

公告本**發明專利說明書**

101年3月27日修正替換頁

中文說明書替換頁(101年3月)

(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：094103302

※ 申請日期：94.02.03

※IPC 分類：C09D-5/16 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

防污塗佈組合物及其在人造結構上之用途

ANTIFOULING COATING COMPOSITION AND ITS USE ON MAN
MADE STRUCTURES**二、申請人：(共 1 人)**

姓名或名稱：(中文/英文)

荷蘭商安科智諾貝爾塗料國際股份有限公司

AKZO NOBEL COATINGS INTERNATIONAL B.V.

代表人：(中文/英文)

1. P C 斯考微克

SCHALKWIJK, P.C.

2. P H 范 德爾森

DEURSEN, P.H. VAN

住居所或營業所地址：(中文/英文)

荷蘭阿汗市微波微格路76號

VELPERWEG 76, 6824 BM ARNHEM, THE NETHERLANDS

國 籍：(中文/英文)

荷蘭 THE NETHERLANDS

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 特唯 索羅曼
SOLOMON, TREVOR
2. 約翰 大衛 辛克萊-戴
SINCLAIR-DAY, JOHN DAVID
3. 歐利斯泰 安德魯 菲尼
FINNIE, ALISTAIR ANDREW

國 籍：(中文/英文)

- 1.-3.均英國 UNITED KINGDOM

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 歐洲專利機構；2004年02月03日；04075343.6

2. 美國；2004年02月11日；60/543,281

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

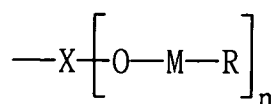
國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

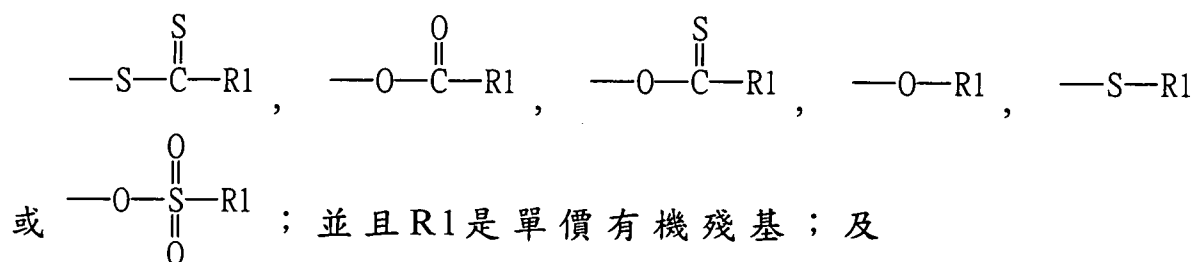
五、中文發明摘要：

本發明係關於一種防污塗佈組合物，包含以薄膜形成組份之總量計算，20-100重量%的薄膜形成聚合物(A)，該聚合物(A)具有丙烯系骨幹，擁有至少一個下式的終端基團：



其中X代表 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$ ， $\text{—}\overset{\text{S}}{\parallel}\text{C—}$ ， $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{P—}$ 或 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{P}<$

M是週期表之Ib, IIa, IIb, IIIa, IIIb, IVa, IVb, Va, VIa, VIb, VIIa及VIII族的金屬，具2或多價並且離子化程度低於鹼金屬；n是1至2的整數，R代表選自下列的有機殘基：



- 以薄膜形成組份之總量計算，80-0重量%之聚合物(B)，該聚合物(B)是選自無 $-X[O-M-R]_n$ 終端基團之聚合物，但其是在水中有反應性、稍微的水溶性、水敏感性、或不溶於水中；

- 一種用於水中生物以銅為基礎的生物殺滅劑

其特徵在於該防污塗佈組合物基本上無任何生物殺滅鋅化合物，並且基本上無松香，並且該以銅為基礎的生物殺滅劑具有金屬銅含量低於2重量%，以銅為基礎之生物殺滅劑的總重為基準。

本發明之防污塗佈組合物在無關鹽度之所有水中條件下，結合了高儲存穩定性及良好的表現。

六、英文發明摘要：

七、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：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種防污塗佈組合物，具良好儲存性質，其適於在浸泡於無關其鹽度之水中環境裡的人造結構上做為塗層。

【先前技術】

如：船身、浮筒、鑽井台、產油鑽井架及管線等被浸於水中的人造結構，有傾向被如：綠及褐藻、藤壺、河蚌及類似物的水中生物污染。此類結構一般是金屬的，但也可包含其他結構材質，如：木材、玻璃纖維或混凝土。此污染在船身上是令人討厭的，因為其在通過水中移動期間增加磨擦阻力，後果是減緩速度並且增加燃料成本。在如鑽井台及產油鑽井架之支柱的靜態結構上是令人討厭的，首先是因為厚層的污染對波浪及潮流的阻力，會在結構中導致不可預期且有潛在危險的壓力，並且再者，因為該污染會使得難以檢查結構的缺陷，如：壓力裂縫及腐蝕。在如冷卻水入口及出口的管線上其是令人討厭的，因為有效截面積被污染減少，後果為流動速率減緩。一種防污塗佈組合物通常被塗覆在結構之浸泡區域做為表面塗層，以抑制如：藤壺及藻類之水中生物的定居及生長，通常是釋出對水中生物的生物殺滅劑。

傳統上，防污塗佈組合物包含有生物殺滅顏料之相當惰性的黏合劑，該顏料從塗佈組合物中濾出。在黏合劑當中，已使用的是乙烯系樹脂及松香或松香衍生物。乙烯系

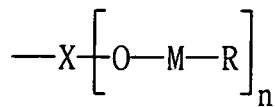
樹脂為非水溶性的，並且以其為基礎之塗佈組合物使用高顏料濃度，使得在顏料顆粒間有接觸來確保濾出。松香是一種硬脆的樹脂，其非常輕微地溶解於水中。以松香為基礎之防污塗佈組合物被稱為可溶解的基質或腐蝕塗佈組合物。生物殺滅顏料是非常逐漸地從使用中之松香黏合劑的基質濾出，留下松香的骨架基質，其變成沖洗船身表面，以容許生物殺滅顏料深層地從塗佈組合物薄膜中濾出。

在近年來，許多成功的防污塗佈組合物為"自身拋光共聚物"塗佈組合物，是以聚合黏合劑為基礎，生物殺滅的三有機錫分子團化學鍵結其上，並且在水中環境中生物殺滅分子團從之逐漸水解。在此類黏合劑系統中，線性聚合物單位的分支基團於水性介質中、在第一步藉著反應被分離，維持住的聚合物骨架成為水溶性或水分散性的結果。在第二步中，在船隻上之塗佈組合物層表面上的水溶性或水分散性骨架，被洗刷掉或被腐蝕。此類塗佈組合物系統被敘述於例如：GB-A-1 457 590中。

