

發明專利說明書 200301263

(填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：91137-44 ※IPC分類：C08F20/06
※ 申請日期：91.12.15

壹、發明名稱

(中文) 丙烯酸樹脂和防污塗層
(英文) ACRYLIC RESIN AND ANTIFOULING COATING

貳、發明人 (共 3 人)

發明人 1 (如發明人超過一人，請填說明書發明人續頁)

姓名：(中文) 山盛 直樹
(英文) Yamamori, Naoki

住居所地址：(中文) 日本京都府京田邊市大住丘3丁目15-13
(英文) 15-13, Osumigaoka 3-chome, Kyotanabe-shi, KYOTO 610-0351 JAPAN

國籍：(中文) 日本 (英文) Japan

參、申請人 (共 2 人)

申請人 1 (如發明人超過一人，請填說明書申請人續頁)

姓名或名稱：(中文) 日本油漆股份有限公司
(英文) Nippon Paint Co., Ltd.

住居所或營業所地址：(中文) 日本大阪府大阪市北區大淀北2丁目1-2

(英文) 1-2, Oyodokita 2-chome, Kita-ku, Osaka-shi, OSAKA 531-8511 JAPAN

國籍：(中文) 日本 (英文) Japan

代表人：(中文) 藤嶋 輝義
(英文)

續發明人或申請人續頁 (發明人或申請人欄位不敷使用時，請註記並使用續頁)

發明人 2

姓名：(中文) 肥後 清彰

(英文) Higo, Kiyooki

住居所地址：(中文) 日本奈良縣生駒市小明町 1872-44

(英文) 1872-44, Komyocho, Ikoma-shi, NARA 630-0201 JAPAN

國籍：(中文) 日本

(英文) Japan

發明人 3

姓名：(中文) 松田 雅之

(英文) Matsuda, Masayuki

住居所地址：(中文) 日本大阪府大阪市鶴見區諸口 5 丁目 10-8

(英文) 10-8, Hama, Morokuchi 5-chome, Tsurumi-ku, Osaka-shi,
OSAKA 538-0051 JAPAN

國籍：(中文) 日本

(英文) Japan

申請人 2

姓名或名稱：(中文) 日本油漆船舶塗料股份有限公司

(英文) NIPPON PAINT MARINE COATINGS CO., LTD.

住居所或營業所地址：(中文) 日本兵庫縣神戶市長田區駒林南町 1-26

(英文) 1-26, Komagabayashiminamicho, Nagata-ku, Kobe-shi, HYOGO 653-0045 JAPAN

國籍：(中文) 日本

(英文) Japan

代表人：(中文) 竹本 勳

(英文)

捌、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：_____

本案已向下列國家（地區）申請專利，申請日期及案號資料如下：

【格式請依：申請國家（地區）；申請日期；申請案號 順序註記】

- 1. _____
- 2. _____
- 3. _____

主張專利法第二十四條第一項優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；日期；案號 順序註記】

- 1. 日本；2001.12.26；2001-395230
- 2. _____
- 3. _____
- 4. _____
- 5. _____
- 6. _____
- 7. _____
- 8. _____
- 9. _____
- 10. _____

主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

【格式請依：申請日；申請案號 順序註記】

- 1. _____
- 2. _____
- 3. _____

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】

- 1. _____
- 2. _____
- 3. _____

國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

- 1. _____
- 2. _____
- 3. _____

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明

發明領域

本發明關於丙烯酸樹脂及含其之防污塗料。

先前技術

船、魚網及其它水下構造係易於吸引海洋生物如藤壺、殼菜及海藻，因此例如防礙船之有效率的航行及使遭受困擾如燃料的浪費，或阻塞魚網而縮短使用壽命。爲了防止生物黏附於如此的水下構造，通常於水下構造的表面塗佈防污塗料。

在各種防污塗料中，近來廣泛使用可水解性防污塗料，因爲其具有能長時間維持防污性能的優良。最近，已經開發出含有含三有機矽烷基的樹脂之塗料(日本專利公開平-146808、日本專利公開平-31372、日本專利公開平-264170、日本專利公開平-07-102193 等)。然而，由含有含三有機矽烷基的樹脂之塗料所可得到的塗膜通常易於發生裂紋或剝離而且具有太快的溶解速率。

日本專利公開 2001-226440 揭示一種塗料組成物，其包括一含(甲基)丙烯酸三異丙基矽烷酯、丙烯酸甲氧基乙酯及其它可聚合性單體及防污劑。此組成物的理論基礎在於：經由使用特定的(甲基)丙烯酸三有機矽烷酯，吾人可能找到擱置壽命的改良及確保即使由所儲存的塗料來形成塗膜仍能具有所需要的撓性及長期防污性能。

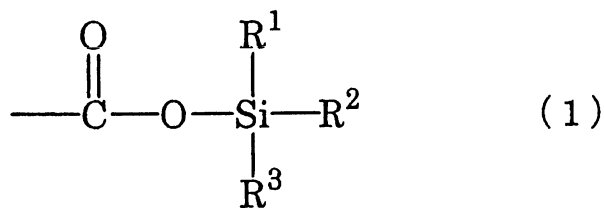
另一方面，現今所用之含有三有機矽烷基的任何塗料之缺點爲：由其所形成的塗膜在某一期間中通常會溶出而

喪失其的防污性能，因此需要重塗以再現所必須的防污性能。爲了排除該困擾，最好能延長塗膜的使用壽命，因此對於較長作用的防污塗料係有大的需求。爲了能提供該具有較長作用的防污塗料，合理的措施似乎爲改良塗膜的特性，方式爲使得其在水中能長時間保持固定的拋光速率且較不易發生裂紋和其它缺陷。

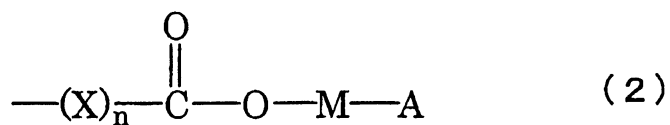
發明概述

鑒於上述的現今技術狀態，本發明之目的爲提供一種防污塗料，其經改良以便由其所形成的塗膜可長時間保持穩定的拋光速率而且不易發生裂紋和其它缺陷，因此表現優良的長期防污性能。

