



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0028400

(51)⁷ C08F 220/18; C09D 5/16

(13) B

(21) 1-2016-05009

(22) 10/07/2015

(86) PCT/EP2015/065887 10/07/2015

(87) WO 2016/008824 A1 21/01/2016

(30) 14177067.7 15/07/2014 EP

(45) 25/05/2021 398

(43) 25/07/2017 352A

(73) Akzo Nobel Coatings International B.V. (NL)

Velperweg 76, NL-6824 BM Arnhem, the Netherlands

(72) RAMSDEN, Richard Mark (GB); PRICE, Clayton (GB); FOX, John (GB).

(74) Công ty TNHH Tư vấn sở hữu trí tuệ Việt (VIET IP CO.,LTD.)

(54) CHẾ PHẨM PHỦ CHỐNG HÀ VÀ PHƯƠNG PHÁP TẠO CHO NỀN TÍNH
NĂNG CHỐNG HÀ TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC

(57) Sáng chế đề xuất chế phẩm phủ chống hà bao gồm thành phần có các tính chất diệt sinh vật biển, và ít nhất hai copolyme khác nhau có chứa nhóm muối. Chế phẩm phủ chống hà có tính chất chống hà tốt. Sáng chế còn liên quan đến phương pháp tạo cho nền tính năng chống hà trong môi trường nước, và mô tả việc sử dụng chế phẩm phủ chống hà để bảo vệ các kết cấu nhân tạo ngập trong nước.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế liên quan đến sơn chống hà, đặc biệt dùng cho các ứng dụng hàng hải.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Các kết cấu nhân tạo như thân tàu thuyền, phao, giàn khoan, giàn sản xuất dầu, và đường ống, chìm trong nước và rất dễ bị bám bởi các sinh vật nước như tảo lục và tảo nâu, hà, trai, và các loài tương tự. Các kết cấu như vậy thường được chế tạo từ kim loại, nhưng cũng có thể bao gồm các vật liệu kết cấu khác như bê tông. Hiện tượng hà bám gây phiền toái đối với thân tàu thuyền, vì nó làm tăng trở lực ma sát trong quá trình di chuyển trong nước, hệ quả là tốc độ giảm và chi phí nhiên liệu tăng. Đó là điều phiền toái đối với các cấu trúc tĩnh như chân giàn khoan và giàn sản xuất dầu, trước hết vì trở lực của các lớp hà dày đối với sóng và dòng chảy có thể gây ra những ứng suất không thể dự đoán được và có thể nguy hiểm trong cấu trúc, và, thứ hai, vì hà bám khiến rất khó kiểm tra các khuyết tật như nứt do ứng suất và ăn mòn. Đó là điều phiền toái ở các đường ống như đầu vào và đầu ra của nước làm mát, vì diện tích mặt cắt hiệu dụng giảm do hà bám, với hậu quả là lưu lượng giảm.

Việc sử dụng sơn chống hà là đã biết, ví dụ với chức năng là lớp phủ ngoài của thân tàu, để hạn chế quá trình bám và phát triển của các sinh vật biển như hàu và tảo, nói chung bằng cách phóng thích chất diệt sinh vật dùng cho sinh vật biển.

Theo truyền thống, sơn chống hà bao gồm chất tạo màng tương đối trơ và bột màu diệt sinh vật thấm rỉ ra từ sơn. Trong các chất tạo màng đã và đang được sử dụng có nhựa vinyl và nhựa thông. Nhựa vinyl không tan trong nước biển và sơn từ nhựa vinyl có hàm lượng bột màu cao để có sự tiếp xúc giữa các hạt bột màu để bảo đảm quá trình thấm rỉ. Nhựa thông là nhựa dòn, cứng tan rất ít trong nước biển. Sơn chống hà từ nhựa thông đã được gọi là sơn nền hòa tan hoặc ăn mòn. Bột màu diệt sinh vật thấm rỉ rất chậm từ nền chất tạo màng nhựa thông khi sử dụng, để lại nền xương nhựa thông biến thành bị rửa sạch ra khỏi bề mặt thân tàu để xảy ra quá trình thấm rỉ của bột màu diệt sinh vật từ sâu bên trong màng sơn.