如三有機錫的使用已被全球性地禁止，需要另外的防污物質，其可用於防污組合物中。釋出非生物殺滅分子團的自身拋光共聚物塗佈組合物，被敘述於EP-A-69-559、EP-A-529-693、WO-A-91/14743、WO-A-91/09915、GB-A-231 070及JP-A-9-286933。

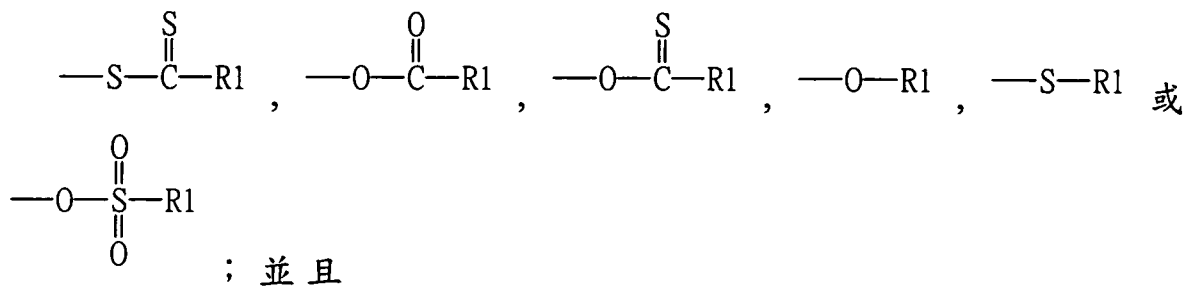
非常有前途之釋出非生物殺滅分子團的自身拋光共聚物塗佈組合物，被揭示於例如：EP-A-204 456及EP-A-779 304中。用於該塗佈組合物之黏合劑包含丙烯系骨幹，擁

有至少一個下式的終端基團：



其中 X 代表 $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C- \end{array}$, $\begin{array}{c} S \\ || \\ -C- \end{array}$, $\begin{array}{c} O \\ || \\ -P- \end{array}$ 或 $\begin{array}{c} O \\ || \\ -P- \end{array}$

M 是一個選自例如：鋅、銅及碲的金屬；n 是 1 至 2 的整數，R 代表選自下列的有機殘基：



R1 是單價有機殘基。

通常黏合劑與對於水中生物的生物殺滅劑混合。

此類之商業上成功的防污塗佈組合物最通常包含一個黏合劑，其中 X 是 $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C- \end{array}$ ，M 是銅，R 代表 $\begin{array}{c} O \\ || \\ -O-C-R1 \end{array}$ ，並且該黏合劑與氧化銅、及如：砒硫(pyrithione)鋅之生物殺滅鋅化合物混合。

更近來，防污塗佈組合物已被發展，其中黏合劑包含松香物質及一個輔助性薄膜形成樹脂，該輔助性薄膜形成樹脂包含一個酸官能性的薄膜形成聚合物，其酸基團被能夠水解、分解、或與海水物種交換而留下聚合物溶解於海水的基團所阻斷，並且視情況地一部份為不水解的非水溶性薄膜形成聚合物。此類塗佈組合物被敘述於 WO 02/02698 中。

然而，雖然具可接受性質之防污塗佈組合物為此藝中已知，仍需要具改進性質的產品。

首先，已經發現：需要在液態之具增加長期儲存穩定性(貨架壽命)的塗佈組合物。另外，需要一種在無關鹽度之所有水性環境中表現良好的防污塗佈組合物。此在下列說明。

此為一般實施於船隻之海洋建構工業、及要被建造在陸地或浮動乾燥碼頭、並且然後在主要結構完成之後下水或浮出水面的其他人造結構目標物。然後船隻或其他人造目標物可被完成，並且當其被浸於水中環境的同時，該結構被安裝。在許多國家，例如：歐洲、如：羅馬尼亞，或在中國，船隻及其他人造目標物通常下水到低鹽度或淡水的水中環境，如：波羅的海、或河流、或海口。然後許多此類結構在其正常操作期間有較高的鹽度。在一些情況下，該結構會遭遇水中環境之鹽度上的改變，例如：當船隻經常旅行在河流或河口及海洋之間。

已經發現：在海水或高鹽度水中環境中表現良好的防污塗佈組合物，在淡水或低鹽度水中環境中不必定表現良好，並且會甚至表現非常差。

例如：上面討論之商業成功的防污塗佈組合物，其包含黏合劑為其中X為 $=C-O$ ，M為銅，R代表 $-COO-R1$ ，與氧化亞銅、及如：鋅砒硫之生物殺滅鋅化合物組合，當浸於鹽水或微鹹之水中環境中時，通常具有優良且耐用的物理及機械性質，但發現：其曝露於淡水或低鹽度水中環境中

時，顯示過度軟化、龜裂、起泡或分層。

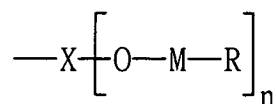
對另一個實例而言，被敘述於WO 02/02698中之松香為基礎的防污塗佈組合物，在浸於淡水或低鹽度水中環境中時，比在海水或高鹽度水中環境中具有較差的物理及機械性質。另外，比起無松香之自身拋光共聚物塗佈組合物，松香為基礎的塗佈組合物顯示較不持久的防污表現。

令人驚訝地發現一種防污塗佈組合物，其組合在液態之良好長期儲存穩定性(貨架壽命)及在無關鹽度之所有水性環境中表現良好的能力，可以選擇具特定金屬之金屬含量的特定生物殺滅劑，其中該組合物必須基本上無生物殺滅鋅化合物及松香。

【發明內容】

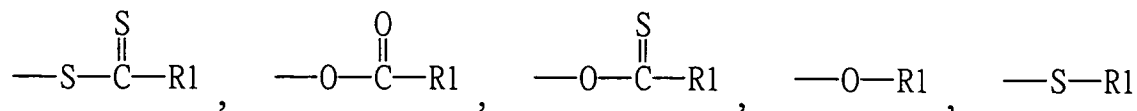
因此，本發明係關於一種防污塗佈組合物，包含：

- 以薄膜形成組份之總量計算，20-100重量%的薄膜形成聚合物(A)，該聚合物(A)具有丙烯系骨幹，擁有至少一個下式的終端基團：



其中X代表 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$ ， $\text{—}\overset{\text{S}}{\parallel}\text{C—}$ ， $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{P—}$ 或 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{P}<$

M是週期表之Ib, IIa, IIb, IIIa, IIIb, IVa, IVb, Va, VIa, VIb, VIIa及VIII族的金屬，具2或多價並且離子化程度低於鹼金屬；n是1至2的整數，R代表選自下列的有機殘基：





