該鹼性基團共價鍵結於聚合物主鏈。

A film-forming polymer with improved chemical stability in antifouling coating applications, said polymer bearing pendant to its backbone a salt of (i) a basic group with a first pK_a of the conjugate acid of at least 4.0 and (ii) an organic acid with a first pK_a of 2.0 or less; said basic group being covalently bonded to the polymer backbone.

發明專利說明書

(2006.01)

C08F 7/60

(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：98127303

C09D 7/60

(2006.01)

※ 申請日：98.8.13

※IPC 分類：

C09D 83/24

(2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C09D 193/04

(2006.01)

具有鹽基團之聚合物及包含該聚合物之防污塗料組合物

POLYMER WITH SALT GROUPS AND ANTIFOULING COATING
COMPOSITION COMPRISING SAID POLYMER

C09D 7/2

(2006.01)

二、中文發明摘要：

C08J 5/18

(2006.01)

本發明係關於一種於防污塗料應用中具有改良的化學安定性之成膜聚合物，該聚合物帶有對其主鏈為側基之下述各物之鹽(i)共軛酸之第一 pK_a 至少為4.0之鹼性基團，及(ii)第一 pK_a 為2.0或更低之有機酸；該鹼性基團共價鍵結於聚合物主鏈。

三、英文發明摘要：

A film-forming polymer with improved chemical stability in antifouling coating applications, said polymer bearing pendant to its backbone a salt of (i) a basic group with a first pK_a of the conjugate acid of at least 4.0 and (ii) an organic acid with a first pK_a of 2.0 or less; said basic group being covalently bonded to the polymer backbone.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種聚合物及其用於海洋應用之防污塗料之用途。

【先前技術】

浸沒於水中之人造結構物(如船體、浮標、鑽井平臺、石油生產鑽機與管道)易於受水生生物(如綠色與褐色海藻、藤壺、貽貝等)污染。該等結構物一般由金屬或木料構成，但亦可包含其他結構材料如混凝土。該種污染係船體之公害，因為其增大於水中移動之摩擦阻力，其後果導致速度下降與耗油量增加。其為靜態結構物之公害，如鑽井平臺之支撐腳與石油生產鑽機，首先，因為污染厚層對海浪與海流之阻力會導致對結構物不可預測與具潛在危險之應力，其次，污染難以檢測結構物之缺陷，如應力開裂與腐蝕。其為管道(如冷卻進水管與出水管)之公害，因為受污染而使其有效截面積減少，結果導致流速下降。

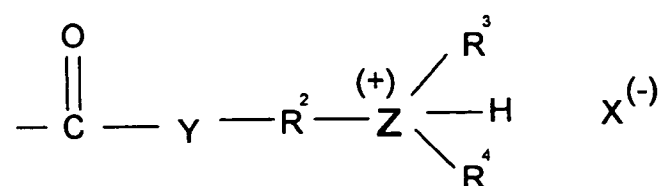
已知可使用防污塗料，例如作為船體上之面漆，藉由釋放生物殺滅劑，可抑制海洋生物(例如藤壺與海藻)之附著與生長。

傳統上，防污塗料包含一種含有從塗料浸出之殺生物劑顏料之相對惰性的黏合劑。所使用之黏合劑係乙烯樹脂與松脂。乙烯樹脂不溶於海水且基於此之塗料使用高顏料濃度以使得顏料顆粒間接觸以確保浸出。松脂係一種硬脆之樹脂，其微溶於海水中。基於松脂的防污塗料已被作為溶

解性基質或腐蝕性塗料。殺生物劑顏料可非常平緩地從松脂黏合劑之基質浸出，留下松脂之骨架基質，其可從船體表面洗脫以使塗料膜深層之殺生物劑顏料濾出。

近年來，許多成功之防污塗料已成為「自拋光共聚物」塗料，其係基於一種聚合型黏合劑，於該黏合劑上化學鍵結有殺生物劑三有機錫基團且其上之殺生物劑基團可經由海水逐漸水解。於該等黏合劑系統中，線狀聚合物單位之側基團在與海水反應之第一步驟分裂出來，結果仍殘留之聚合物框架變成可水溶或可水分散。於第二步驟時，該船體上的塗料層表面的可水溶或可水分散之框架將被洗脫或侵蝕。該等塗料系統述於例如 GB-A-1 457 590 中。

但是，全球已禁止使用三有機錫。因此，有對可供替代之防污物質的需求，其可應用於防污組合物。一種類似之替代物揭示於 WO 05/075581 中。此文件中所提及之塗料組合物包含一種黏合劑聚合物，其包括對主鏈為側鏈之一或多種之胺-或磷-官能基之鹽類及/或一或多種包含結構式(I)基團之磷-官能基之鹽類：