Nhiều loại sơn chống hà thành công trong những năm gần đây là sơn “copolyme tự đánh bóng” với nền là chất tạo màng polyme và liên kết hóa học với chất tạo màng là các bán phần thiếc ba hữu cơ (tri-organotin) diệt khuẩn bị thủy phân từ từ bởi nước biển. Trong các hệ tạo màng như vậy, các nhóm phụ của đơn vị polyme mạch thẳng bị cắt rời trong bước thứ nhất bởi phản ứng với nước biển, kết quả là khung polyme còn lại trở thành tan trong nước hoặc phân tán trong nước. Trong bước thứ hai, khung tan trong nước hoặc phân tán trong nước tại bề mặt của lớp sơn trên tàu bị rửa sạch hoặc ăn mòn. Các hệ sơn như vậy được mô tả, ví dụ như trong GB 1457590 A. Vì việc sử dụng thiếc ba hữu cơ đã bị luật pháp hạn chế và bị cấm trên toàn thế giới, có nhu cầu đối với các chất chống hà thay thế có thể dùng được trong các chế phẩm chống hà.

Sơn copolyme tự đánh bóng, phóng thích các bán phần không diệt sinh vật, được mô tả trong EP 69559A, EP 204456 A, EP 529693 A, EP 779304 A, WO 91/14743 A, WO 91/09915 A, GB 231070 A, và JP 9286933 A.

Người ta đã biết các loại sơn tự đánh bóng với mục đích sử dụng cuối cùng là chống hà chứa các polymers có nhóm muối phi kim loại là nhóm phụ gắn vào mạch chính của polyme.

GB 2273934 A mô tả chất tạo màng polyme có thể thủy phân bao gồm các nhóm amoni bậc bốn liên kết với mạch chính polyme. Chất tạo màng polyme như vậy được điều chế bằng cách đồng trùng hợp các monome bậc bốn chặn bởi halogenua trong đó một trong các nhóm R có nhóm chức (met)acrylamit. Các chất tạo màng polyme này tan một phần trong nước biển do các nhóm amoni bậc bốn được chặn bởi halogenua.

WO 02/02698 A mô tả sơn chống hà bị hòa tan từ từ trong nước biển. Sơn bao gồm chất tạo màng và thành phần có tính chất diệt sinh vật biển. Chất tạo màng bao gồm vật liệu nhựa thông và nhựa tạo màng phụ. Nhựa tạo màng phủ gồm polyme không thủy phân, không tan trong nước và polyme tạo màng có nhóm chức axit mà nhóm axit bị chặn bởi các nhóm amoni bậc bốn hoặc các nhóm phosphoni bậc bốn. Trong bước thứ nhất, các nhóm chặn bị thủy phân, phân ly hoặc trao đổi với các dạng nước biển, kết quả là bộ khung polyme còn lại trở nên có thể tan hoặc phân tán trong

nước biển. Trong bước thứ hai, bộ khung có thể tan hoặc phân tán tại bề mặt của lớp sơn trên tàu bị rửa sạch hoặc ăn mòn.

WO 2004/018533 mô tả chế phẩm phủ chống hà bao gồm thành phần có các tính chất diệt sinh vật biển và polyme bao gồm các nhóm amoni bậc bốn và/hoặc các nhóm phosphoni bậc bốn liên kết với mạch chính của polyme, các nhóm amoni bậc bốn và/hoặc các nhóm phosphoni bậc bốn đó được trung hòa bởi các đối ion, trong đó các đối ion gồm phần dư anion của axit có nhóm hydrocacbon béo, thơm, hoặc alkaryl bao gồm ít nhất 6 nguyên tử cacbon.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Có nhu cầu đối với sơn chống hà khác có độ tính thấp và khả năng chống hà tốt hơn.

Sáng chế nhằm thỏa mãn nhu cầu đó.

Điều đáng ngạc nhiên là chế phẩm phủ chống hà theo sáng chế bao gồm ít nhất hai copolyme có các nhóm muối phi kim loại có khả năng chống hà hơn hẳn so với các loại sơn chống hà đã biết.