；並且R1是單價有機殘基；且

- 以薄膜形成組份之總量計算，80-0重量%的聚合物(B)，該聚合物(B)是選自無-X[O-M-R]_n終端基團的聚合物，並且其在水中有反應性、稍微的水溶性或水敏感性、或不溶於水中

- 一種用於水中生物以銅為基礎的生物殺滅劑

其特徵在於該防污塗佈組合物基本上無任何生物殺滅鋅化合物，並且基本上無松香，並且該銅為基礎的生物殺滅劑具有金屬銅含量低於2重量%，以銅為基礎之生物殺滅劑的總重為基準。

M是週期表之Ib, IIa, IIb, IIIa, IIIb, IVa, IVb, Va, VIa, VIb, VIIa及VIII族的金屬，具2或多價並且離子化程度低於鹼金屬。一或多個Ca、Mg、Zn、Cu、Te、Ba、Pb、Fe、Co、Ni、Si、Ti、Mn、Al、Bi及Sn的使用為較佳。一或多個Cu、Zn及Te的使用為更佳，而一或多個Cu、及Zn的使用為甚至更佳，並且Cu的使用為特佳。

較佳地，薄膜形成聚合物(A)為丙烯系聚合物，其中X代表 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—} \end{array}$ ，M是銅，並且R代表 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—O—C—R1} \end{array}$ 。母系丙烯系聚合物具有一個-COOH，取代-X[O-M-R]_x，較佳具有酸值25-350毫克KOH/克。此類可水解的聚合物可以EP-A-204456及EP-A-342276的方法製備。最佳地，該水解的聚合物具有銅含量0.3-20重量%。含銅之薄膜形成聚合物(A)

較佳為一種共聚物，包含丙烯系或甲基丙烯系酯，其醇殘基包括龐大的烴基團或軟鏈段，例如：具有4或多個碳原子之有分支烷基酯、或具有6或多個原子之環烷基酯、視情況具有終端烷基醚基團單丙烯酸或單甲基丙烯酸聚乙二醇酯、或丙烯酸或甲基丙烯酸2-羥基乙酯與己內酯的加成物，如：EP-A-779 304中敘述的。

對R較佳的是有機單鹼性羧酸的殘基，其具有沸點大於115°C，並且酸值在50及950毫克KOH/克之間。在沸點上無特別上限，並且R可為幾乎不揮發酸的殘基。該物質通常會具有沸騰或分解溫度低於500°C。有基單鹼性羧酸可被稱為高沸點酸。該酸可為脂族、芳香族、線性、有分支、非環狀的或雜環的。對R特佳的是一或多個下列酸類的殘基：苯甲酸、水楊酸、3,5-二氯苯甲酸、月桂酸、硬脂酸、硝基-苯甲酸、亞麻仁油酸、蓖麻油酸、12-羥基硬脂酸、氟基醋酸、普耳文(pulvic)酸、O-甲基水楊酸、貳醇-1-羧酸、對-氧基-苯甲酸、氯基醋酸、二氯基醋酸、貳酸、對-苯基苯甲酸、石膽酸、苯氧基醋酸、2,4-二氯基苯氧基醋酸、油酸、特十碳(versatic)酸、菸鹼酸、青黴酸及類似物，或具有樅烷(abietane)、海松烷(pimarane)、異海松烷或labdane骨架的二萜類，例如：松香(abietic)酸、新樅(neoabietic)酸、左松脂酸、右松脂酸、香松膠脂酸及類似物，其可各別或組合使用。

薄膜形成聚合物(A)通常存在於塗佈組合物中的份量是至少3重量%，較佳為至少6重量%，更佳為至少10重量

%。其通常存在的份量是最多60重量%，較佳為最多50重量%，更佳為最多45重量%。

薄膜形成聚合物(A)可為所謂的高固體樹脂。藉著使用此樹脂，該塗佈組合物可以具揮發有機化合物(VOC)含量不多於400克/升，較佳為不多於350克/升。

薄膜形成聚合物(A)可以如下製備：

i) 聚合一個不飽和有機酸單體及另一個不飽和單體，並且將所得丙烯系樹脂與金屬化合物及單鹼性酸反應，或將該丙烯系樹脂與單鹼性酸之金屬鹽反應，或

ii) 將一個不飽和有機酸單體與金屬化合物及單鹼性酸反應，或將一個不飽和有機酸單體與單鹼性酸之金屬鹽反應，並且聚合所得之含金屬不飽和單體及另一個不飽和單體。

以較高產率的觀點，方法i)較佳。

上面提及之不飽和有機酸單體可選自具有至少一個羧基團之不飽和化合物的族群，例如：不飽和單鹼性酸如：(甲基)丙烯酸；不飽和二鹼性酸類及其單烷基酯類，如：順丁烯二酸，包括其單烷基酯類，及衣康酸，包括其單烷基酯類；不飽和單鹼性酸羥基烷酯-二鹼性酸加成物，如：(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯-順丁烯二酸加成物、(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯-鄰苯二甲酸加成物及(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯-丁二酸加成物。在此說明書中，用語(甲基)丙烯酸被用來意為甲基丙烯酸及丙烯酸。

另外的不飽和單體可選自(甲基)丙烯酸的各種酯類，例

如：(甲基)丙烯酸烷基酯類，其酯分子團包含1至20個碳原子，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-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸月桂酯及(甲基)丙烯酸硬脂基酯；含羥基的(甲基)丙烯酸烷基酯類，其酯分子團包含1-20個碳原子，如：(甲基)丙烯酸2-羥基丙酯及(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯；(甲基)丙烯酸的環狀烴酯類，如：(甲基)丙烯酸苯酯及(甲基)丙烯酸環己酯；(甲基)丙烯酸的聚烷二醇酯類，如：單(甲基)丙烯酸聚乙二醇酯、及聚合程度範圍為2至50的單(甲基)丙烯酸聚乙二醇酯；(甲基)丙烯酸C₁₋₃烷氧基烷基酯；(甲基)丙烯酸基醯胺；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、乙烯基甲苯及丙烯基腈；巴豆酸的酯類；及不飽和二鹼性酸類的二酯類，如：順丁烯二酸二酯類及衣康酸二酯類。

(甲基)丙烯酸之上面提及酯類中，酯分子團較佳地為包含1至8個碳原子的烷基團，更佳地為包含1至6個碳原子的烷基團。較佳的特定化合物為(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。

上面提及不飽和有機酸單體及其他不飽和單體可各單獨、或以兩或多個物種的混合物使用。

薄膜形成聚合物(A)較佳地具有酸值25至350毫克KOH/克。若酸值低於25毫克KOH/克，附於支鏈之金屬鹽的份量對有效防污及自身拋光性質為太低。若其高於350毫克

KOH/克，水解速率會太高，使得防污塗層的使用壽命大大地減少。另外，此高酸值會造成薄膜形成聚合物(A)的黏度升高，其使之較不適於用於低VOC塗層中。酸值範圍從100至250毫克KOH/克為較佳。