於該結構式中，

Y 代表 O 或 NH，Z 代表 N 或 P，

R² 代表 C₂-C₁₂ 之二價烴基團，較好為 C₂-C₈ 二價烴基團，

R³ 與 R⁴ 獨立地代表氫原子或烷基或視情況取代之苯基，且

X代表具有包括至少5個碳原子之脂肪族、芳香族或烷基烴基團之酸之陰離子殘基。

該文件中所揭示之酸/鹼組合係三烷基胺鹼與長鏈羧酸如松脂與棕櫚酸。亦即係，相對強鹼與相對弱酸的組合。

現已發現，若對聚合物主鏈為側鏈之鹽係強酸與強鹼之組合，則該等系統之化學穩定性可進一步改良。

酸與鹼之相對強度將直接影響所形成之鹽的適用性。酸與鹽之相對強度不僅取決於該酸性或鹼性官能基，也取決於分子上所有其他取代基，包括自酸與鹼官能基移除之空間上分離者。

【發明內容】

因此，本發明係關於一種成膜聚合物，其帶有對主鏈為側基之下述各物之鹽：(i)共軛酸之第一 pK_a 至少為4.0之鹼性基團，及(ii)第一 pK_a 為2.0或更低之有機酸；該鹼性基團共價鍵結於該聚合物主鏈。

【實施方式】

「有機酸之第一 pK_a 」決定該酸之相對強度且可定義為水性解離之負對數或存在之最強酸性基團的離子化常數。酸之第一 pK_a 值隨著酸性之增強而下降。

「共軛酸」係鹼之質子化形式。共軛酸之第一 pK_a 決定鹼性之相對強度，且可定義為水性解離之負對數或共軛酸中存在的最強鹼性基團之離子化常數。共軛酸之第一 pK_a 值隨著鹼性強度之增強而升高。

酸之第一 pK_a 與鹼的共軛酸之第一 pK_a 可藉由使用經驗線

性或非線性方程從部份電荷分佈與微物種原子極化率計算而得。適宜方法已揭示於 Szegezdi 與 Csizmadia(New method for pK_a estimation, 在 eCheminformatics 於 2003 年 11 月 10-14 日提出), Szegezdi 與 Csizmadia(Prediction of dissociation constants using microconstants, 於美國化學協會國內會議於 2004 年 3 月 28 日至 4 月提出, 於 2004 年 4 月 15 日更新), 以及 Szegezdi 與 Csizmadia (A method for calculating pK_a values of small and large molecules; 美國化學協會春季會議 2007 年 3 月 25-29 日提出)。

該鹼性基團之共軛酸的第一 pK_a 值至少為 4.0, 至少為 5.0 尤佳, 至少為 6.0 更佳, 甚至至少為 7.0 更佳, 且至少為 8.0 最佳。

合適之鹼性基團的實例係含氮或含磷之鹼性基團, 如胺基, 雜環含氮鹼, 及共軛酸之第一 pK_a 至少為 4.0 之磷。更佳之鹼性基團為烷基胺基團, 例如三烷基胺基團與二烷基胺基團, 以及共軛酸之第一 pK_a 至少為 4.0 之吡啶基團。該等胺基團之烷基部份較好較小, 如甲基及/或乙基基團。

如上所述, 鹼之相對強度不僅決定於鹼性官能團, 亦決定於該分子上之所有其他取代基, 包括從該鹼官能基空間上遠離移除者。

根據以上所述, 可知該鹼性基團應可質子化。因此, 季銨鹽基團不被視為鹼性基團或其共軛酸。

該有機酸之第一 pK_a 為 2.0 或更小, 1.0 或更小尤佳, 0.0 或更小更佳, 甚至為 -1.0 或更小更佳。

含有脂肪族、芳香族、或芳烷基基團且第一 pK_a 為 2.0 或更小之有機磺酸係用於本發明之較佳有機酸。適宜有機磺酸之實例為樟腦磺酸、苯磺酸、對-甲苯磺酸、環己烷磺酸、辛烷磺酸、丁烷磺酸、乙烷磺酸、甲烷磺酸、十二烷基苯磺酸、十二烷磺酸、三甲苯磺酸、2,4,6-三異丙基苯磺酸、與 β -萘磺酸。或者，具有 2.0 或更小的第一 pK_a 之有機酸可以係具有海洋殺生物劑性質之酸。具有海洋殺生物劑性質之合適有機酸的實例係硫酸酯如鰻草酸 (zosteriacid)。

如上所述，酸之相對強度不僅取決於酸性官能團，還取決於分子上所有其他取代基，包括在空間上遠離該酸官能基之取代基。

本發明之聚合物可經由將一衍生自具有 2.0 或更小的第一 pK_a 值之有機酸與共軛酸之第一 pK_a 至少為 4.0 之可聚合的單體鹽、或該等單體鹽之混合物，視情況結合一種或更多種共聚單體予以聚合而得。

該可聚合鹼較佳為含鹼性基團之烯烴系不飽和單體如(甲基)丙烯酸酯或乙烯基單體。合適之單體鹽類的實例為二烷基胺基烷基(甲基)丙烯酸酯之有機磺酸鹽、二烷基胺基烷基(甲基)丙烯酸鹽胺之有機磺酸鹽、與乙烯基吡啶之有機磺酸鹽。

合適之二烷基胺基烷基(甲基)丙烯酸酯類的實例有(甲基)丙烯酸二甲胺基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙胺基乙酯、(甲基)丙烯酸二甲胺基丙酯及(甲基)丙烯酸二乙胺基丙酯；合

適之二烷胺基烷基(甲基)丙烯醯胺類的實例有二甲胺基乙基(甲基)丙烯醯胺、二乙胺基乙基(甲基)丙烯醯胺、二甲胺基丙基(甲基)丙烯醯胺及二乙胺基丙基(甲基)丙烯醯胺；乙烯基吡啶之實例包括4-乙烯基吡啶與2-乙烯基吡啶。