Cụ thể hơn, chế phẩm phủ chống hà theo sáng chế bao gồm:

- (a) thành phần có các tính chất diệt sinh vật biển,
- (b) copolyme thứ nhất bao gồm nhóm phụ gắn vào mạch chính polyme, các mạch nhánh A1, các mạch nhánh B1 và tùy chọn là các mạch nhánh C1, và
- (c) copolyme thứ hai bao gồm nhóm phụ gắn vào mạch chính polyme, các mạch nhánh A2, các mạch nhánh C2, và tùy chọn là các mạch nhánh B2,

trong đó:

các mạch nhánh A1 và A2 có thể giống hoặc khác nhau và bao gồm nhóm muối phi kim loại;

các mạch nhánh B1 và B2 có thể giống hoặc khác nhau và có cấu trúc $-(Y)_n-R^3$;

các mạch nhánh C1 và C2 có thể giống hoặc khác nhau và có cấu trúc $-(Y)_n-R^4$;

Y là $-C(O)-O-$, $-C(O)-N(R^6)-$, hoặc $-O-$;

n bằng 0 hoặc 1;

R^6 là H, nhóm hydrocacbon hóa trị một, hoặc liên kết với R^3 hoặc R^4 ;

R^3 là nhóm hydrocacbon, tùy ý được thế với một hoặc nhiều các nguyên tử khác loại được chọn từ O, N, S, hoặc nhóm halogen, trong đó tổng số nguyên tử cacbon trong R^3 và R^6 trong từng mạch nhánh B1 và B2 là 5 hoặc nhiều hơn; và

R^4 là nhóm hydrocacbon, tùy ý được thế với một hoặc nhiều các nguyên tử khác loại được chọn từ O, N, S, hoặc nhóm halogen trong đó tổng số nguyên tử cacbon trong R^4 và R^6 trong từng mạch nhánh C1 và C2 thay đổi trong phạm vi từ 1 đến 4;

và trong đó

$$\begin{aligned} & \text{tỉ số mol} \frac{\text{Số mạch phụ B1}}{\text{số mạch phụ B1} + \text{số mạch phụ C1}} \quad \text{trong copolyme thứ nhất} \\ & > \text{tỉ số mol} \frac{\text{Số mạch phụ B2}}{\text{số mạch phụ B2} + \text{số mạch phụ C2}} \quad \text{trong copolyme thứ hai.} \end{aligned}$$

Mô tả chi tiết sáng chế

Nhóm hydrocacbon R^3 có thể là, ví dụ như, nhóm alkyl mạch thẳng, mạch nhánh hoặc aryl, tùy ý được thế với một hoặc nhiều các nguyên tử khác loại được chọn từ O, N, S, hoặc nhóm halogen, trong đó tổng số nguyên tử cacbon trong R^3 và R^6 trong từng mạch nhánh B1 và B2 là 5 hoặc nhiều hơn hoặc more.

Nhóm hydrocacbon R^4 có thể là, ví dụ, nhóm alkyl mạch thẳng, nhánh hoặc vòng, tùy ý được thế với một hoặc nhiều các nguyên tử khác loại được chọn từ O, N, S, hoặc nhóm halogen trong đó tổng số nguyên tử cacbon trong R^4 và R^6 trong từng mạch nhánh C1 và C2 thay đổi trong phạm vi từ 1 đến 4.

Ưu tiên hơn là, R^3 là nhóm alkyl mạch thẳng, nhánh hoặc vòng hoặc aryl, tùy ý được thế với một hoặc nhiều các nguyên tử khác loại được chọn từ O, N, S, hoặc nhóm halogen, trong đó tổng số nguyên tử cacbon trong R^3 và R^6 trong từng mạch nhánh B1 và B2 thay đổi trong phạm vi từ 5 và 40, tốt hơn là giữa 5 và 25.

R^3 và R^6 trong các mạch nhánh B1 và B2 phải được chọn sao cho tổng số nguyên tử cacbon trong R^3 và R^6 là 5 hoặc nhiều hơn. Ưu tiên hơn là tổng số nguyên tử cacbon trong R^3 và R^6 là giữa 5 và 40, ưu tiên nhất là giữa 5 và 25.

Ví dụ về R^3 gồm metyl, etyl, propyl, n-propyl, i-propyl, t-butyl, n-butyl, iso-butyl, sec-butyl, neo-pentyl, neo-pentyl, hexyl, cyclohexyl, heptyl, octyl iso-decyl

acrylat, iso-decyl, n-decyl, 2-ethylhexyl acrylat, stearyl, isobornyl, t-Amyl, N-(n-octadecyl), n-dodecyl, hexadecyl, tert-butylcyclohexyl, trimethylcyclohexyl, dimethylcyclohexyl, benzhydryl, benzyl, clophenyl, clophenyl, 2-naptyl, 2-phenoxyetyl, phenyl, 2-phenyletyl, clophenyl, tert-octyl và butoxyetyl.