防污塗佈組合物包含一種銅為基礎之對於水中生物的生物殺滅劑，具有金屬銅含量低於2重量%，以銅為基礎之生物殺滅劑的總重為基準。較佳地，金屬銅含量低於1重量百分比，更佳是低於0.8重量百分比，並且甚至更佳是低於0.7重量百分比。若銅為基礎之生物殺滅劑具有金屬銅含量低於2重量%，本發明的目的不能達到。

具低金屬銅含量之銅為基礎、對於水中生物的生物殺滅劑，通常存在的份量是至少1重量%，較佳是至少25重量%，以塗佈組合物的總重為基準。該銅為基礎之生物殺滅劑通常存在的份量是最多75重量%，較佳是最多70重量%，仍更佳為最多60重量%，以塗佈組合物的總重為基準。

此對於水中生物之銅為基礎生物殺滅劑的實例包括氧化亞銅、硫基氰酸亞銅、硫酸亞銅或砒硫銅。這些銅為基礎之生物殺滅劑可單獨、或以兩或多個這些化合物的混合物使用。

以良好整體物理及防污性質的觀點，具低金屬銅含量之氧化亞銅，為根據本發明用於防污塗佈組合物中之較佳的銅為基礎生物殺滅劑。因為氧化銅通常為存在於氧化亞銅中的不純物，塗佈組合物可包含氧化銅的份量高至10重量

百分比，較佳是高至6重量百分比，更佳是高至3重量百分比，以氧化亞銅的總重為基準。

在另一個具體實施例中，根據本發明之防污塗佈組合物包含具金屬銅含量低於2重量%之氧化亞銅及砒硫10-16銅的混合物。在此情況下，氧化亞銅較佳的存在份量是20-60重量%，並且砒硫10-18銅較佳的存在份量是1-15重量%。

如上述，本發明之防污塗佈組合物基本上是無生物殺滅鋅化合物，並且基本上無松香。若此要求不符合，不能獲得本發明的優越效果。在本發明之內容中，指出基本上無的意義是有問題的組份不存在使該塗佈組合物之性質被不利影響的份量。

對本申請書而言，此意為該塗佈組合物包含低於1重量%的松香，及低於1重量%的生物殺滅鋅化合物，更佳地，該塗佈組合物包含低於0.1重量%的松香，及低於0.1重量%的生物殺滅鋅化合物，該重量%是以塗佈組合物的總含量為基準計算。

在本申請書的骨幹當中，生物殺滅鋅化合物是一種被用於防污塗佈組合物的鋅化合物，提供在水中污染生物上的生物殺滅效果。含Zn的聚合物(A)不是在本發明之骨幹當中的生物殺滅Zn化合物。

為良好順序之故，要注意在本說明書之內容中，用字"無松香"意為無游離的松香，也就是沒有不鍵結於聚合物(A)或聚合物(B)的松香。無松香的存在導致防污塗佈組合

物之表現上的減低。

該塗佈組合物較佳地具有顏料體積濃度是例如：15至55%，以百分比表示，定義為產物中顏料、及/或增量劑、及/或其他固體顆粒之總體積對非揮發物質之總體積的比率。

除了對於水中生物、具有金屬銅含量低於2重量%之銅為基礎的生物殺滅劑之外，根據本發明之防污塗佈組合物視情況地包含具有對水中生物之生物殺滅性質的額外原料。

再者，防污塗佈組合物可包含一或多個非生物殺滅的顏料、及/或添加物，如：一或多個增稠劑或觸變試劑、一或多個濕潤劑、可塑劑、填充劑、液態載劑，如：有機溶劑、有機非溶劑或水等，都為此藝中習用的。

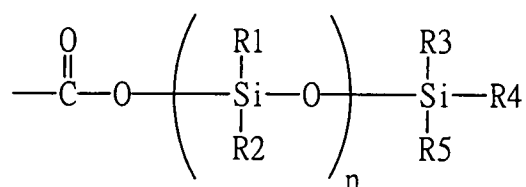
除了薄膜形成聚合物(A)之外，根據本發明之防污塗佈組合物視情況地包含另一個薄膜形成聚合物(B)。薄膜形成聚合物(B)存在的份量為80-0重量%，以薄膜形成組份之總量計算，是選自無 $-X[O-M-R]_n$ 終端基團的聚合物，但其在水中為有反應性的、稍微的水溶性、水敏感性、或不溶於水中。對聚合物(B)較佳可選自非水解、不溶於水的薄膜形成聚合物

作為無 $-X[O-M-R]_n$ 終端基團、但其在水中為有反應性之適當聚合物(B)的實例，可提出幾種樹脂。例如：適當聚合物的一個實例為酸官能性的薄膜形成聚合物，其酸基團被四級氨基團或四級磷基團所阻斷。此是例如被敘述於

WO 02/02698 中。

有水反應性的聚合物可另外為一種包含四級氨基團及/或四級磷基團鍵結(垂附)於聚合物骨幹的薄膜形成聚合物。這些四級氨基團及/或四級磷基團為中性的，或換言之，以反離子所阻斷或覆蓋。該反離子是由具有包含至少6個碳原子之脂族、芳香族、烷芳基烴基團的酸陰離子殘基所構成。此系統是例如被敘述於PCT/EP03/007693中。

適當有水反應性之聚合物的另一個實例是矽基酯共聚物，包含至少一個支鏈，擁有至少一個式(I)的終端基團：



其中n為0、或1至50的整數，並且R1、R2、R3、R4及R5各獨立選自由視情況經取代C₁₋₂₀-烷基、視情況經取代C₁₋₂₀-烷氧基、視情況經取代芳基及視情況經取代芳氧基所組成的族群。

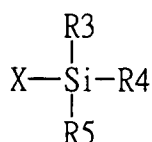
較佳地，在矽基酯共聚物中的至少一個R1-R5基團是甲基、異丙基、正-丁基、異丁基或苯基。更佳地，n為0並且R3、R4及R5為相同或不同的，並且代表異丙基、正-丁基或異丁基。

包含至少一個支鏈、擁有至少一個上述式(I)之終端基團的矽基酯共聚物，可以例如將一或多個乙烯基可聚合單體、與一或多個包含一或多個烯烴系雙鍵及一或多個上述終端基團(I)的單體共聚而獲得。