本發明之聚合物據稱可成膜，這意味著，若包含於塗料組合物中，其可形成黏合系統中之一部份。

本發明之聚合物較好係衍生自一種單體混合物，該單體混合物包含至少5 mol%，更佳至少為10 mol%的一或多種單體鹽類。衍生出聚合物之單體中之少於70 mol%，更佳少於60 mol%係單體鹽。

可與單體鹽共聚合而製得本發明聚合物之單體包括各種烯烴系不飽和單體如丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、烯烴系不飽和羧酸、苯乙烯及烯烴系不飽和三有機矽烷基酯。

(甲基)丙烯酸酯類實例包括(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2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸2-羥乙酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、聚氧乙烯二醇單烷基醚(甲基)丙烯酸酯，如聚氧乙烯(n=8)二醇單甲基醚甲基丙烯酸酯與(甲基)丙烯酸異冰片酯。

烯烴系不飽和羧酸之實例為丙烯酸、甲基丙烯酸、及丙烯酸或甲基丙烯酸之酸官能基酯類或醯胺類如琥珀酸單-2-(甲基丙烯醯氧基)乙酯、鄰苯二甲酸單-2-(甲基丙烯醯氧基)乙酯、2-丙烯醯胺基羥基乙酸、及3-丙烯醯胺基-3-甲

基丁酸。於聚合之前或之後，該烯烴系不飽和羧酸可視情況進一步反應形成可與海水反應之基團，例如 WO 00/043460 所述之金屬酯。

烯烴系不飽和三有機矽烷基酯實例包括三有機矽烷基丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯類，例如(甲基)丙烯酸三甲基矽烷基酯、(甲基)丙烯酸三乙基矽烷基酯、(甲基)丙烯酸三正丙基矽烷基酯、(甲基)丙烯酸三異丙基矽烷基酯、(甲基)丙烯酸三正丁基矽烷基酯、(甲基)丙烯酸三異丁基矽烷基酯、(甲基)丙烯酸三第三丁基矽烷基酯、(甲基)丙烯酸三正戊基矽烷基酯、(甲基)丙烯酸三正己基矽烷基酯、(甲基)丙烯酸三正辛基矽烷基酯、(甲基)丙烯酸三正十二烷基矽烷基酯、(甲基)丙烯酸三苯基矽烷基酯、(甲基)丙烯酸三-對-甲基苯基矽烷基酯、(甲基)丙烯酸三苳基矽烷基酯、(甲基)丙烯酸二甲基苯基矽烷基酯、(甲基)丙烯酸二甲基環己基矽烷基酯、(甲基)丙烯酸乙基二甲基矽烷基酯、(甲基)丙烯酸正丁基二甲基矽烷基酯、(甲基)丙烯酸第三丁基二甲基矽烷基酯、(甲基)丙烯酸二異丙基正丁基矽烷基酯、(甲基)丙烯酸正辛基二正丁基矽烷基酯、(甲基)丙烯酸二異丙基硬脂基矽烷基酯、(甲基)丙烯酸二環己基苯基矽烷基酯、(甲基)丙烯酸第三丁基二苯基矽烷基酯、及(甲基)丙烯酸月桂基二苯基矽烷基酯。

或者，本發明之聚合物可經由以下方法製備而得：將具有 2.0 或更小的第一 pK_a 之酸添加至衍生自其共軛酸的第一 pK_a 至少為 4.0 之可聚合單體鹼之聚合物及視情況之一或多

種共聚單體中。該衍生自單體鹼之聚合物較好由包含至少 5 mol%，更佳至少 10 mol%之一或多種單體鹼之單體混合物形成。較好衍生出該聚合物之單體中少於 70 mol%，更佳少於 60 mol%為單體鹼。。

合適之單體鹼實例有(甲基)丙烯酸二烷基胺基烷酯、二烷基胺基烷基(甲基)丙烯酸鹽胺、及乙烯基吡啶。合適之(甲基)丙烯酸二烷基胺基烷酯之實例包括(甲基)丙烯酸二甲胺基乙酯與(甲基)丙烯酸二乙胺基乙酯；合適之二烷基胺基烷基(甲基)丙烯酸鹽胺的實例包括二甲胺基乙基(甲基)丙烯酸鹽胺及二乙胺基乙基(甲基)丙烯酸鹽胺；乙烯基吡啶之實例為 4-乙烯基吡啶及 2-乙烯基吡啶。

共聚單體之實例包括各種如前述有關與單體鹽類共聚反應的烯烴系不飽和單體，如丙烯酸酯類或甲丙烯酸酯類、烯烴系不飽和羧酸、苯乙烯、及烯烴系不飽和三有機矽烷基酯類。

本發明亦係有關本發明之聚合物於防污塗料組合物中之用途。該等塗料組合物可包含具有海洋殺生物劑特性之成份。該成份可以係顏料類或非顏料類。可使用具有殺生物劑性質成份的混合物。合適之殺生物劑的實例係無機含金屬殺生物劑，例如氧化銅類、硫代氰酸銅、青銅、碳酸銅、氯化銅、銅鎳合金；有機金屬殺生物劑，例如鋅羰基吡啶硫酮(2-羰基吡啶氧化物鋅鹽)、銅羰基吡啶硫酮、雙(N-環己基-二氮烯二氧化)銅、乙烯-雙(二硫代胺基甲酸)鋅(例如鋅乃浦(zineb))、二甲基二硫代胺基甲酸鋅(福美