R^6 có thể là, ví dụ H, nhóm alkyl hóa trị một như metyl, etyl, propyl, n-propyl, i-propyl hoặc nhóm hexyl, heptyl, octyl, nhóm aryl như nhóm phenyl, hoặc liên kết với R^3 . R^6 thích hợp trong các mạch nhánh B1 và B2 là H, nhóm alkyl C_1 - C_6 hoặc phenyl.

Ưu tiên hơn là, R^4 là nhóm alkyl mạch thẳng, nhánh hoặc vòng, tùy ý được thế với một hoặc nhiều các nguyên tử khác loại được chọn từ O, N, S, hoặc nhóm halogen, trong đó tổng số nguyên tử cacbon trong R^4 và R^6 trong từng mạch nhánh C1 và C2 thay đổi trong phạm vi từ 1 đến 4.

R^4 và R^6 trong các mạch nhánh C1 hoặc trong các mạch nhánh C2 phải được chọn sao cho tổng số nguyên tử cacbon trong R^4 và R^6 thay đổi trong phạm vi từ 1 đến 4.

Ví dụ về R^4 gồm các nhóm metyl, etyl, propyl, n-propyl, i-propyl, t-butyl, n-butyl, iso-butyl, sec-butyl. Các nhóm này có thể được thế với một hoặc nhiều các nguyên tử khác loại được chọn từ O, N, S, hoặc nhóm halogen. Do đó ví dụ khác về R^4 gồm các nhóm metoxymetyl, etoxymetyl, propoxymetyl, metoxyetyl, etoxyetyl, metoxypropyl, metylol, etylol, propylol và butylol hóa trị một.

R^6 có thể là, ví dụ H, các nhóm metyl, etyl, propyl, n-propyl, i-propyl hóa trị một hoặc liên kết với R^4 .

Nếu R^6 là liên kết với R^4 , thì R^6 và R^4 cùng nhau tạo thành nhóm alkyl mạch vòng chứa nitơ. Nhóm mạch vòng có thể tùy ý được thế với một hoặc nhiều các nguyên tử khác loại được chọn từ O, N, S, hoặc nhóm halogen. Ví dụ, nếu R^4 là $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$ và R^6 là liên kết, thì kết quả là nhóm morpholin tại đầu cuối của mạch phụ. Nếu R^4 là $-CH_2-CH_2-N-CH_2-CH_2-$ và R^6 là liên kết, thì kết quả là nhóm piperazin ở đầu cuối của mạch phụ. Nếu R^4 là $s-CH_2-CH_2-CH_2-C(O)-$ và R^6 là liên kết, thì kết quả là nhóm pyrrolidon tại đầu cuối của mạch phụ.

R^6 thích hợp trong các mạch nhánh C1 và C2 là H, hoặc nhóm metyl hoặc etyl.

Nhóm muối không kim loại được ưu tiên trên các mạch nhánh A1 và A2 gồm cation được chọn từ các nhóm amoni bậc bốn hoặc các nhóm phosphoni bậc bốn, và anion được chọn từ phần dư anion của đối ion axit có nhóm hydrocacbon béo, thơm, hoặc alkaryl, hoặc anion halogenua.

Ví dụ về anion halogenua là các ion clo, iot và brom.

Ưu tiên hơn là anion của nhóm muối không kim loại là phần dư anion của đối ion axit có nhóm hydrocacbon béo, thơm, hoặc alkaryl.

Ví dụ, các nhóm muối không kim loại trên các mạch nhánh A1 và A2 có thể là các nhóm axit liên kết với mạch phụ của polyme, các nhóm axit được trung hòa bởi các nhóm amoni bậc bốn hoặc các nhóm phosphoni bậc bốn. Các polyme có nhóm muối như vậy được mô tả trong WO 2002/02698.

Trong phương án khác, nhóm muối trên các mạch nhánh A1 và A2 có thể là nhóm amoni bậc bốn hoặc nhóm phosphoni bậc bốn liên kết với mạch phụ của polyme, các nhóm bậc bốn được trung hòa bởi phần dư anion của đối ion axit có nhóm hydrocacbon béo, thơm, hoặc alkaryl. Polyme chứa các nhóm muối như vậy, và cả phương pháp điều chế chúng được mô tả trong WO 2004/018533.