可與一或多個包含一或多個烯烴系雙鍵及一或多個上述終端基團(I)單體共聚之適當乙烯基可聚合單體的實例包括：(甲基)丙烯酸酯類，如：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-羥基己酯、甲基丙烯酸2-羥基乙酯及甲基丙烯酸甲氧基乙酯；順丁烯二酸酯類，如：順丁烯二酸二甲酯及順丁烯二酸二乙酯；反丁烯二酸酯類，如：反丁烯二酸二甲酯及反丁烯二酸二乙酯；苯乙烯、乙烯基甲苯、 α -甲基-苯乙烯、氯乙烯、醋酸乙烯酯、丁二烯、丙烯基醯胺、丙烯基腈、(甲基)丙烯酸、丙烯酸、甲基丙烯酸異冰片酯、順丁烯二酸及其混合物。較佳地，使用(甲基)丙烯酸甲酯或(甲基)丙烯酸乙酯與另一個乙烯基可聚合單體混合物。可能藉著使用疏水及親水(甲基)丙烯酸酯的混合物，而調整塗層的拋光速率。視情況地包括親水的共單體，如：(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯；或較高聚環氧乙烷衍生物，如：(甲基)丙烯酸乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸丙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸丁氧基乙酯、(甲基)丙烯酸聚乙二醇單烷基醚酯，如：甲基丙烯酸聚乙二醇($n=8$)單甲基醚酯；或N-乙烯基四氫吡咯酮。

適當單體的實例包含一或多個烯烴系雙鍵及一或多個上述終端基團(I)，其可與一或多個乙烯基可聚合單體共聚，包括含有一或多個終端基團(I)的單體，其中 $n=0$ ，並且其可以式(II)代表：



其中R3、R4及R5是如上述定義的，並且X是(甲基)丙烯酸基氧基基團、順丁烯二醯基氧基基團或反丁烯二醯基氧基基團。

單體(II)的製備可以例如根據EP 0 297 505中敘述的方法、或根據EP 1 273 589中敘述的方法進行，並且該參考在此引用。適當(甲基)丙烯酸衍生單體的實例包括：(甲基)丙烯酸三甲基矽基酯、(甲基)丙烯酸三乙基矽基酯、(甲基)丙烯酸三-正-丙基矽基酯、(甲基)丙烯酸三異丙基矽基酯、(甲基)丙烯酸三-正-丁基矽基酯、(甲基)丙烯酸三異丁基矽基酯、(甲基)丙烯酸三-第三-丁基矽基酯、(甲基)丙烯酸三-正-戊基矽基酯、(甲基)丙烯酸三-正-己基矽基酯、(甲基)丙烯酸三-正-辛基矽基酯、(甲基)丙烯酸三-正-癸基矽基酯、(甲基)丙烯酸三苯基矽基酯、(甲基)丙烯酸三-對-甲基苯基矽基酯、(甲基)丙烯酸三苳基矽基酯、(甲基)丙烯酸二甲基苯基矽基酯、(甲基)丙烯酸二甲基環己酯、(甲基)丙烯酸乙基二甲基矽基酯、(甲基)丙烯酸正-丁基二甲基矽基酯、(甲基)丙烯酸第三-丁基二甲基矽基酯、(甲基)丙烯酸二異丙基-正-丁基矽基酯、(甲基)丙烯酸正-辛基二-正-丁基矽基酯、(甲基)丙烯酸二異丙基硬脂基矽基酯、(甲基)丙烯酸二環己基苯基矽基酯、(甲基)丙烯酸丁基二苯基矽基酯及(甲基)丙烯酸月桂基二苯基矽基酯。較佳地使用(甲基)丙烯酸三異丙基矽基酯、(甲基)丙烯酸三-正-丁基矽基酯或(甲基)丙烯酸三異丁基矽基酯於製備矽基酯共聚物。

另外，其酸基團被阻斷之水反應性、酸官能性的薄膜形成聚合物，可為羧酸官能性聚合物。例如：其可為丙烯酸或甲基丙烯酸、與一或多個丙烯酸或甲基丙烯酸烷酯類的共聚物，其酸基團的至少一些已被轉化成式-COO-M-OH的基團，其中M是二價金屬，如：銅、鋅、鈣、鎂或鐵，如：GB 2,311,070敘述的。

其酸基團被阻斷之水反應性、酸官能性的薄膜形成聚合物的另一個實例為一個為胺鹽的聚合物。較佳地，其為包含至少一個具有8或25個碳原子之脂族烴基團的胺鹽，並且該酸官能性的薄膜形成聚合物被敘述於EP 0 529 693中，該酸官能性聚合物較佳為一種烯烴系不飽和羧酸、磺酸、酸硫酸酯、膦酸或酸膦酸酯，與至少一個烯烴系不飽和共單體、例如：丙烯酸或甲基丙烯酸之不飽和羧酸、例如：2-丙烯醯胺基-2-甲基丙烷磺酸(AMPS)之不飽和磺酸的加成共聚物，並且該薄膜形成聚合物較佳為包含有機環狀酯之單元的胺磺酸鹽共聚物，如：WO99/37723敘述的。

做為在水中稍微溶解或水敏感性之適當聚合物(B)的實例，可提出下列的化合物：聚乙烷基甲基醚、聚乙烷基乙基醚、醇酸樹脂、改質之醇酸樹脂、聚胺甲酸酯類、飽和聚酯樹脂及聚-N-乙烷基四氫吡咯酮類。

做為在水中不溶解之適當聚合物(B)的實例，可提出下列的化合物：改質之醇酸樹脂、環氧樹脂、環氧基酯類、環氧基胺甲酸酯類、聚胺甲酸酯類、亞麻籽油、蓖麻油黃

豆油、及此油類的衍生物。

適當不溶於水之聚合物的其他實例為：乙烯基醚聚合物，例如：聚(乙烯基烷基醚)，如：聚乙烯基異丁基醚、或乙烯基烷基醚與醋酸乙烯酯或氯乙烯的共聚物；為均聚物之丙烯酸酯聚合物、或一或多個丙烯酸或甲基丙烯酸烷基酯類的共聚物，其在烷基基團中較佳包含1至6個碳原子，並且可包含如：丙烯基腈或苯乙烯的共單體；及醋酸乙烯酯聚合物，如：聚醋酸乙烯酯或醋酸乙烯酯氯乙烯共聚物。

另外，非水溶性聚合物或樹脂可為多胺，特別是具有可塑效應的聚醯胺，如：脂肪酸二聚物的聚醯胺、或以商標"Santiciser"販賣的聚醯胺。

若除了薄膜形成聚合物(A)之外，該塗佈組合物包含一或多個聚合物(B)，這些其他聚合物可在塗佈組合物中形成高至80重量百分比的樹脂總量。

較佳地，該組合物包含20重量%之聚合物(B)，以在塗佈組合物中之總樹脂來計算，獲得高品質的自身拋光塗層。

存在於根據本發明之塗佈組合物中的薄膜形成組份總量，通常是至少3重量%，較佳為至少6重量%，更佳為至少10重量%。其通常最多為60重量%，較佳為最多50重量%，更佳為最多45重量%。