鋅)、以及乙烯雙(二硫代胺基甲酸)錳與鋅鹽的絡合物(例如錳鋅乃浦(mancozeb)); 及有機殺生物劑, 例如甲醛、十二烷基胍單鹽酸鹽、噻苯咪唑(thiabendazole)、N-三鹵代甲基硫代酞醯亞胺類、三鹵代甲基硫代硫酸二醯胺類、N-芳基順丁烯二醯亞胺類如N-(2,4,6-三氯苯基)順丁烯二醯亞胺、3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲(敵草隆(diuron))、2,3,5,6-四氯-4-(甲基磺醯基)吡啶、2-甲硫基-4-丁胺基-6-環丙胺基均三嗪、3-苯并[b]噻吩-基-5,6-二氫-1,4,2-噁噻嗪4-氧化物、4,5-二氯-2-(正辛基)-3(2H)-異噻唑酮、2,4,5,6-四氯間苯二甲腈、對甲抑菌靈(tolylfluanid)、苯氣磺胺、3-碘-2-丙炔丁基胺基甲酸酯、米托咪啉(medetomidine)、硼烷類如吡啶三苯硼烷, 於5位及視情況於1位經取代之2-三鹵代甲基-3-鹵代-4-氟基吡咯衍生物, 例如2-(對-氯苯基)-3-氟基-4-溴-5-三氟甲基吡咯, 與呋喃酮(furanone), 如3-丁基-5-(二溴亞甲基)-2(5H)-呋喃酮, 及其混合物。

於本發明之一較佳具體例, 該塗料組合物含有微溶之以銅為主之無機含金屬殺生物劑與一或多種有機金屬或有機殺生物劑組合。於本發明另一較佳具體例, 該塗料組合物基本不包含以銅為主之無機含金屬殺生物劑。

該防污塗料組合物包含如本發明之聚合物, 其量較佳至少為3重量%, 更佳至少為6重量%, 最佳至少為10重量%。該聚合物之存在量一般至多為60重量%, 較佳至多為50重量%, 最佳至多為45重量%。

對於水生生物具有殺生物性質之成份的總量較佳為0.1至70重量%，更佳為1至60重量%，甚至更佳為2至55重量%，其量係基於該塗料組合物之總重量計。

除了具有海洋殺生物劑性質之成份以外，該塗料組合物可包含(其他)顏料類。例如，可與海水反應或可溶於海水之顏料類如氧化鋅或石膏，或不與海水反應以及極難溶於海水(溶解度低於0.5份每百萬重量份)之顏料類，如二氧化鈦或氧化鐵或有機顏料如酞菁或偶氮顏料。該等極難溶之顏料較佳的使用量為少於塗料中顏料之總含量之60重量%，更佳地為少於40重量%。

該防污塗料組合物另可包含作為額外黏合材料之松脂材料。添加至本發明聚合物之松脂黏合材料的比例將影響以松脂為主之塗料基質之塗料膜強度及/或受控侵蝕程度。

依據本發明之一較佳具體例，該防污塗料組合物中所包含之松脂材料與本發明聚合物之重量比例至少為1:99，較佳地至少為5:95，甚至更佳地至少為25:75，與最佳地至少為35:65。松脂對本發明聚合物之重量比例較佳地不高於99:1，更佳地不高於80:20。

該松脂材料較佳為松香，特別地較佳為木松香或另可為高松香或膠樹脂。松脂之主要化學組分係縱酸。該松脂可以係出售之商品的任何等級，更佳地係以WW(水白)松脂銷售。該松脂材料另可為一種松脂衍生物，例如順丁烯二酸化或反丁烯二酸化松脂，氫化松脂，甲醯化松脂或聚合松脂，或松脂金屬鹽如鈣、鎂、銅或鋅之松脂酸鹽。

此外，該防污塗料組合物可包含一種非水解、水不溶、成膜之聚合物(B)。該非水解、水不溶、成膜之聚合物(B)可為例如乙烯基醚聚合物，例如聚(乙烯基烷基醚)，如聚乙烯基異丁醚，或係乙烯基烷基醚與乙酸乙烯酯或氯乙烯之共聚物，丙烯酸酯聚合物如一或多種較佳烷基含有1至6個碳原子之丙烯酸烷酯或甲基丙烯酸烷酯之均聚物或共聚物，且可含有共聚單體如丙烯腈或苯乙烯，及乙酸乙烯酯聚合物如聚乙酸乙烯酯或乙酸乙烯酯氯乙烯共聚物。合適聚合物(B)之其他實例為經修飾之醇酸樹脂、環氧聚合物、環氧酯類、環氧胺基甲酸乙酯類、聚胺酯類、亞麻油、蓖麻油、大豆油以及該等油類之衍生物，與含氯共聚物。聚合物(B)另可為聚胺，特別地可為具有塑化效應之聚醯胺如二聚脂肪酸之聚醯胺或以商標「Santiciser」出售之聚醯胺。

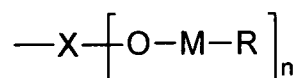
存在於防污塗料組合物中之聚合物(B)的重量少於該塗料組合物之黏合劑總含量之99重量%，更佳少於75重量%，且最佳少於65重量%。