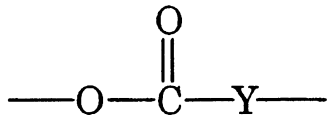
本發明關於一種丙烯酸樹脂，其具有至少一個由以下通式(1)所表示的基：



(其中 R^1 、 R^2 和 R^3 係相同或不同且各代表 1 至 20 個碳原子的烴殘基)在其側鏈中且更具有至少一個由以下通式(2)所表示的基：



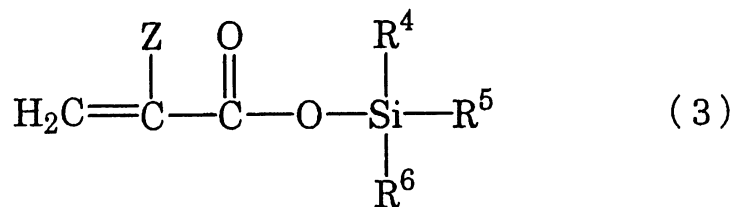
(其中 X 係由下式所表示的基：



n 等於 0 或 1；Y 代表烴殘基；M 代表二價金屬；而 A 代表一元有機酸殘基)在其側鏈中。

本發明更關於一種丙烯酸樹脂，其可由以下步驟來獲得：

(A)步驟，包括聚合 3 至 50 重量%的可聚合性不飽和有機酸、90 至 5 重量%以下通式(3)所表示的(甲基)丙烯酸三有機矽烷酯：



(其中 Z 代表氫原子或甲基；R⁴、R⁵ 和 R⁶ 係相同或不同且各代表 1 至 20 個碳原子的烴殘基)

和一或多種其它可共聚合性不飽和單體，

及

(B)步驟，其包括使上述步驟(A)所獲得的樹脂、金屬化合物和一元酸進行反應。

剛剛所提及的一元酸較佳為一元環狀有機酸。

較宜地，該一元酸係至少一員選自由松香、氫化松香、歧化松香、環烷酸、松香酸、氫化松香酸及去氫松香酸所組成族群者。

在以上通式(1)中， R^1 、 R^2 和 R^3 較佳各為異丙基。

在以上通式(3)中， R^4 、 R^5 和 R^6 較佳各為異丙基。

本發明更關於一種含有上述定義的丙烯酸樹脂之防污塗料。

現在詳細說明本發明。

發明的詳細說明

依本發明第一觀點的丙烯酸樹脂係具有至少一個以上通式(1)所表示的基在樹脂的側鏈中且具有至少一個以上通式(2)所表示的基。然而，由含有僅具有三有機矽烷基的樹脂之防污塗料所形成的塗膜在某一期間會溶出而造成困擾，如較早喪失防污性能，依本發明的丙烯酸樹脂不僅含有至少一個以上通式(1)所表示的基而且含有至少一個以上通式(2)所表示的基，其沒有該些缺點。因此，由含有本發明丙烯酸樹脂的防污塗料所可獲得的塗膜係在水中能長時間保持穩定的拋光速率而且表現優良的長期防污性能。

因此，不像由含有本發明丙烯酸樹脂的塗料所可獲得的塗膜，由含有僅具有以上通式(1)所表示的基在側鏈中的樹脂之塗料及僅具有三烷基矽烷基的樹脂所可獲得的塗膜係不能在水中足夠長時間地保持穩定的拋光速率。換言之，由含有本發明丙烯酸樹脂的防污塗料所可獲得的塗膜係能提供一種效果，其不能容易地由只含有僅具有以上通式

(1)所表示的基之樹脂和僅具有三烷基矽烷基的樹脂之摻合物的防污塗料獲得。

在以上通式(1)中， R^1 、 R^2 和 R^3 係相同或不同且各代表1至20個碳原子的烴殘基，例如直鏈或支鏈烷基，如甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一基、十二基、十三基、十四基等；環狀烷基如環己基、經取代的環己基等；及芳基和經取代的芳基。作為上述之經取代的芳基，可提及之經取代的芳基為經鹵素、最高約18個碳原子的烷基、醯基、硝基、胺基或類似基所取代者。這些中，異丙基係較佳的，因為其提供穩定的拋光速率和長期穩定的防污性能。

更佳地，在以上通式(1)中， R^1 、 R^2 和 R^3 皆代表異丙基。在此情況中，塗膜表現更穩定的拋光速率及長期穩定的防污性能。

在以上通式(2)中，M代表二價金屬，其不僅包括(但不限於)元素週期表第3A-7A、8和1B-7B族之元素。在這些中，銅和鋅係較佳的。

在該丙烯酸樹脂的不揮發性成分中，上述二價金屬(M)的比例較佳為最小0.3重量%且最大20重量%，樹脂中金屬鹽成分的水解僅產生非常慢的溶析速率。另一方面，若其超過20重量%，則塗膜溶析速率將太快。因此，兩種情況皆不可接受的。更佳的比例為最小0.5重量%且最大15重量%。

再者，在以上通式(2)中，A 代表一元有機酸殘基，且此一元酸例如可為一元環狀有機酸。

剛剛所提及的一元環狀有機酸係沒有特別的限制，但是包括含環烷基的酸，如環烷酸，及樹脂酸如三環樹脂酸，包含其鹽。

剛剛所提及的三環樹脂酸係沒有特別的限制，但是包括具有二類萜烴骨架的一元酸。因此例如，可提及者為具有松香烷、右松脂烷、異右松脂烷或香茶烷核；特定的松香酸、新松香酸、去氫松香酸、氫化松香酸、巴拉史特利可(parastric)酸、海松酸、異海松酸、左旋海松酸、右旋海松酸及山達拉海松酸等。這些中，松香酸及氫化松香酸(含其鹽)係部分較佳的，因為可進行適當的水解以提供所獲得的塗膜之優良的長期防污性及高的抗龜裂性，及部分由可用性之觀點而言。

上述一元環狀有機酸不需要已被高度純化，但是例如可採用松樹松香、松樹香茅酸等。作為具體例子，可提及者為氫化松香及妥爾油松香等。松香、氫化松香及歧化松香係較佳的，因為它們不僅可容易以低成本取得及容易處理而且有助於長期防污性能。可各自獨立地或組合二或多種來使用這些一元環狀有機酸。

在本發明之實施中可用的一元酸中，該一元環狀有機酸以外者係含 1 至 20 個碳原子的一元酸，如乙酸、丙酸、丁酸、月桂酸、硬脂酸、亞麻油酸、油酸、氯乙酸、氟乙酸、戊酸等。可各自獨立地或組合二或多種來使用這些一

元酸。

在以上通式(2)中所定義的一元有機酸殘基中，該環狀有機酸較佳為佔最小 5 莫耳%及最大 100 莫耳%。更佳的比例為 15 莫耳%至 100 莫耳%，尤更佳的比例為 25 莫耳%至 100 莫耳%。若其少於 5 莫耳%，則塗膜的長期防污性能及抗龜裂性可能不滿足。

用於導入該一元環狀有機酸殘基的一元環狀有機酸之酸值係最小 100mg KOH/g 且最大 220mg KOH/g，較佳為最小 120mg KOH/g 且最大 190mg KOH/g。在此範圍內，丙烯酸樹脂的水解係以適當的速率進行，俾可保持穩定的拋光速率以確保延長時間的長期防污性能。尤更佳的範圍為最小 140mg KOH/g 且最大 185mg KOH/g。

再者，在以上通式(2)中，Y 係沒有特別的限制，只要其為烴殘基。例如，殘基可為在添加二元酸如苯二甲酸、琥珀酸、馬來酸或類似酸至可聚合性不飽和有機酸單體而獲得者。因此，可藉由將二元酸加到不飽和一元酸烴基烷酯及將它們共聚合以產生一種樹脂或替代地使該二元酸存在於樹脂製造系統中或在其製造後而導入 Y。在此情況中， $n=1$ 。