Các mạch nhánh A1 và A2 thích hợp có cấu trúc: $-(Y)_n-R^1-Z^{(+)} R^{2(-)}$ trong đó

Y là $-C(O)-O-$, $-C(O)-NH-$, $-O-$;

n bằng 0 hoặc 1;

R^1 là alkylen hóa trị hai có 2 hoặc 3 đến 12 nguyên tử cacbon, Z là nhóm amoni bậc bốn hoặc nhóm phosphoni bậc bốn và R^2 là phần dư anion của đối ion axit có nhóm hydrocacbon béo, thơm, hoặc alkaryl. Nhóm hydrocacbon béo, thơm, hoặc alkaryl bao gồm 6 nguyên tử cacbon hoặc nhiều hơn, có thể có, ví dụ 6 đến 50 nguyên tử cacbon.

Phần dư anion của đối ion axit có nhóm hydrocacbon béo, thơm, hoặc alkaryl có thể, ví dụ, là phần dư của axit cacboxylic, axit sulfonic, axit sulfinic, axit phosphonic hoặc axit phosphinic. Ưu tiên hơn là, phần dư anion của axit sulphonic hoặc axit carboxylic được sử dụng.

Copolymer thứ nhất và copolymer thứ hai có thể là copolymer poly(met)acrylat và/hoặc poly((met)acrylamit. Trong các trường hợp này, Y là $-C(O)-O-$ hoặc $-C(O)-NH-$, và n bằng 1. Thậm chí copolymer thứ nhất và thứ hai có thể là poly(met)acrylat

và/hoặc poly((met)acrylamit, cần hiểu rằng cấu tạo của các mạch nhánh phụ gắn với các copolyme và không phải là mạch chính của polyme quyết định tính hữu hiệu của sơn chống hà chứa các polyme đó.

Trong chế phẩm ưu tiên, tỉ số mol (trong copolyme thứ nhất) lớn hơn hoặc bằng 0,50, và tỉ số mol (trong copolyme thứ hai) nhỏ hơn 0,50. Ví dụ, tỉ số mol có thể cao hơn hoặc bằng 0,60, và tỉ số mol có thể nhỏ hơn 0,40.

Để tránh mơ hồ, đối với copolyme bất kỳ cho trước có các mạch nhánh B và các mạch nhánh C, tỉ số mol $\frac{\text{Số mạch phụ B}}{\text{số mạch phụ B} + \text{số mạch phụ C}}$ có nghĩa là số trung bình của các mạch nhánh phụ B trên mỗi phân tử copolyme chia cho tổng của số trung bình của các mạch nhánh phụ B cộng số trung bình của các mạch nhánh phụ C trên mỗi phân tử copolyme. B1 và C1 liên quan đến các mạch nhánh trên copolyme thứ nhất theo sáng chế, và B2 và B2 liên quan đến các mạch nhánh trên copolyme thứ hai.

Ví dụ, khi thu được copolyme từ quá trình polyme hóa các monome chưa bão hòa có công thức chung $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^5)\text{B}$ và $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^5)\text{C}$, trong đó R^5 là H hoặc CH_3 , mỗi đơn vị monome được kết hợp vào polyme sẽ cung cấp một mạch nhánh phụ B hoặc một nhánh phụ C. Khi thu được copolyme từ quá trình polyme hóa các monome chưa bão hòa có công thức chung $\text{BCH}(\text{R}^5)=\text{C}(\text{R}^5)\text{B}$ và $\text{C}(\text{CH}(\text{R}^5)=\text{C}(\text{R}^5)\text{C}$, trong đó R^5 là H hoặc CH_3 , mỗi đơn vị monome được kết hợp vào copolyme sẽ cung cấp hai mạch nhánh phụ B hoặc hai mạch nhánh phụ C.

Trong các trường hợp đó, số trung bình của mạch nhánh phụ B và C trên mỗi phân tử copolyme phản ánh trực tiếp tỉ số mol của monome khác nhau đã được dùng để điều chế copolyme. Do đó mỗi đơn vị monome được kết hợp vào copolyme có thể cung cấp một hoặc hai các mạch nhánh phụ B, hoặc một hoặc hai mạch nhánh phụ C. Do đó tỉ số mol $\frac{\text{Số mạch phụ B}}{\text{số mạch phụ B} + \text{số mạch phụ C}}$ có thể được tính toán khi biết lượng của từng monome được sử dụng để điều chế copolyme, và số các mạch nhánh phụ được cung cấp bởi mỗi đơn vị được kết hợp vào copolyme.