於另一實施例中，該防污塗料組合物可包含一或多種成膜聚合物(C)，該聚合物(C)可與水反應，微溶於水或具水敏性，但不具有對於其主鏈為側鏈之基團，該基團係(i)共軛酸之第一 pK_a 至少為4.0之鹼性基團與(ii)第一 pK_a 為2.0或更低之有機酸之鹽。

聚合物(C)於該防污塗料組合物中之存在量較好少於該塗料組合物中之黏合劑總含量之99重量%，更佳少於75重

量%，以及最佳少於65重量%。

合適之聚合物(C)的實例係如 WO 00/043460所述之聚合物，其具有帶有至少一個下式末端基團之丙烯酸主鏈：



其中X代表 $-\overset{\text{S}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-$ ， $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{P}}}-$ 或 $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{P}}}-$ ，或較佳地， $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-$ ，

M代表金屬，其選自鋅、碲、或較佳地、銅，

n代表1至2之整數；且R代表有機殘基，其選自

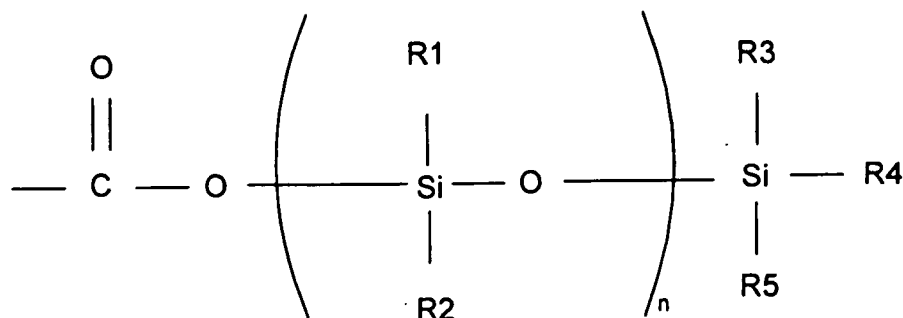
$-\overset{\text{S}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{R1}$ ， $-\overset{\text{S}}{\underset{\text{||}}{\text{O}}}-\text{C}-\text{R1}$ ， $-\text{O}-\text{R1}$ ， $-\text{S}-\text{R1}$ ， $-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{S}}}-\text{R1}$ ，或更佳地， $-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{R1}$ ，其中R1係單價有機殘基。

合適之聚合物(C)的另一實例係酸官能基之成膜聚合物，其酸性基團由季銨基團或季磷基團封阻，如 WO 02/02698中所述，或由有機胺，尤其係含有具8至25個碳原子之脂肪烴基團的有機胺封阻，如歐洲專利0 529 693所述。

合適之聚合物(C)的另一實例係包含鍵結(垂掛)於其主鏈之季銨基團與/或季磷基團的聚合物，該等季銨基團與/或季磷基團藉由由具有包含至少6個碳原子之脂肪族、芳香族、或烷芳基基團之酸之陰離子殘基所組成之抗衡離子中和或，換句話說，封阻或封端。該等系統述於 WO 04/018533中。

合適之聚合物(C)的另一實例係包括至少一個帶有至少一個末端基團之側鏈之矽烷酯共聚物，如 WO 05/005516所

揭示。該聚合物含有至少一個帶有至少一個下式之末端基團的側鏈：



其中n係0或1至50之整數，且R1、R2、R3、R4及R5分別係選自由以下組成之群組：視情況經取代之C1-20烷基，視情況經取代之C1-20烷氧基，視情況經取代之芳基，及視情況經取代之芳氧基。較佳地，於該矽烷酯共聚物中之R1至R5基團之至少一個基團係甲基、異丙基、正丁基、異丁基、或苯基。更佳地，n為0且R3、R4及R5為相同或不同且代表異丙基、正丁基、或異丁基。

該聚合物可經由使一或多種乙烯基可聚合單體與一或多種包含一或多個烯屬雙鍵及一或多個上述末端基團之單體進行共聚反應而獲得。

合適之聚合物(C)的其他實例為聚乙烯甲醚、聚乙烯乙醚、醇酸樹脂、經修飾之醇酸樹脂、聚胺酯類、飽和聚酯樹脂、與聚-N-吡咯烷酮。

該防污塗料組合物另可含有溶劑，例如芳香烴(如二甲苯、甲苯或三甲基苯)、醇類(如正丁醇)、醚醇(如丁氧乙醇或甲氧丙醇)、酯(如乙酸丁酯或乙酸異戊酯)、醚酯(如乙酸乙氧乙酯或乙酸甲氧丙酯)、酮類(如甲基異丁酮或甲

基異戊酮)、脂肪烴(如石油溶劑)、或兩種或更多種該等溶劑之混合物。另外，該防污塗料組合物可為水性。

該防污塗料組合物另可包含非聚合增塑劑。該增塑劑可以例如基於聚合物總重量之至多50重量%之量存在，最佳地基於聚合物總重量之至少10重量%且高達35重量%。該等增塑劑之實例有鄰苯二甲酸酯類(如鄰苯二甲酸二丁酯，鄰苯二甲酸苄酯丁酯或鄰苯二甲酸二辛酯)，磷酸三酯(如磷酸三甲苯酯或磷酸三(異丙基)苯酯)，或氯化石蠟。