依本發明第二觀點的丙烯酸樹脂係由一種方法而獲得者，該方法包括：(A)第一步驟，其包括聚合 3 至 50 重量%的可聚合性不飽和有機酸、90 至 5 重量%以上通式(3)所表示的(甲基)丙烯酸三有機矽烷酯及一或多種其它可共聚合性不飽和單體；及(B)第二步驟，其包括使該第一步驟所獲得

的樹脂、金屬化合物和一元酸進行反應。

上述第一步驟係步驟(A)，其中 3 至 50 重量%的可聚合性不飽和有機酸、90 至 5 重量%以上通式(3)所表示的(甲基)丙烯酸三有機矽烷酯及一或多種其它可共聚合性不飽和單體係被共聚合。

上述可聚合性不飽和有機酸係沒有特別的限制，但是包括具有至少一個羧基的有機酸。作為該酸，可提及者為不飽和一元酸，如(甲基)丙烯酸等；不飽和二元酸，包含其之單烷基醚，如馬來酸及其單烷基醚、伊康酸及其單烷基醚等；二元酸對不飽和一元酸羥基烷基酯的加成物，如(甲基)丙烯酸 2-羥基乙酯-苯二甲酸加成物、(甲基)丙烯酸 2-羥基乙酯-琥珀酸加成物等等。可各自獨立地或組合二或多種來使用這些可聚合性不飽和有機酸。

以 100 重量%用於第一步驟之聚合反應的全部單體成分為基準，上述可聚合性不飽和有機酸的比例應為最小 3 重量%且最大 50 重量%。若該比例少於 3 重量%，則塗膜的柔軟性和撓性傾向於變差。若其超過 50 重量%，則防污性能可能不能維持足夠長的時間。

在上述通式(3)所表示的(甲基)丙烯酸三有機矽烷酯中，Z 代表氫原子或甲基。

R^4 、 R^5 和 R^6 可為相同或不同且各代表含 1 至 20 個碳原子的烴殘基，其包括相同於上述為 R^1 、 R^2 和 R^3 所述的烴殘基。

通式(3)中的 R^4 、 R^5 和 R^6 更佳為皆是異丙基。在此情

況中，塗膜的拋光速率變得更穩定以確保長期穩定的防污性能。

以上通式(3)所表示的(甲基)丙烯酸三有機矽烷酯係沒有特別的限制，但是包括(甲基)丙烯酸三甲基矽烷酯、(甲基)丙烯酸三乙基矽烷酯、(甲基)丙烯酸三正丙基矽烷酯、(甲基)丙烯酸三異丙基矽烷酯、(甲基)丙烯酸三正丁基矽烷酯、(甲基)丙烯酸異正丁基矽烷酯、(甲基)丙烯酸三第二丁基矽烷酯、(甲基)丙烯酸正戊基矽烷酯、(甲基)丙烯酸正己基矽烷酯、(甲基)丙烯酸三正辛基矽烷酯、(甲基)丙烯酸三正十二基矽烷酯、(甲基)丙烯酸三苯基矽烷酯、(甲基)丙烯酸對甲基苯基矽烷酯、及(甲基)丙烯酸三苄基矽烷酯等等。

作為以上通式(3)所表示的(甲基)丙烯酸三有機矽烷酯之其它例子，可提及者為(甲基)丙烯酸乙基二甲基矽烷酯、(甲基)丙烯酸正丁基二甲基矽烷酯、(甲基)丙烯酸二異丙基正丁基二甲基矽烷酯、(甲基)丙烯酸二異丙基硬脂醯基矽烷酯、(甲基)丙烯酸二環己基苯基矽烷酯、(甲基)丙烯酸第三丁基二苯基矽烷酯、(甲基)丙烯酸月桂二苯基矽烷酯、及(甲基)丙烯酸第三丁基間硝基苯基甲基矽烷酯等等。在這些中，從長期穩定的拋光速率的觀點而言，(甲基)丙烯酸三異丙基矽烷酯係較佳的。可各自獨立地或組合二或多種來使用這些(甲基)丙烯酸三有機矽烷酯。

以 100 重量%用於第一步驟之聚合反應的全部單體成分為基準，依以上通式(3)的(甲基)丙烯酸三有機矽烷酯的比例應為最大 90 重量%且最小 5 重量%。若其超過 90 重量%

，則塗膜將易於剝離。若其少於 5 重量%，則三有機矽烷基在樹脂的比例將太小而不能確保長期防污性能。較佳的比例為最大 70 重量%且最小 10 重量%。

上述其它可共聚合性不飽和單體係沒有特別的限制，但是包括在酯部分含有 1 至 20 碳原子的(甲基)丙烯酸烷酯，如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸第三丁酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸硬脂醯酯等；在酯部分含有 1 至 20 碳原子的含羥基之(甲基)丙烯酸烷酯，如(甲基)丙烯酸 2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基乙酯等；(甲基)丙烯酸環狀羥酯，如(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸環己酯等；(甲基)丙烯酸的聚伸烷二醇酯，如單(甲基)丙烯酸聚乙二醇酯、單(甲基)丙烯酸的聚乙二醇(聚合度為：2 至 10)酯等；(甲基)丙烯酸 C₁₋₃ 烷氧基烷酯、(甲基)丙烯酸醯胺；乙烯系化合物，如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、乙基基甲苯、丙烯腈等；巴豆酸酯；不飽和二元酸二酯，如馬來酸二酯、伊康酸二酯等。上述(甲基)丙烯酸酯的酯部分較佳為含 1-8 個碳原子的烷基，更佳為含 1-20 個碳原子的烷基。較佳者為(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯及(甲基)丙烯酸環己酯。可各自獨立地或組合二或多種來使用這些單體。

該第一步驟中所用的聚合技術係沒有特別的限制，但是例如可包括使含該可聚合性不飽和有機酸、該(甲基)丙烯

酸三有機矽烷酯及該其它可共聚合性單體的單體成分混合聚合引發劑，如偶氮化合物或過氧化物，以製備一種混合物溶液，將它滴入溶劑如二甲苯、正丁醇或類似物中，及使它在加熱下反應。

該第一步驟中所獲得的樹脂之數量平均分子量係沒有特別的限制，但是較佳為最小 2,000 且最大 100,000，更佳 3,000 至 40,000。若其少於 2,000，則塗膜形成性係傾向於不足的。若其超過 100,000，則可獲得的塗料將不僅無法具有實用的擱置壽命而且從公共衛生及經濟的觀點看係令人不滿意的，因此在現場將需要大量的溶劑來稀釋。

該第一步驟中所獲得的樹脂具有 30 至 300mg KOH/g 的酸值。若其少於 30，則附著於側鏈的金屬鹽量將太少而不能產生足夠的防污性能。若其超過 300，則溶析速率將太高而不能提供長期防污性能。