塗佈組合物可包含習用於此藝的其他組份。可用於本發明做為適當可塑劑的實例，下列物質可為示範：氯化石蠟、芳香族磷酸酯類，如：磷酸三異丁基苯酯；及鄰苯二

酸酯類，如：鄰苯二酸二辛酯。這些物質可各別或組合使用。

形成薄膜形成黏合劑之聚合物及其他可溶性組份，可以一般溶劑混合，其形成至少部份的塗佈組合物溶劑，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：丁氧基乙醇或甲氧基丙醇；酯類，如：醋酸丁酯或醋酸異戊酯；醚-酯類，如：醋酸乙氧基乙酯或醋酸甲氧基丙酯；酮類，如：甲基異丁基酮或甲基異戊基酮；脂族烴，如：石油溶劑油、或兩或多個這些溶劑的混合物。另外，塗佈組合物為水為基礎的。

根據本發明之防污塗佈組合物另外可包含具有水中溶解度百萬分之0.5至10份數的略微可溶顏料，其對水中生物不是生物殺滅性的。此類顏料的實例包括氧化鋅、硫酸鋇、硫酸鈣及白雲石。可使用略微可溶之生物殺滅或非生物殺滅性顏料的混合物，例如：可將為高效率生物殺滅性顏料的氧化亞銅、硫基氰酸亞銅、或砒硫銅，視情況地與如：氧化鋅之非生物殺滅可溶性顏料混合。

除了銅為基礎、對水中生物的生物殺滅劑具有低金屬銅含量之外，該防污塗佈組合物可包含一或多個不含金屬之對水中生物的生物殺滅劑，但它是或不是顏料。此類化合物的實例為二硫化四甲基秋蘭姆、雙(硫基氰酸亞甲基酯、蓋普丹(captan)、吡啶基三苯基硼、經取代之異噻唑酮，如：4,5-二氯基-2-正-辛基-4-異噻唑啉-3-酮、2-甲基硫基-4-第三丁胺基-6-環丙基胺基-s-三嗪、N-3,4-二氯基

苯基-N',N'-二甲基-尿素("Diuron")、2-(硫基-氰基甲硫基)苯并噻唑、2,4,5,6-四氯基-異鄰苯二腈、益發靈(dichlorofluanid)、2-(對-氯苯基)-3-氰基-4-溴基-5-三氟甲苯吡唑、3-丁基-5-(二溴基甲叉基)-2(5H)-呋喃酮(furanone)、3-(苯并(b)噻吩-2-基)-5,6-二氫-1,4,2-噁噻嗪-4-氧化物、L-薄荷腦、5-甲基-2-(異丙基)-環己醇、異丙隆(isoproturon)、thiabenzadole、十二烷基胍單氫氰酸鹽、綠麥隆(chlorotoluron)、cic-4-[3-(對-(第三-丁基苯基)-2-甲基丙基)-2,6-二甲基嗎啉、伏草隆(fluometuron)、福爾培(folpet)、撲草淨(prometryn)、chlorofenapyr、氯甲基正-辛基二硫化物及2,3,5,6-四氯基-4-(甲基-磺基)吡啶。視情況地，防污組合物包含一或多個酸官能性的生物殺滅劑，例如：9E-4-(6,10-二甲基辛-9,11-二烯基)呋喃-2-羧酸及對-(硫基-氧基)肉桂酸(zosteric酸)、或四級銨化合物，如：鯨臘基吡啶基氯。

許多這些不含金屬的生物殺滅劑為固體，並且都為略微水溶性的，且可幫助塗佈組合物的"自身拋光"作用。

該塗佈組合物可另外包含顏料，其不與水反應，並且可為高度非水溶性的(溶解度低於0.5百萬分之0.5重量份數)，如：二氧化鈦、氧化鐵；或有機顏料，如：酞青花或偶氮顏料。此類高度不溶性顏料較佳地在低於60重量%之塗佈組合物的顏料組份下使用，最佳為低於40%。該塗佈組合物可另外包含習用的增稠劑，特別是觸變劑，如：氧化矽、皂土、或聚醯胺蠟及/或穩定劑，例如：沸石

類；或脂族或芳香胺類，如：多氫松香基胺。

本發明之塗佈組合物一般塗佈為頂部塗層。如此，其可在一般塗佈流程中對新建容器塗佈。然而，也可能使用之做為維護及修復現有容器的頂部塗層，並且其也可塗佈在包含生物殺滅性鋅及/或松香物質之塗層上，做為頂部塗層。

在本申請書之骨幹之內，海水水生環境是具有約35實際鹽度單位(psu，一種以導電度測量為基礎的單位)鹽度的水生環境，高鹽度水生環境是一種具有鹽度約15及35 psu之間的水生環境，低鹽度水生環境是一種具有鹽度低於15 psu的水生環境，並且淡水水生環境是一種包含低於約1000毫克/升總溶解固體的水生環境。低鹽度水生環境的實例是海口、及有淡水進入且與海水有限交換的半封閉海洋環境，如：波羅的海。淡水水生環境的實例為河流、湖泊及其他表面水。

【實施方式】

實例

組合物A至G的製造

下列物質以所述之重量份數、在高速分散器中混合，以製備防污塗佈組合物：

組份	塗佈組合物						
	A	B	C	D	E	F	G
薄膜形成樹脂X	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	12.2
可塑劑	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.2
觸變劑	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.4
銅為基礎的生物殺滅	0.0	40.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0



劑A							
銅為基礎的生物殺滅劑B	40.7	0.0	40.7	40.7	40.7	40.7	50.0
銅為基礎的生物殺滅劑C	4.5	4.5	3.4	2.2	1.1	0.0	0.0
鋅為基礎的生物殺滅劑A	0.0	0.0	1.1	2.2	3.3	4.4	0.0
上色顏料	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	3
溶劑	34.3	34.3	34.3	34.3	34.3	34.3	31.2

薄膜形成樹脂 X 是丙烯酸共聚物，基本上是根據 EP0779304-A1 的生產實例 1，其中丙烯酸單元是以鍵結於羧酸殘基的銅所阻斷。

銅為基礎的生物殺滅劑 A 是具有金屬銅含量 2.7 重量%的氧化亞銅顏料；銅為基礎的生物殺滅劑 B 是具有金屬銅含量 0.6 重量%的氧化亞銅顏料；銅為基礎的生物殺滅劑 C 是幾乎無金屬銅的砒硫銅顏料。鋅為基礎的生物殺滅劑 A 是砒硫鋅顏料。溶劑是二甲苯、丁醇、甲基異丁基酮及丁氧基丙醇的混合物，並且薄膜形成樹脂 A 是在與其他塗佈組合物組份混合之前、在溶劑中製備。