該防污塗料組合物另可包含其他添加劑，例如傳統增稠劑，尤其係搖變增稠劑(如二氧化矽，膨潤土，或聚醯胺蠟)及/或包含其他穩定劑，例如沸石或脂肪族或芳香族胺類(如脫氫縱胺)。

實例

一般程序

聚合物之製備

於85°C、裝有約350 g二甲苯:丁醇(1:1)混合物之聚合反應容器中，以超過3½小時之機械攪拌下，添加單體溶液，該等單體由0.47莫耳於200 g(1:1)二甲苯:丁醇混合物中之單體鹽、0.94莫耳甲基丙烯酸異冰片酯、0.94莫耳甲基丙烯酸正丁酯及0.0235莫耳2,2'-偶氮(2-甲基丁腈)起始劑(AMBN)所組成。當該溶液添加完成時，溫度立即升高至95°C並添加額外量之AMBN(0.0117莫耳)。令反應於該溫度下再維持2小時。冷卻後，將產物聚合物溶液放置於一

儲存容器中。

塗料調配

將該等聚合物調配成防污塗料，該塗料含有約33重量%之聚合物溶液、約43重量%之含銅殺生物劑、約12重量%氧化鋅、約5重量%溶劑(二甲苯)及7重量%之其他顏料、分散劑與搖變增稠劑。該等塗料利用高速分散方法製得。

比較例 A

此實例中，根據上述一般程序製得含有強鹼與弱酸之鹽之聚合物。用於製備該聚合物之單體鹽係由二甲胺基丙基甲基丙烯醯胺(第一 pK_a 為9.30)之強鹼與弱酸組分為棕櫚酸(pK_a 為4.95)之鹽。

該單體鹽經由於一2 L攪拌式二頸圓底燒瓶中將80 g(0.47莫耳)二甲胺基丙基甲基丙烯醯胺溶解於300 g甲醇中而製得。經粉末化之棕櫚酸(120.49 g, 0.47莫耳)被加至該燒瓶中。所得之懸浮液於室溫下攪拌過夜，隨著鹽形成的進行而發生棕櫚酸解離。所得無色液體經由重力過濾以除去任何殘留顆粒且溶劑於減壓下移除。 1H NMR確認所需單體的定量形成。所得黏稠液體未進一步純化即使用。

該單體鹽運用紅外線(IR)光譜學進行分析(固體樣本使用Avatar 360附有金門鑽石全反射(ATR)附件之紅外線光譜儀進行分析)。於該材料之光譜中出現游離棕櫚酸的吸收特性(羰基伸展，約 1700 cm^{-1})表明成鹽過程之不完全性。

利用該單體鹽製得之聚合物溶液具有不揮發物含量49重量%，其係藉由在 105°C 乾燥三份樣本75 min所損失之重量

加以決定。

該聚合物溶液之黏度於23°C下利用布魯克菲爾德錐板黏度計(Brookfield Cone and Plate viscometer)測定為4.85 Poises。

聚合物之分子量測定係利用附帶三重檢測之體積排除色譜(SEC)得以實施，且絕對分子量經由光散射(LS)檢測計算而得。聚合物所具之數平均分子量(M_n)為31000，重量平均分子量(M_w)為89000，且多分散性($D=M_w/M_n$)為2.9。

根據上述一般程序以此聚合物調配塗料。對於均儲存於23°C與45°C下之雙份樣本以間隔時間(長達6個月)測量塗料黏度(於23°C下利用布魯克菲爾德錐板黏度計)與研磨細度(利用海格曼細度計(Hegman gauge))評估塗料之化學穩定性。所得結果列於下表1中。

如該表所示，黏度值基本維持不變直到測試結束，而於儲存在23°C與45°C下之樣本均觀察到研磨細度值之迅速升高。僅經過一個月後，雙份樣本之研磨細度自測量後之<40 μm 值升高至>100 μm 。於兩個月之評估點，觀察到樣本之研磨細度已升高至150 μm 之最大可記錄水平之上。

濕塗料在45°C儲存兩個月後，其乾塗料膜之光學顯微圖像清晰地顯示結晶固體材料已於儲存時形成，這導致觀察到之研磨細度升高。經由IR透射光譜之進一步測定顯示存在有棕櫚酸鋅。

據理論可知，由於單體鹽之合成所使用之酸係具弱酸性之棕櫚酸，包含於鹽產物、組份強鹼及弱酸起始材料間形

成平衡。因此，游離棕櫚酸可輕易地與存在於塗料組合物中之可獲得的金屬離子或鹽進行反應。於所舉例子之情況下，檢測到之棕櫚酸鋅係於氧化鋅顏料與游離棕櫚酸反應時所形成；鋅絡合物所具有之該溶解度使得其於儲存時從塗料介質中結晶析出。

將塗料測試板浸沒於牛頓費勒斯(Newton Ferrers)(英格蘭西南部)之水中，結果導致該測試板上81%之微生物污著覆蓋率。

實例 1

於此實例中，根據上述一般程序製得含有強鹼及強酸之鹽之聚合物。該用於製備該聚合物之單體鹽係由強鹼二甲胺基丙基甲基丙烯醯胺(第一 pK_a 為9.30)與強酸十二烷基苯酸(第一 pK_a 值為-1.84)之鹽。