上述第二步驟係一種步驟，其中該第一步驟中所獲得的樹脂、金屬化合物及一元酸係一起反應。因此，此第二步驟中所可獲得的丙烯酸樹脂係具有至少一種由以上通式 (2) 所表示的側鏈。

上述的金屬化合物係沒有特別的限制，但是包括金屬的氧化物、氫氧化物、氯化物、硫化物及鹼式碳酸鹽。可各自獨立地或組合二或多種來使用這些金屬化合物。

上述的一元酸係沒有特別的限制；因此其包括(但不限於)上述所提及的酸。

在此第二步驟中使第一步驟中所獲得的樹脂與該金屬

化合物和一元酸反應之方法可為習知者，但是較佳為在溫度低於金屬酯的分解溫度進程序如加熱和攪拌。

本發明的丙烯酸樹脂不僅可由上述方法而且可由以下和其它方法來獲得。

(1)方法，其中將由可聚合性不飽和有機酸、上述通式(3)的(甲基)丙烯酸三有機矽烷酯和其它可共聚合性不飽和單體之反應所獲得的樹脂與一元酸金屬鹽反應，或(2)方法，其包括使可聚合性不飽和有機酸與金屬化合物和一元酸反應或與一元酸金屬鹽反應，及使所產生的含金屬不飽和單體與上述通式(3)的(甲基)丙烯酸三有機矽烷酯和其它可共聚合性不飽和單體進行聚合。

因為上述技術所可獲得的丙烯酸樹脂係具有至少一個單元，各側鏈衍生自上述通式(3)的(甲基)丙烯酸三有機矽烷酯和上述通式(2)所表示的側鏈，因此其不僅沒有塗膜在有限期間內會溶出的缺陷(如含有含三有機矽烷基的樹脂之習用防污塗料者)而且確保穩定的拋光速率，不會發生塗膜龜裂，因此提供長期優良的防污性能。

可用習知的添加劑，包括防污劑，來補充上述方式所獲得的丙烯酸樹脂，以製備一種防污塗料。所產生的防污塗料係一種自動拋光可水解性防污塗料。

為了調整塗膜的物理特性和消耗速率，依本發明的防污塗料除了含有該丙烯酸樹脂亦可含有一或多種其它黏結劑樹脂。該其它黏結劑樹脂的調整重量比係較佳為[丙烯酸樹脂]:[其它黏結劑樹脂]=100:0~50:50，此係以不揮發性成

分爲基準。若該其它黏結劑樹脂的比例超過上述範圍，則塗膜的長期優良防污性能和足夠的抗龜裂性可能不能令人滿意地和諧一致。

作爲該其它黏結劑樹脂，可提及者爲氯化石蠟、聚(乙烯醚)、聚(癸二酸伸丙酯)、部分氫化的聯三苯、聚(醋酸乙烯酯)、聚(甲基)丙烯酸烷酯、聚醚多元醇、醇酸樹脂、聚酯樹脂、聚(氯乙烯)、聚矽氧油、蠟、白石蠟脂、液體石蠟、松香、氫化松香、環烷酸，及脂肪酸和其二價金屬鹽等。

可用習知的添加劑如防污劑、塑化劑、顏料、溶劑等來補充上述防污塗料。

上述防污劑係沒有特別的限制，但是可採用已知的物質。例如可提及無機化合物、含金屬的有機化合物、無金屬的有機化合物等。

具體地，防污劑包括(但不限於)氧化低價銅、伸乙基雙(二硫胺甲酸)鎂、二甲基胺甲酸鋅、2-甲基硫基-4-第三丁基胺基-6-環丙基胺基-s-三吡、2,4,6-四氯異酞腈、N,N-二甲基二氯苯基脲、伸乙基雙(二硫胺甲酸)鋅、硫氰化銅、4,5-二氯-2-正辛基-3(2H)-異噻唑酮、N-(氟二氯甲基硫基)酞醯亞胺、N,N'-二甲基-N'-苯基(N-氟二氯甲基硫基)磺醯胺、2-吡啶硫醇-1-氧化物鋅鹽及銅鹽、二硫化四甲基氮芫醯、2,4,6-三氯苯基馬來醯亞胺、2,3,5,6-四氯-4-(甲基磺醯基)吡啶、3-碘-2-丙基丁基胺甲酸酯、碘甲基對三碲、二氯化苯基(雙吡啶基)鉍、2-(4-噻唑基)苯並咪唑、三苯基硼吡啶鹽、硬脂

醯胺-三苯基硼、及月桂胺-三苯基硼。可各自獨立地或組合二或多種來使用這些防污劑。

以不揮發性成分為基準，塗料中該防污劑的用量較佳為最小 0.1 重量%且最大 80 重量%。若其少於 0.1 重量%，則不能預期目標的防污性能。若其超過 80 重量%，則塗膜傾向於發生缺陷如裂紋及剝離。更佳的用量為最小 1 重量%且最大 60 重量%。

上述塑化劑包括酞酸酯塑化劑如酞酸二辛酯、酞酸二甲酯、酞酸二環己酯等；脂族二元酸酯塑化劑如己二酸異丁酯、癸二酸二丁酯等；二醇酯塑化劑如二乙二醇二苯甲酸酯、異戊四醇烷基酯等；磷酸酯塑化劑如二磷酸三氯乙烯酯、磷酸三氯乙烯酯等；環氧塑化劑如環氧化大豆油、環氧化硬脂酸辛酯等；有機錫塑化劑如月桂酸二辛錫、月桂酸二丁錫等；偏苯三甲酸三辛酯、甘油三醋酸酯等。可各自獨立地或組合二或多種來使用這些塑化劑。

上述顏料包括增量顏料，如沈澱銀、滑石、黏土、白堊、矽石白、氧化鋁白、膨土等；及彩色顏料如二氧化鈦、氧化鋯、鹼式硫酸鉛、氧化錫、碳黑、石墨、紅氧化鐵、鉻黃、酞青素綠、酞青素藍、喹吡啶酮等。可各自獨立地或組合二或多種來使用這些顏料。

上述溶劑包括烴類，如甲苯、二甲苯、乙基苯、氯戊烷、辛烷、庚烷、環己烷、揮發油等；醚類，如二噁烷、四氫呋喃、乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、乙二醇單丁醚、乙二醇二丁醚、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚等。

酯類，如醋酸丁酯、醋酸丙酯、醋酸苄酯、乙二醇單甲醚醋酸酯、乙二醇單乙醚醋酸酯等；酮類，如乙基異丁基酮、甲基異丁基酮等；及醇類，如正丁醇、丙醇等等。可各自獨立地或組合二或多種來使用這些溶劑。

就其它添加劑而言，並沒有特別的限制。例如，可提及者為一元有機酸，如酞酸一丁酯、琥珀酸辛酯等，樟腦、蓖麻油等；水結合劑、防流淌劑、防溢流劑；防沈降劑；及消泡劑等等。