Trong chế phẩm ưu tiên, % mol của các mạch nhánh A1: % mol của các mạch nhánh B1: % mol của các mạch nhánh C1 trong copolyme thứ nhất là 5-50: 50-95: 0-45, và % mol của các mạch nhánh A2: % mol của các mạch nhánh B2: % mol của các mạch nhánh C2 trong copolyme thứ hai là 5-50: 0-45: 50-95,

trong đó % mol trong copolyme thứ nhất được tính trên tổng số các mạch nhánh A1+B1+C1 và % mol trong copolyme thứ hai được tính trên tổng số các mạch nhánh A2+B2+C2.

Thông thường ít nhất 80% mol của các monome tạo ra copolyme thứ nhất có nhánh phụ A1, B1 hoặc C1. Thông thường ít nhất 80% mol của các monome tạo thành copolyme thứ hai có nhánh phụ A2, B2 hoặc C2. Do đó polyme thứ nhất và thứ hai có thể được tạo ra từ các monome không có nhánh phụ A1/A2, B1/B2 hoặc C1/C2 lên đến 20% mol. Các monome không có các mạch nhánh A1/A2, B1/B2 hoặc C1/C2 bao gồm, ví dụ như, etylen, vinyl clorua và vinyl alcol.

Tuy nhiên, thông thường toàn bộ các monome tạo thành copolyme thứ nhất có nhánh phụ A1, B1 hoặc C1, và toàn bộ các monome tạo thành copolyme thứ hai có nhánh phụ A2, B2 hoặc C2.

Copolyme thứ nhất và copolyme thứ hai thường được điều chế từ các monome chưa bão hòa, chẳng hạn như các monome acrylat.

Có thể thu được copolyme thứ nhất bằng phản ứng giữa ít nhất là các monome có Công thức (I), các monome có Công thức (II) và tùy chọn là các monome có Công thức (III); và có thể thu được copolyme thứ hai (khác copolyme thứ nhất) bằng phản ứng giữa ít nhất là các monome có Công thức (I), các monome có Công thức (III) và tùy chọn là các monome có Công thức (II), trong đó:

monome có Công thức (I) có công thức cấu tạo $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^5)-\text{Y}-\text{R}^1\text{Z}^{(+)}\text{R}^{2(-)}$;

monome có Công thức (II) có công thức cấu tạo $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^5)-\text{Y}-\text{R}^3$;

các monome có Công thức (III) có công thức cấu tạo $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^5)-\text{Y}-\text{R}^4$;

trong đó:

R^5 là H hoặc CH_3 ;

Z là nhóm amoni bậc bốn hoặc nhóm phosphoni bậc bốn;

Y is $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$, $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$, $-\text{O}-$;

R^1 là alkylen hóa trị hai có 2 hoặc 3 to 12 nguyên tử cacbon;

R^2 là phần dư anion của đối ion axit có nhóm hydrocacbon béo, thơm, hoặc alkaryl;

R^3 là nhóm hydrocacbon, tùy ý được thế với một hoặc nhiều các nguyên tử khác loại được chọn từ O, N, S, hoặc nhóm halogen, trong đó tổng số nguyên tử cacbon trong R^3 và R^5 trong cùng monome là 5 hoặc nhiều hơn; và

R^4 là nhóm hydrocacbon, tùy ý được thế với một hoặc nhiều các nguyên tử khác loại được chọn từ O, N, S, hoặc nhóm halogen, trong đó tổng số nguyên tử cacbon trong R^4 và R^5 trong cùng monome thay đổi trong phạm vi từ 1 đến 4.

Copolymer thứ nhất và copolymer thứ hai khác nhau.

Các nhóm thế, Z, Y, R^1 , R^2 , R^3 và R^4 , sẽ được định nghĩa thêm.

Ví dụ, copolymer thứ nhất có thể được điều chế từ (có thể thu được từ) at least the following: 5-50 % mol của các monome có Công thức (I), 45-95 % mol của các monome có Công thức (II) và 0-55 % mol của các monome có Công thức (III); và the copolymer thứ hai có thể được điều chế từ (có thể thu được từ) ít nhất các thành phần như sau: 5-50 % mol của các monome có Công thức (I), 0-55 % mol của các monome có Công thức (II) và 45-95 % mol của các monome có Công thức (III), trong đó:

monome có Công thức (I) có công thức cấu tạo $CH_2=C(R^5)-Y-R^1Z^{(+)}R^{2(-)}$;

monome có Công thức (II) có công thức cấu tạo $CH_2=C(R^5)-Y-R^3$;

các monome có Công thức (III) có công thức cấu tạo $CH_2=C(R^5)-Y-R^4$;

R^5 là H hoặc CH_3 , và Z, Y, R^1 , R^2 , R^3 và R^4 như đã định nghĩa trên đây; và

trong đó % mol được tính từ tổng số (lượng) các monome có Công thức (I), Công thức (II) và Công thức (III) được dùng để điều chế từng polymer.