該單體鹽係經由於一2 L攪拌式二頸圓底燒瓶中將80 g(0.47莫耳)二甲胺基丙基甲基丙烯醯胺溶解至300 g甲醇中製得。將於1:1(wt:wt)二甲苯:丁醇(100 g)溶有十二烷基苯磺酸(153.42 g, 0.4699莫耳)之溶液於超過1小時之時間添加至該燒瓶中。所得之溶液再經1小時攪拌。 1H NMR確定所需單體定量形成。所得黏稠液體未經進一步純化即使用。

該單體鹽運用紅外線(IR)光譜學進行分析(固體樣本使用Avatar 360附有金門鑽石全反射(ATR)附件之紅外線光譜儀進行分析)。

十二烷基苯磺酸(DBSA)之特徵吸收度，於900、1100與

1600 cm^{-1} 自單體鹽之IR光譜中消失，代之所展現的係於1000至1200 cm^{-1} 之間之4個不同吸收度，其係磺酸鹽之特徵值。於該樣本中添加過量之DBSA導致游離DBSA之吸收度特徵(900、1100與1600 cm^{-1})出現。該證據支持了於強鹼與強酸反應後發生完全成鹽反應之理論。

利用該單體鹽製得之聚合物溶液，其不揮發物含量為51重量%，其係在105°C乾燥三份樣本75 min所損失之重量加以決定。

該聚合物溶液之黏度於23°C下利用布魯克菲爾德錐板黏度計(Brookfield Cone and Plate viscometer)測定為8.54 Poises。

聚合物之分子量測定係利用附帶三重檢測之體積排除色譜(SEC)得以實施，而其絕對分子量經由光散射(LS)檢測計算而得。聚合物所具之數平均分子量(M_n)為26000，重量平均分子量(M_w)為58000，且多分散性($D=M_w/M_n$)為2.2。

根據上述一般程序之以此聚合物調配塗料。對於均儲存於23°C與45°C下之雙份樣本以間隔時間(長達6個月)測量塗料黏度(於23°C下利用布魯克菲爾德錐板黏度計)與研磨細度(利用海格曼細度計(Hegman gauge))評估塗料之化學穩定性。所得結果列於下表1中。

如該表所示，此實例中之塗料於23°C與45°C下儲存之第一個月僅顯示研磨細度從 $<40\text{ }\mu\text{m}$ 至 $<80\text{ }\mu\text{m}$ 之適度增加且於剩餘隨後6個月測試時段內，其研磨細度保持不變。於該

測試期內，儲存於23℃與45℃之塗料之黏度亦基本維持恒定。

此外，該儲存之塗料導致形成平滑膜而未觀察到結晶突起，該現象可得出以下結論：強鹼與強酸之組合將導致單體鹽形成時之完全反應。所得塗料於儲存過程具化學穩定性，這與比較例A相反。

與比較例A之塗料同時將塗料測試板浸沒於牛頓費勒斯(Newton Ferrers)(英格蘭西南部)之水中，導致該測試板上55%之微生物污著覆蓋率，該現象可得出以下結論：相對於比較例A之聚合物，本發明之聚合物改良了塗料之防污行為。

表 1

時間 (月)	比較例A塗料 23℃ 儲存		實例1塗料 於23℃ 儲存	
	黏度(P)	細度(μm)	黏度(P)	細度(μm)
0	4.72	<40	6.40	<40
1	4.69	>100	6.75	<80
2	4.94	>150	6.62	<80
3	5.16	>150	6.49	<80
6	4.38	>150	6.10	<80
	比較例A塗料 於45℃ 儲存		實例1塗料 於45℃ 儲存	
	黏度(P)	細度(μm)	黏度(P)	細度(μm)
0	4.72	<40	6.40	<40
1	4.81	>100	7.17	<80
2	4.98	>150	6.58	<80
3	5.08	>150	6.43	<80
6	4.59	>150	6.41	<80

實例2與比較例B-E

於進一步說明酸/鹼 pK_a 值與所得聚合物之穩定性之相互關係之嘗試中，製作出一系列之單體鹽並對其進行光譜學方法之分析。

每一種該等單體鹽均經由將組分酸/鹼起始材料以濃度 1.968 M 混合於甲醇中而製得。於添加酸/鹼起始材料後，該混合物於室溫下攪拌 24 小時。然後該單體鹽經由蒸發溶劑而單離。

實例 2- 由強鹼與強酸組成之單體

構成此實例之強鹼之單體胺係二甲胺基乙基甲基丙烯醯胺 (DMAEMA，第一 pK_a 為 8.42) 且強酸組分係十二烷基苯磺酸 (DBSA，第一 pK_a 為 -1.84)。

於混合時有熱量放出，顯示其為放熱反應過程。

十二烷基苯磺酸 (DBSA) 之特徵吸收度，於 900、1100 與 1600 cm^{-1} 於單體鹽之 IR 光譜中消失，代之所展現的係於 1000 至 1200 cm^{-1} 之間之 4 個不同吸收度，其係磺酸鹽之特徵值。

對單體鹽 (0.0827 M) 之 CDCl_3 溶液進行 ^1H NMR 光譜學分析。當與 DMAEMA 起始材料之相關光譜比較時，於此樣品中僅觀察到 DMAEMA 中存在之兩個 CH_2 基團共振相關之波峰朝光譜低磁場位移 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NMe}_2$ δ 4.25 位移至 δ 4.6，且 $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NMe}_2$ δ 2.6 位移至 δ 3.5)。另外，該兩個共振於 DMAEMA 起始材料光譜中均呈現簡單三重峰，但於單體鹽之光譜中觀察到各共振為更複雜的分裂圖形。此係歸因於因相鄰 NMe_2 基團的完全質子化，使 CH_2 共振之化