依本發明的防污塗料例如可藉由將例行的添加劑如防污劑、塑化劑、塗膜消耗控制劑、顏料、溶劑等加到上述本發明的丙烯酸樹脂組成物及藉由混合機如球磨機、卵石磨機、輥磨機、砂磨機等將它們摻合一起而製得。

當藉由習知技術將上述防污塗料塗佈於基材表面上及在周圍溫度或高溫下使其之溶劑蒸發掉，則該防污塗料形成一種乾膜。

因為本發明的丙烯酸樹脂具有至少一個至少一個以上通式(1)所表示的基及至少一個以上通式(2)所表示的基，故由含此丙烯酸樹脂的防污塗料所可獲得的塗膜係顯示長時間的穩定拋光速率且幾乎沒有發生裂紋，結果表現優良的長期防污性能；因此沒有由含有含三有機矽烷基樹脂的習知防污塗料所形成的塗膜之問題，例如習知的塗膜暴露於水中一段時間後會溶出進入水中或發生裂紋而喪失其防污性能及無法維持長期的防污性能。再者，因為由本發明丙烯酸樹脂所可獲得的塗膜之曝露期間與塗膜之消耗厚度之

間的關係大約線性的，故塗膜表現持續經時地穩定拋光速率，因此顯現優良的長期防污性能。為此緣故，含本發明丙烯酸樹脂的防污塗料可有利地應用於船、魚網及其它水下構造。

實行本發明的最佳模式

以下實施例係為本發明之更進一步說明而非用於限定本發明。在實施例中，除非另有指明，否則所有的份係重量份。

樹脂清漆的製備

依照以下樹脂清漆製造例 1~9 來製備清漆 A~I。表 1 中所示的單體係為以下化合物。表 1 中亦顯示所製備的清漆 A~I 之加登納(Gardner)黏度值(25°C)。

EA：丙烯酸乙酯

CHMA：甲基丙烯酸環己酯

CHA：丙烯酸環己酯

M-90G：甲氧化聚乙二醇甲基丙烯酸酯

(NK Ester M-90G；Shin-Nakamura 化學公司的產品)

NBA：丙烯酸正丁酯

MMA：甲基丙烯酸甲酯

AA：丙烯酸

MAA：甲基丙烯酸

TIPSI：丙烯酸酯

TBSI：丙烯酸三丁基矽烷酯

樹脂清漆製造例 1

於設有攪拌器、冷凝器、溫度控制、氮氣入口管及滴液漏斗的四頸燒瓶內，加入 64 份二甲苯及 16 份正丁醇，並將溫度維持在 100°C。於此溶液內，以等速逐滴添加表 1 中所示式之單體成分(重量份)和 3 份過氧基-2-乙基己酸第三丁酯之混合物，歷 3 小時。在完成逐滴添加後，使混合物熟成 30 分鐘。然後，以等速逐滴添加 16 份二甲苯、4 份正丁醇和 0.2 份過氧基-2-乙基己酸第三丁酯之混合物，歷 30 分鐘。在完成逐滴添加後，使反應混合物熟成 1.5 小時。

所獲得者為清漆 A，其具有 50.2%的不揮發性部分，黏度為 23 泊，且數量平均分子量為 7,000。所獲得的樹脂之酸值(不揮發性部分；以下亦適用)為 250。

樹脂清漆製造例 2

在類似於樹脂清漆製造例 1 中所用的反應容器內，加入 72 份二甲苯和 18 份正丁醇，及將加料維持在 115°C。於此溶液內，以等速逐滴添加表 1 中所示式之單體成分(重量份)和 2 份過氧基-2-乙基己酸第三丁酯之混合物，歷 3 小時。在完成逐滴添加後，使反應混合物熟成 1 小時。

所獲得者為清漆 B，其具有 50.0%的不揮發性部分，黏度為 11 泊，且數量平均分子量為 5,000。所獲得的樹脂之酸值為 130。

樹脂清漆製造例 3

在類似於樹脂清漆製造例 1 中所用的反應容器內，加入 64 份二甲苯和 16 份正丁醇，及將加料維持在 110°C。於

此溶液內，以等速逐滴添加表 1 中所示式之單體成分(重量份)和 3 份過氧基-2-乙基己酸第三丁酯之混合物，歷 3 小時。在完成逐滴添加後，使整個混合物熟成 1 小時。

所獲得者為清漆 C，其具有 49.5%的不揮發性部分，黏度為 7 泊，且數量平均分子量為 6,500。所獲得的樹脂之酸值為 150。

樹脂清漆製造例 4

在類似於樹脂清漆製造例 1 中所用的反應容器內，加入 64 份二甲苯和 16 份正丁醇，及將加料維持在 115°C。於此溶液內，以等速逐滴添加表 1 中所示式之單體成分(重量份)和 2 份過氧基-2-乙基己酸第三丁酯之混合物，歷 3 小時。在完成逐滴添加後，使整個混合物熟成 30 分鐘。然後，以等速逐滴添加 16 份二甲苯、4 份正丁醇和 0.2 份過氧基-2-乙基己酸第三丁酯之混合物，歷 30 分鐘。在完成逐滴添加後，使反應混合物熟成 1.5 小時。

所獲得者為清漆 D，其具有 49.6%的不揮發性部分，黏度為 6 泊，且數量平均分子量為 6,000。所獲得的樹脂之酸值為 70。

樹脂清漆製造例 5

在類似於樹脂清漆製造例 1 中所用的反應容器內，加入 64 份二甲苯和 16 份正丁醇，及將加料維持在 105°C。於此溶液內，以等速逐滴添加表 1 中所示式之單體成分(重量份)和 2 份偶氮雙異丁氰之混合物，歷 3 小時。在完成逐滴添加後，使整個混合物熟成 30 分鐘。然後，以等速逐滴添

加 16 份二甲苯、4 份正丁醇和 0.2 份偶氮雙異丁氰之混合物，歷 30 分鐘。在完成逐滴添加後，使反應混合物熟成 1.5 小時。

所獲得者為清漆 E，其具有 49.9% 的不揮發性部分，黏度為 10 泊，且數量平均分子量為 6,500。所獲得的樹脂之酸值為 200。

樹脂清漆製造例 6

在類似於樹脂清漆製造例 1 中所用的反應容器內，加入 64 份二甲苯和 16 份正丁醇，及將加料維持在 115°C。於此溶液內，以等速逐滴添加表 1 中所示式之單體成分(重量份)和 2 份過氧基-2-乙基己酸第三丁酯之混合物，歷 3 小時。在完成逐滴添加後，使整個混合物熟成 30 分鐘。然後，以等速逐滴添加 16 份二甲苯、4 份正丁醇和 0.2 份過氧基-2-乙基己酸第三丁酯之混合物，歷 30 分鐘。在完成逐滴添加後，使反應混合物熟成 1.5 小時。