上述當中，塗佈組合物 A 是根據本發明，而塗佈組合物 B 至 G 是比較用。

實例 1-在銅生物殺滅劑中金屬銅含量的影響

各別的 250 毫升容器以塗佈組合物 A 及塗佈組合物 B 填滿，該容器被密封，並且置於 45°C 的儲存烘箱中，並且塗佈組合物的穩定性被定期地監測。在 1 個月之後，塗佈組合物 B 顯示嚴重的沉積，並且顏料凝集，且該塗佈組合物不再適於塗佈。對照下，在 6 個月之後，塗佈組合物 A 只顯

示顏料的輕微沉積。沉積之顏料以抹刀攪拌被容易地再分散，並且該塗佈組合物仍適於塗佈。

此結果說明：以銅為基礎之生物殺滅劑的總重為基準，具有金屬銅含量低於2重量%的防污塗佈組合物，具有增進的儲存穩定性。

實例2-在生物殺滅鋅化合物對淡水表現的影響

(a)淡水軟化

測試塗層使用棒狀塗覆器，以塗澆塗佈組合物A、C、D、E及F到各別脫油玻璃板上(約15公分×10公分)。塗層薄膜在測試前、於周圍條件下乾燥。塗層的硬度接著以ISO 1522敘述之科尼克(König)擺桿阻尼方法測定。硬度以擺桿擺動從6°至3°擺幅的數目定量。

然後塗層被浸泡於23℃的淡水21天，並且在從水中移除之後立刻再測量硬度，並且在塗層乾燥之前測出水的吸收，以乾燥薄膜原始重量的百分比表示。

結果顯示於下表中：

(b)水份吸收

測試塗層使用立方塗覆器，以塗澆塗佈組合物A、C、D、E及F到各別預先稱重之脫油玻璃片上(約2公分×5公分)。塗層薄膜於周圍條件下乾燥，並且經乾燥之塗佈片被稱重，以測定經塗佈之塗佈組合物的重量。然後經塗佈片被浸泡於23℃的淡水中7天。然後該片狀物在從水中移除之後立刻再稱重，並且在塗層乾燥之前測出水的吸收，以乾燥薄膜原始重量的百分比表示。

結果顯示於下表中：

	塗佈組合物				
	A	C	D	E	F
在淡水浸泡之前的科尼克擺錘硬度(擺動數目)	12	12	11	11	11
在淡水浸泡之後的科尼克擺錘硬度(擺動數目)	15	15	10	9	8
水份吸收(重量%)	10.4	26.8	45.0	49.7	46.1

這些結果顯示：當浸泡於淡水環境中時，鋅為基礎之生物殺滅劑的存在，對塗佈組合物的薄膜性質上具有有害的影響，並且導致過量的水吸收及塗層的過度軟化。

實例3-砒硫銅存在的影響

做為防污表現的測試，塗佈組合物A及塗佈組合物G被塗佈到膠合板上，其以商業的抗腐蝕底漆預先塗佈組合物，並且該板被浸泡於英國丹文紐頓費羅之耶河(River Yealm at Newton Ferrers, Devon, England)、英國艾塞克斯伯翰考區的考區河(River Crouch at Burnham-on-Crouch, Essex, England)；新加坡樟宜的州合海峽(Johor Strait at Changi, Singapore)的天然水中。塗佈組合物薄膜被週期性地評估污染生物的沉積，並且評等1至100的級別，其中0指出嚴重沉積，及軟和硬體動物、藻類的生長、及黏泥覆蓋整個塗佈組合物薄膜，並且100指出塗佈組合物薄膜無污染。結果顯示於下表中。

	塗佈組合物A			塗佈組合物G		
	新加坡	英國丹文	英國艾塞克斯	新加坡	英國丹文	英國艾塞克斯
1個月的防污表現	100	100	100	100	100	100
3個月的防污表現	68	80	68	48	52	64
10個月的防污表現	68	92	68	20	4	20
14個月的防污表現	40	52	40	20	4	20

這些結果顯示：當砒硫銅包括於調配物中時，根據本發明之塗佈組合物顯示優越的防污表現。

實例4-生物殺滅鋅化合物對鹽水表現的影響

測試塗層使用棒狀塗覆器，以塗澆塗佈組合物A及F到各別脫油玻璃板上(約15公分×10公分)。塗層薄膜在測試前、於周圍條件下乾燥。塗層的硬度接著以ISO 1522敘述之科尼克擺桿阻尼方法測定。硬度以擺桿擺動從6°至3°擺幅的數目定量。

然後塗層被浸泡於23℃的海水14天，並且在從水中移除之後及在塗層乾燥之前立刻再測量硬度。

結果顯示於下表中。

	塗佈組合物	
	B	F
在海水浸泡之前的科尼克擺錘硬度(擺動數目)	12	11
在海水浸泡之後的科尼克擺錘硬度(擺動數目)	13	12

這些結果顯示：與浸泡在淡水環境中的結果對照，當浸泡在海水環境中時，鋅為基礎之生物殺滅劑的存在，對塗佈組合物的薄膜性質上不具有有害的影響，並且不導致塗層的過度軟化。

實例5-本發明之另外具體實施例

下列物質以所述之重量份數、在高速分散器中混合，以製備防污塗佈組合物：

組份	塗佈組合物		
	H	I	J
薄膜形成樹脂X	0.0	17.6	0.0
薄膜形成樹脂Y	14.8	0.0	14.5
可塑劑	3.6	4.6	3.6
觸變劑	0.5	0.6	0.5

銅為基礎的生物殺滅劑A	0.0	0.0	0.0
銅為基礎的生物殺滅劑B	0.0	0.0	0.0
銅為基礎的生物殺滅劑C	4.6	9.4	4.5
銅為基礎的生物殺滅劑D	0.0	0.0	40.8
銅為基礎的生物殺滅劑E	0.0	19.8	0.0
鋅為基礎的生物殺滅劑A	0.0	0.0	0.0
氧化鋅	39.3	0.0	0.0
上色顏料	6.3	7.9	6.2
溶劑	30.9	40.1	36.1

薄膜形成樹脂Y是丙烯酸共聚物，基本上是與薄膜形成樹脂X相當的，其中丙烯酸單元是以鍵結於羧酸殘基的鋅所阻斷。

銅為基礎的生物殺滅劑D是具有金屬銅含量0.001重量%的氧化亞銅顏料。銅為基礎的生物殺滅劑D是幾乎無金屬銅的硫基氰酸銅顏料。

水份吸收

水份吸收測量對塗佈組合物H、I及J進行，如實例2(b)敘述的。

	H	I	J
水份吸收(重量%)	0.1	4.9	16.0

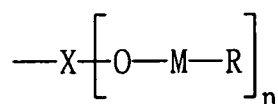
這些結果進一步說明：本發明之塗佈組合物的用途。

102年2月3日修正本

十、申請專利範圍：

1. 一種防污塗佈組合物，包含

- 以薄膜形成組份之總量計算，20-100重量%的薄膜形成聚合物(A)，該聚合物(A)具有自25至350毫克KOH/克之酸值，且具有丙烯系骨幹，其擁有至少一個下式的終端基團：