學環境改變。這顯示完全成鹽反應。

比較例B-由強鹼與弱酸組成之單體

構成此實例之強鹼之單體胺係二甲胺基乙基甲基丙烯醯胺(DMAEMA, 第一 pK_a 為 8.42)且弱酸組分係棕櫚酸(第一 pK_a 為 4.95)。

游離棕櫚酸之吸收特徵值(羰基伸展, 約 1700 cm^{-1})出現於該材料之IR光譜中, 顯示成鹽之不完全性。

對單體鹽(0.0827 M)之 CDCl_3 溶液進行 ^1H NMR光譜學分析。當與DMAEMA起始材料之相關光譜比較時, 於此實例中再度觀察到與DMAEMA中存在之兩個 CH_2 基團共振相關之峰朝光譜的低磁場位移($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NMe}_2$ δ 4.25位移至 δ 4.35且 $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NMe}_2$ δ 2.6位移至 δ 2.8)。然而, 相對於實例2所觀察到的光譜, 此實例之與兩共振相關之化學位移變化量顯著減少。另外, 該兩個共振呈現簡單三重峰(如於DMAEMA起始材料之光譜)且沒有表現出如實例2之光譜中所示的微細結構。上述觀察結果暗示著此實例中成鹽之不完全性並顯示以動態平衡存在起始材料與酸鹼鹽產物。

比較例C-由強鹼與弱酸組成之單體

構成此實例之強鹼之單體胺係二甲胺基丙基甲基丙烯醯胺(DMAPMA, 第一 pK_a 為 9.30)且弱酸組分係己酸(pK_a 為 5.09)。

於混合時有熱量放出, 顯示其為放熱反應過程。

IR光譜學顯示於 1700 cm^{-1} 之清晰吸收度, 其為游離己酸之特徵。這顯示成鹽之不完全性。

實例D-由弱鹼與強酸組成之單體

構成此實例之弱鹼之單體胺係N-乙烯-2-吡咯烷酮(NVP, pK_a 為0.07)且強酸組分係十二烷基苯磺酸(pK_a 為-1.84)。

於混合時有熱量放出，顯示其為放熱反應過程。

未反應之游離十二烷基苯磺酸的IR吸收特徵(900、1100與 1600 cm^{-1})清晰呈現於該樣本之光譜中。此再次顯示成鹽之不完全性。

實例E-由弱鹼與弱酸組成之單體

構成此實例之弱鹼之單體胺係N-乙烯-2-吡咯烷酮(NVP, pK_a 為0.07)且弱酸組分係棕櫚酸(pK_a 為4.95)。

據觀察可知，於甲醇NVP溶液中添加棕櫚酸時，解離並未發生且未記錄到明顯溫度變化。根據該等觀察結果可得到以下結論：其並未發生成鹽反應。

七、申請專利範圍：

1. 一種成膜聚合物，其帶有對主鏈為側基之下述各物之鹽：(i)共軛酸之第一 pK_a 至少為 4.0 之鹼性基團及(ii)第一 pK_a 為 2.0 或更低之有機酸；該鹼性基團係共價鍵結於該聚合物主鏈。
2. 如請求項 1 之聚合物，其中該鹼性基團之共軛酸的第一 pK_a 為至少 8.0。
3. 如請求項 1 或 2 之聚合物，其中該有機酸之第一 pK_a 小於 0.0。
4. 如請求項 1 或 2 之聚合物，其中該鹼性基團含有氮或磷。
5. 如請求項 4 之聚合物，其中該鹼性基團為三烷基胺、二烷基胺、或雜環氮鹼。
6. 如請求項 1 或 2 之聚合物，其中該酸為含有脂肪族、芳香族、或芳烷基烴基團之磺酸。
7. 一種製備如請求項 1 至 6 中任一項之成膜聚合物之方法，其包含聚合單體之步驟，該等單體中至少一部份為衍生自具有 2.0 或更小的第一 pK_a 之有機酸與共軛酸之第一 pK_a 至少為 4.0 之可聚合鹼的單體鹽。
8. 如請求項 7 之方法，其中該等單體中 5 至 70 mol% 為衍生自具有 2.0 或更小之第一 pK_a 之有機酸與共軛酸之第一 pK_a 至少為 4.0 之可聚合鹼之單體鹽。
9. 一種製備如請求項 1 至 6 中任一項之成膜聚合物之方法，其包含將具有 2.0 或更小的第一 pK_a 之有機酸加入衍生自單體的聚合物中之步驟，該等單體中至少一部份為共軛

酸之第一 pK_a 至少為 4.0 的單體鹼。

10. 如請求項 9 之方法，其中該等單體中 5 至 70 mol% 為共軛酸之第一 pK_a 至少為 4.0 之單體鹼。
11. 一種防污塗料組合物，其包含如請求項 1 至 6 中任一項之聚合物與具有海洋殺生物劑特性之成份。
12. 如請求項 11 之防污塗料組合物，其另包含松脂材料。
13. 一種如請求項 11 或 12 之防污塗料組合物之用途，係用於保護浸於水中之人造構造物，如船體、浮標、鑽井平臺、石油生產鑽機、與管道。