所獲得者為清漆 F，其具有 50.0% 的不揮發性部分，黏度為 25 泊，且數量平均分子量為 6,000。所獲得的樹脂之酸值為 130。

樹脂清漆製造例 7

在類似於樹脂清漆製造例 1 中所用的反應容器內，加入 72 份二甲苯和 18 份正丁醇，及將加料維持在 105°C。於此溶液內，以等速逐滴添加表 1 中所示式之單體成分(重量份)和 3 份偶氮雙異丁氰之混合物，歷 3 小時。在完成逐滴添加後，使整個混合物熟成 30 分鐘。然後，以等速逐滴添

加 8 份二甲苯、2 份正丁醇和 0.2 份偶氮雙異丁氰之混合物，歷 30 分鐘。在完成逐滴添加後，使反應混合物熟成 1.5 小時。

所獲得者為清漆 G，其具有 50.8% 的不揮發性部分，黏度為 4 泊，且數量平均分子量為 6,000。所獲得的樹脂之酸值為 30。

樹脂清漆製造例 8

在類似於樹脂清漆製造例 1 中所用的反應容器內，加入 64 份二甲苯和 16 份正丁醇，及將加料維持在 115°C。於此溶液內，以等速逐滴添加表 1 中所示式之單體成分(重量份)和 3 份過氧基-2-乙基己酸第三丁酯之混合物，歷 3 小時。在完成逐滴添加後，使整個混合物熟成 30 分鐘。然後，以等速逐滴添加 16 份二甲苯、4 份正丁醇和 0.2 份過氧基-2-乙基己酸第三丁酯之混合物，歷 30 分鐘。在完成逐滴添加後，使反應混合物熟成 1.5 小時。

所獲得者為清漆 H，其具有 49.7% 的不揮發性部分，黏度為 9.5 泊，且數量平均分子量為 6,500。所獲得的樹脂之酸值為 160。

樹脂清漆製造例 9

在類似於樹脂清漆製造例 1 中所用的反應容器內，加入 64 份二甲苯和 16 份正丁醇，及將加料維持在 100°C。於此溶液內，以等速逐滴添加表 1 中所示式之單體成分(重量份)和 2 份過氧基-2-乙基己酸第三丁酯之混合物，歷 3 小時。在完成逐滴添加後，使整個混合物熟成 30 分鐘。然後，

以等速逐滴添加 16 份二甲苯、4 份正丁醇和 0.2 份過氧基-2-乙基己酸第三丁酯之混合物，歷 30 分鐘。在完成逐滴添加後，使反應混合物熟成 1.5 小時。所獲得者為清漆 I，其具有 60.0%的不揮發性部分，黏度為 7 泊，且數量平均分子量為 8,000。

表 1

		樹脂清漆製造例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	
樹脂清漆	A		B	C	D	E	F	G	H	I	
	EA	7.42	14.18	-	26.02	12.96	48.32	-	16.30	-	
	CHMA	30.00	15.00	-	15.00	15.00	15.00	-	15.00	-	
	CHA	-	-	25.00	-	-	-	-	15.00	-	
	M-90G	-	10.00	20.00	10.00	5.00	10.00	-	20.00	-	
	NBA	-	-	5.70	-	-	-	-	-	-	
	MMA	-	-	10.00	-	-	-	26.15	11.17	35.00	
	AA	32.08	8.34	19.30	8.98	12.83	16.68	3.85	10.27	-	
	MAA	-	9.96	-	-	15.34	-	-	12.26	-	
	TIPSI	-	42.52	-	40.00	38.87	10.00	70.00	-	65.00	
TBSI	30.50	-	20.00	-	-	-	-	-	-		
酸值		250	130	150	70	200	130	30	160	-	
不揮發性部分 (%)		50.2	50.0	49.5	49.6	49.9	50.0	50.8	49.7	60.0	
加登納黏度 (25°C)	Z		W-X	U-V	T-U	W	Z-Z1	O-P	V-W	U-V	

丙烯酸樹脂清漆的製備

使用樹脂清漆製造例 1~9 中所獲得的清漆 A~I，依照丙烯酸樹脂清漆製造例 1~11 來製備清漆 1~11。

丙烯酸樹脂清漆製造例 1

於設有攪拌器、氮氣入口管、回流冷凝器、傾析器及溫度控制的四頸燒瓶內，加入 100 份清漆 A、48.9 份醋酸鋅、78.1 份氫化松香(酸值 160)及 60 份二甲苯，及使溫度上升至回流溫度。去除醋酸、水和溶劑的流出混合物，及添加對應量的二甲苯-丁醇混合物，反應繼續進行 18 小時。藉由對流出的溶劑中之醋酸作定量，以測定反應的終點。

冷卻後，添加丁醇和二甲苯之混合物，藉以得到具有 55%不揮發性成分的清漆 1。

丙烯酸樹脂清漆製造例 2

在類似於丙烯酸樹脂清漆製造例 1 中所用的反應容器內，加入 100 份清漆 B、24.1 份醋酸銅、40.6 份氫化松香(酸值 160)及 60 份二甲苯，及使溫度上升至回流溫度。去除醋酸、水和溶劑的流出混合物，及添加對應量的二甲苯，反應繼續進行 18 小時。藉由對流出的溶劑中之醋酸作定量，以測定反應的終點。

冷卻後，添加丁醇和二甲苯之混合物，藉以得到具有 50.2%不揮發性成分的清漆 2。

丙烯酸樹脂清漆製造例 3

在類似於丙烯酸樹脂清漆製造例 1 中所用的反應容器

內，加入 100 份清漆 C、27.8 份醋酸銅及 47.0 份 WW 松香(酸值 160)，及另以相同於丙烯酸樹脂清漆製造例 2 之方式來進行反應，而得到具有 47.3%不揮發性成分的清漆 3。

丙烯酸樹脂清漆製造例 4

在類似於丙烯酸樹脂清漆製造例 1 中所用的反應容器內，加入 100 份清漆 D、12.97 份醋酸銅及 21.88 份氫化松香(酸值 160)，及另以相同於丙烯酸樹脂清漆製造例 2 之方式來進行反應，而得到具有 51.3%不揮發性成分的清漆 4。

丙烯酸樹脂清漆製造例 5

在類似於丙烯酸樹脂清漆製造例 1 中所用的反應容器內，加入 100 份清漆 E、39.1 份醋酸鋅及 62.5 份 WW 松香(酸值 160)，及另以相同於丙烯酸樹脂清漆製造例 1 之方式來進行反應，而得到具有 53.3%不揮發性成分的清漆 5。

丙烯酸樹脂清漆製造例 6

在類似於丙烯酸樹脂清漆製造例 1 中所用的反應容器內，加入 100 份清漆 F、24.09 份醋酸銅及 40.63 份氫化松香(酸值 160)，及另以相同於丙烯酸樹脂清漆製造例 2 之方式來進行反應，而得到具有 50.2%不揮發性成分的清漆 6。