其中X代表 $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C- \end{array}$ ， $\begin{array}{c} S \\ || \\ -C- \end{array}$ ， $\begin{array}{c} O \\ || \\ -P- \end{array}$ 或 $\begin{array}{c} O \\ || \\ -P- \end{array}$ ；

M是Cu、Zn或Te；

n是1至2的整數；

R代表有機單鹼性羧酸的殘基，其具有大於115°C之沸點，及在50及950毫克KOH/克之間之酸值；；及

- 一種用於水中生物以銅為基礎的生物殺滅劑，該生物殺滅劑包含一或多種氧化亞銅、硫基氰酸亞銅、硫酸亞銅及砒硫銅；

其中該防污塗佈組合物不包含1重量%或以上之生物殺滅鋅化合物及1重量%或以上之松香，並且該以銅為基礎的生物殺滅劑不具有2重量%或以上之金屬銅含量，以銅為基礎之生物殺滅劑的總重為基準。

2. 根據請求項1之防污塗佈組合物，其中該薄膜形成聚

物(A)為丙烯系聚合物，其中X代表 $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C- \end{array}$ ，且M是銅。

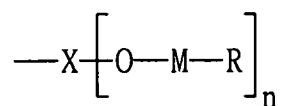
3. 根據請求項1之防污塗佈組合物，其中該用於水中生物

以銅為基礎的生物殺滅劑包含不具有2重量%或以上之金屬銅含量的氧化亞銅，以氧化亞銅的總重為基準。

4. 根據請求項3之防污塗佈組合物，其中該氧化亞銅不具有1重量%或以上之金屬銅含量，以氧化亞銅的總重為基準。
5. 根據請求項1之防污塗佈組合物，其中該用於水中生物以銅為基礎的生物殺滅劑包含砒硫銅。
6. 根據請求項5之防污塗佈組合物，其中該用於水中生物以銅為基礎的生物殺滅劑包含不具有2重量%或以上之金屬銅含量之氧化亞銅的組合，以氧化亞銅及砒硫銅的總重為基準。
7. 根據請求項1之防污塗佈組合物，其中該薄膜形成聚合物(A)為丙烯系聚合物，其中X代表 $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{—}$ ，M是銅，並且R是有機單鹼性羧酸的殘基，其具有沸點大於115℃，並且酸值在50及950毫克KOH/克之間，其中該用於水中生物以銅為基礎的生物殺滅劑包含不具有2重量%或以上之金屬銅含量之氧化亞銅的組合，以氧化亞銅及砒硫銅的總重為基準。
8. 一種用來保護欲浸泡於汙染水中環境之人造結構的方法，該方法包含將根據請求項1之防污塗佈組合物塗佈於該結構上。
9. 一種浸泡於汙染水中環境之人造結構，其以根據請求項1之防污塗佈組合物塗佈。

10. 根據請求項9之人造結構，其被浸泡於具有低於15實際鹽度單位之鹽度的低鹽度水中環境。
11. 根據請求項9之人造結構，其中該結構在其壽命的一部份被浸泡於具有低於15實際鹽度單位之鹽度之低鹽度水中環境，並且在其壽命的一部份被浸泡於為鹽水的水中環境。
12. 根據請求項1之防污塗佈組合物，其中該以銅為基礎的生物殺滅劑不具有1重量%或以上之金屬銅含量，以銅為基礎之生物殺滅劑的總重為基準。
13. 根據請求項1之防污塗佈組合物，其中該以銅為基礎的生物殺滅劑不具有0.8重量%或以上之金屬銅含量，以銅為基礎之生物殺滅劑的總重為基準。
14. 一種防污塗佈組合物，包含

- 以薄膜形成組份之總量計算，20-100重量%的薄膜形成聚合物(A)，該聚合物(A)具有自25至350毫克KOH/克之酸值，且具有丙烯系骨幹，其擁有至少一個下式的終端基團：



其中X代表 $\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C---}$ ， $\text{---}\overset{\text{S}}{\parallel}\text{C---}$ ， $\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{P---}$ 或 $\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{P}<$ ；

M是Cu、Zn或Te；

n是1至2的整數；

R代表有機殘基 OC(=O)R' ，其中該殘基為有機單鹼性羧酸的殘基，其具有大於115°C之沸點，及在50及950毫

克KOH/克之間之酸值；及

- 一種用於水中生物以銅為基礎的生物殺滅劑，

其中該防污塗佈組合物不包含1重量%或以上之生物殺滅鋅化合物及1重量%或以上之松香，且該以銅為基礎的生物殺滅劑不具有2重量%或以上之金屬銅含量，以銅為基礎之生物殺滅劑的總重為基準，該生物殺滅劑包含不具有2重量%或以上之金屬銅含量之氧化亞銅，以氧化亞銅的總重為基準。

15. 根據請求項1之防污塗佈組合物，其包含最高80重量%之聚合物(B)，以薄膜形成組份之總量計算，其中該聚合物(B)係選自無-X[O-M-R]_n終端基團之聚合物，但若是稍微的水溶性、水敏感性、或不溶於水中，且其中進一步為：

當該聚合物(B)為稍微的水溶性或水敏感性時，該聚合物(B)為選自由下列所組成之群：聚乙烯基甲基醚、聚乙烯基乙基醚、醇酸樹脂、改質之醇酸樹脂、聚胺甲酸酯類、飽和聚酯樹脂及聚-N-乙基四氫吡咯酮類；且

當該聚合物(B)為不溶於水中時，其為選自由下列所組成之群：改質之醇酸樹脂、環氧聚合物、環氧基酯類、環氧基胺甲酸酯類、聚胺甲酸酯類、亞麻籽油、蓖麻油、黃豆油、及此油類的衍生物、乙基醚聚合物、及多胺。

16. 根據請求項14之防污塗佈組合物，其包含最高80重量%之聚合物(B)，以薄膜形成組份之總量計算，其中該聚合

物(B)係選自無 $-X[O-M-R]_n$ 終端基團之聚合物，但若是稍微的水溶性、水敏感性、或不溶於水中，且其中進一步為：

當該聚合物(B)為稍微的水溶性或水敏感性時，該聚合物(B)為選自由下列所組成之群：聚乙烯基甲基醚、聚乙烯基乙基醚、醇酸樹脂、改質之醇酸樹脂、聚胺甲酸酯類、飽和聚酯樹脂及聚-N-乙烯基四氫吡咯酮類；且

當該聚合物(B)為不溶於水中時，其為選自由下列所組成之群：改質之醇酸樹脂、環氧聚合物、環氧基酯類、環氧基胺甲酸酯類、聚胺甲酸酯類、亞麻籽油、蓖麻油、黃豆油、及此油類的衍生物、乙烯基醚聚合物、及多胺。