丙烯酸樹脂清漆製造例 7

在類似於丙烯酸樹脂清漆製造例 1 中所用的反應容器內，加入 100 份清漆 G、5.56 份醋酸銅及 9.38 份氫化松香(酸值 160)，及另以相同於丙烯酸樹脂清漆製造例 2 之方式來進行反應，而得到具有 60.2%不揮發性成分的清漆 7。

丙烯酸樹脂清漆製造例 8

在類似於丙烯酸樹脂清漆製造例 1 中所用的反應容器內，加入 100 份清漆 D、37.06 份醋酸銅及 60.6 份環烷酸 (NA-165，酸值 165，大和油脂工業的產品)，及另以相同於丙烯酸樹脂清漆製造例 2 之方式來進行反應，而得到具有 50.6%不揮發性成分的清漆 8。

丙烯酸樹脂清漆製造例 9

在類似於丙烯酸樹脂清漆製造例 1 中所用的反應容器內，加入 100 份清漆 D、37.06 份醋酸銅及 15.0 份三甲基乙酸，及另以相同於丙烯酸樹脂清漆製造例 2 之方式來進行反應，而得到具有 50.6%不揮發性成分的清漆 9。

丙烯酸樹脂清漆製造例 10

在類似於丙烯酸樹脂清漆製造例 1 中所用的反應容器內，加入 100 份清漆 H、29.6 份醋酸銅及 12.6 份三甲基乙酸，及另以相同於丙烯酸樹脂清漆製造例 2 之方式來進行反應，而得到具有 45.2%不揮發性成分的清漆 10。

丙烯酸樹脂清漆製造例 11

使用樹脂清漆製造例 9 中所獲得的清漆 I 當作清漆 11

。

實施例 1~11 和比較例 1~3

使用高速分散機(Disper)來分別混合丙烯酸樹脂清漆製造例 1~11 中所獲得的清漆 1~11 及表 2 中所示的其它成分，以製備塗料組成物，及依照以下評估方法來評估各組成物的長期防污性能及塗膜狀況。表 3 中顯示評估結果。表 2 中所示的防污劑係為以下化合物；丙烯酸樹脂係”Paraloid

B-66”(Rohm & Hass 公司的產品)；而防流淌劑係”Disparlon A 630-20X”(Kusumoto 化成的產品)。

防污劑 1：ZPT(巯氧吡啶鋅)

防污劑 2：CuPT(巯氧吡啶銅)

防污劑 3：吡啶三苯基硼烷

防污劑 4：2-甲基硫基-4-第三丁基胺基-6-環丙基胺基-s-三
吡

防污劑 5：4,5-二氯-2-正辛基-3(2H)異噻唑酮

防污劑 6：N,N-二甲基-N'-苯基-(N-氟二氯甲基硫基)磺醯胺

防污劑 7：硬脂醯胺-三苯基硼

防污劑 8：月桂胺-三苯基硼

表 2

單位：重量份	實施例											比較例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3
清漆 1	36	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
清漆 2	-	40	-	-	-	-	-	-	32	-	-	-	-	-
清漆 3	-	-	42	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
清漆 4	-	-	-	31	-	-	-	-	-	31	-	-	-	-
清漆 5	-	-	-	-	38	-	-	-	-	-	-	-	-	-
清漆 6	-	-	-	-	-	32	-	-	-	-	-	-	-	-
清漆 7	-	-	-	-	-	-	33	-	-	-	-	-	-	-
清漆 8	-	-	-	-	-	-	-	32	-	-	-	-	-	-
清漆 9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	33	-	-	-
清漆 10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	35	-	-
清漆 11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	34	27
氧化低價銅	-	-	-	35	-	35	35	35	35	35	35	35	-	35
鋅白	25	25	25	5	25	5	5	5	5	5	5	5	25	5
紅氧化鐵	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
防污劑 1	-	-	-	4	-	-	-	4	2	-	-	4	4	-
防污劑 2	4	4	4	-	1	2	1	-	2	4	1	-	-	4
防污劑 3	2	-	3	-	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
防污劑 4	2	1	1	-	-	1	1	-	-	-	1	-	-	-
防污劑 5	1	-	-	-	-	-	1	-	-	-	1	-	1	-
防污劑 6	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
防污劑 7	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-
防污劑 8	-	-	-	-	-	3	-	-	-	-	-	-	2	-
氟化石蠟	2	4	4	4	2	4	4	2	4	4	4	2	4	-
樹膠松香	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
木松香	-	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4	-	-
氫化樹膠松香	-	-	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
松香酯	-	-	-	2	-	-	2	-	-	-	2	-	-	-
樹膠松香-鋅	-	-	-	-	4	-	-	-	-	-	-	-	4	-
丙烯酸樹脂	5	5	5	-	5	-	-	2	-	-	-	2	5	-
防流洩劑	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
甲基異丁基酮	-	3	3	3	-	3	-	3	-	3	-	3	3	3
二甲苯	15	7	5	12	17	11	14	13	16	14	14	6	12	22
總共	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

<評估>

拋光速率

在一經防銹塗料所預塗覆的噴淨片上，以 300 μ m 的乾塗膜厚度塗佈上述各塗料組成物，及讓其在室中被乾燥兩夜，以製備一種試樣。使此試樣附著直徑 750mm 且長度

1,200mm 的圓筒之側表面，及在海水中以 15 節的周邊速率連續轉動 24 個月。在三個月的間隔，測量試樣的塗膜消耗 (μm ，總共)。

塗膜狀況

在 6 個月暴露於上述條件下後，目視觀察試樣以評估塗膜的狀況。結果示於表 3 中。

長期防污性能

在塗膜的上述觀察後，在日本岡山縣玉野市的日本塗料公司之沿海 (Coastal) 研究實驗室，使用實驗筏使試樣接受海洋生物沈積試驗。結果示於表 3 中。

在表 3 中，月數代表由筏的浸漬持續時間，而數值代表相對於塗膜面積而言所沈積的生物之百分率。

表 3

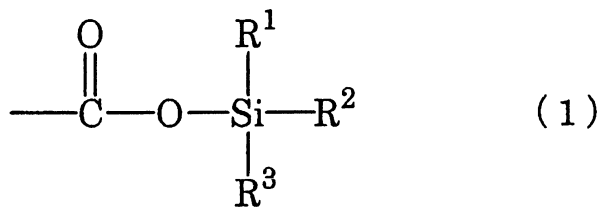
	實施例											比較例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3
0個月	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3個月	21	18	10	23	12	15	10	33	7	20	5	46	0	0
6個月	42	40	30	50	35	32	25	68	20	48	17	90	3	5
9個月	63	52	35	68	48	47	37	99	30	70	25	125	14	8
12個月	83	74	52	96	63	58	50	125	42	87	32	148	50	13
15個月	102	93	70	123	80	78	63	148	50	105	34	160	115	16
18個月	130	113	87	143	99	92	75	165	62	123	36	168	230	19
21個月	152	130	100	160	112	108	84	179	73	136	37	172	—	23
24個月	170	145	115	178	129	120	98	188	85	154	38	175	—	25
塗膜消耗 (μm)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
長期防污 性能	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	40
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	70
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	20	0	100
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	50	0	100
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	100	100	100
塗膜狀況	健全	健全	健全	健全	健全	健全	健全	健全	健全	健全	健全	裂紋	健全	健全

由表 3 中可知，依實施例 1~10 的各塗料保持長時間的穩定拋光速率且表現長期防污性能和良好的塗膜狀況。依實施例 11 的塗料在 24 個月後顯示輕微的污穢，但是塗膜狀況仍健全。由依比較例 1~3 的塗料所獲得的塗膜係略微被消耗或在某一期間後不再被消耗或頗過度地被消耗，而在長期防污性能與塗膜狀況之間不能獲得和諧一致。

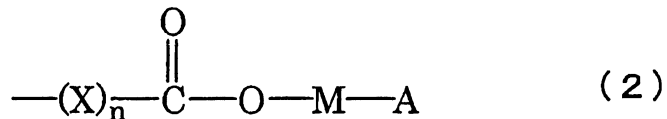
肆、中文發明摘要

本發明之目的為提供一種防污塗料，其經改良以便由其所形成的塗膜可長時間保持穩定的拋光速率而且不易發生裂紋和其它缺陷，因此表現優良的長期防污性能。

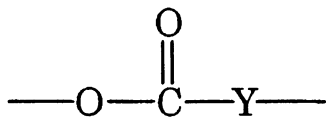
一種丙烯酸樹脂，其具有至少一個由以下通式(1)所表示的基：



(其中 R^1 、 R^2 和 R^3 係相同或不同且各代表 1 至 20 個碳原子的烴殘基)在其側鏈中及附加地至少一個由以下通式(2)所表示的基：



(其中 X 係由下式所表示的基：

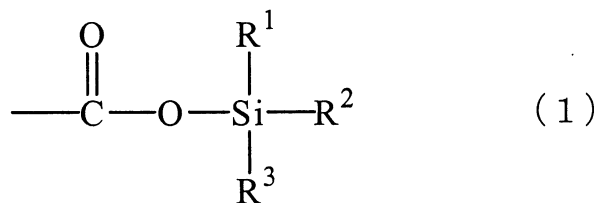


n 等於 0 或 1；Y 代表烴殘基；M 代表二價金屬；而 A 代表一元有機酸殘基)在其側鏈中。

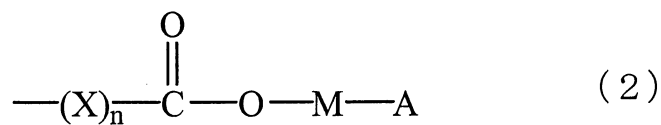
伍、英文發明摘要

The present invention has for its object to provide an antifouling coating improved in such a manner that the coating film formed therefrom may retain a steady polishing rate over a long time period and be not ready to develop cracks and other defects, thus exhibiting an excellent long-term antifouling performance.

An acrylic resin having at least one group represented by the following general formula (1):

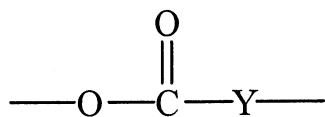


(wherein R¹, R² and R³ may be the same or different and each represents a hydrocarbon residue of 1 to 20 carbon atoms) in its side chain and additionally at least one group represented by the following general formula (2):



(wherein X is a group represented by the formula:

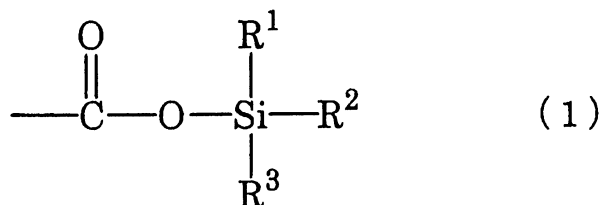
200301263



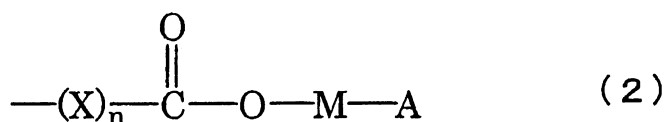
n is equal to 0 or 1; Y represents a hydrocarbon; M represents a divalent metal; and A represents a monobasic organic acid residue)in its side chain.

拾、申請專利範圍

1. 一種丙烯酸樹脂，其具有至少一個由以下通式(1)所表示的基：

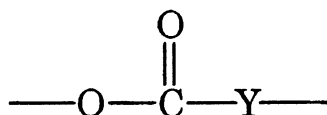


(其中 R^1 、 R^2 和 R^3 係相同或不同且各代表 1 至 20 個碳原子的烴殘基)在其側鏈中及附加地至少一個由以下通式(2)所表



示的基：

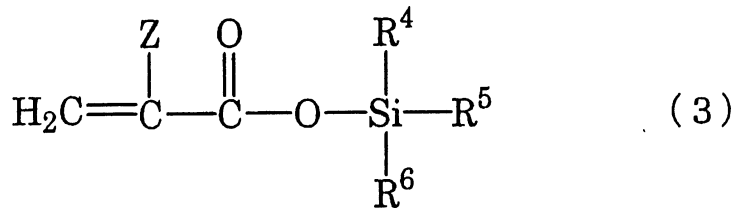
(其中 X 係由下式所表示的基：



n 等於 0 或 1；Y 代表烴殘基；M 代表二價金屬；而 A 代表一元有機酸殘基)在其側鏈中。

2. 一種丙烯酸樹脂，特徵在於其可由以下步驟獲得：

(A) 步驟，包括聚合 3 至 50 重量%的可聚合性不飽和有機酸、90 至 5 重量%以下通式(3)所表示的(甲基)丙烯酸三有機矽烷酯：



(其中 Z 代表氫原子或甲基；R⁴、R⁵ 和 R⁶ 係相同或不同且各代表 1 至 20 個碳原子的烴殘基)

和一或多種其它可共聚合性不飽和單體，

及

(B)步驟，包括使上述步驟(A)所獲得的樹脂、金屬化合物和一元酸進行反應。

3.如申請專利範圍第 1 或 2 項之丙烯酸樹脂，其中一元酸係一元環狀有機酸。

4.如申請專利範圍第 1、2 或 3 項之丙烯酸樹脂，其中一元酸係至少一員選自由松香、氫化松香、歧化松香、環烷酸、松香酸、氫化松香酸及去氫松香酸所組成族群者。

5.如申請專利範圍第 1、3 或 4 項之丙烯酸樹脂，其中在通式(1)中，R¹、R² 和 R³ 各代表異丙基。

6.如申請專利範圍第 2、3 或 4 項之丙烯酸樹脂，其中在通式(3)中，R⁴、R⁵ 和 R⁶ 各代表異丙基。

7.一種防污塗料，包括如申請專利範圍第 1、2、3、4、5 或 6 項之丙烯酸樹脂。

陸、(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