Ví dụ về monome có cấu tạo có Công thức (I) bao gồm:

các đối ion 3-(metacrylamitopropyl) trimetylami, 3-(acrylamitopropyl) trimetylami, 3-(metacrylamitoetyl) trimetylami, 3-(acrylamitoetyl) trimetylami, 3-(metacrylatopropyl) trimetylami, 3-(acrylatopropyl) trimetylami, 3-(metacrylatoetyl) trimetylami, 3-(acrylatoetyl) trimetylami, 3-(metacrylamitopropyl) metyldietylami, 3-(acrylamitopropyl) metyldietylami, 3-(metacrylamitoetyl) metyldietylami, 3-(acrylamitoetyl) metyldietylami, 3-(metacrylatopropyl) metyldietylami, 3-(acrylatopropyl) metyldietylami, 3-(metacrylatoetyl) metyldietylami, 3-(acrylatoetyl) metyldietylami, 3-(metacrylamitopropyl) benzyldimetylami, 3-(acrylamitopropyl) benzyldimetylami, 3-(metacrylamitoetyl) benzyldimetylami, 3-(acrylamitoetyl)

benzylđimetylmoni, 3-(metacrylatopropyl) benzylđimetylmoni, 3-(acrylatopropyl) benzylđimetylmoni, 3-(metacrylatoetyl) benzylđimetylmoni, 3-(acrylatoetyl) benzylđimetylmoni, 3-(metacrylamitopropyl) trimetylphosphoni, 3-(acrylamitopropyl) trimetylphosphoni, 3-(metacrylamitoetyl) trimetylphosphoni, 3-(acrylamitoetyl) trimetylphosphoni, 3-(metacrylatopropyl) trimetylphosphoni, 3-(acrylatopropyl) trimetylphosphoni, 3-(metacrylatoetyl) trimetylphosphoni, 3-(acrylatoetyl) trimetylphosphoni, 3-(metacrylamitopropyl) metylđietylphosphoni, 3-(acrylamitopropyl) metylđietylphosphoni, 3-(metacrylamitoetyl) metylđietylphosphoni, 3-(acrylamitoetyl) metylđietylphosphoni, 3-(metacrylatopropyl) metylđietylphosphoni, 3-(acrylatopropyl) metylđietylphosphoni, 3-(metacrylatoetyl) metylđietylphosphoni, 3-(acrylatoetyl) metylđietylphosphoni, 3-(metacrylamitopropyl) benzylđimetylphosphoni, 3-(acrylamitopropyl) benzylđimetylphosphoni, 3-(metacrylamitoetyl) benzylđimetylphosphoni, 3-(acrylamitoetyl) benzylđimetylphosphoni, 3-(metacrylatopropyl) benzylđimetylphosphoni, 3-(acrylatopropyl) benzylđimetylphosphoni, 3-(metacrylatoetyl) benzylđimetylphosphoni, 3-(acrylatoetyl) benzylđimetylphosphoni, các muối với các đối ion camphorsulphonat, benzensulphonat, p-toluensulphonat, cyclohexansulphonat, octansulphonat, butansulphonat, etansulphonat, metansulphonat, dodecylbensensulphonat, dodecansulphonat, mesitylensulphonat, 2,4,6-triisopropylbensensulphonat, và beta-naphtylsulphonat, palmitat, stearat, laurat, etylhexanoat, hoặc rosinat, abietat, dehydroabietate, dihydroabietat hoặc tetrahydroabietat.

Các monome ưu tiên có công thức cấu tạo (I) là muối (met)acrylamitoalkyl trialkylamoni hoặc (met)acrylatoalkyl trialkylamoni với các đối ion sulphonat hoặc cacboxylat béo hoặc thơm tùy ý được thế, ưu tiên hơn là muối (met)acrylamitoalkyl trialkylamoni hoặc (met)acrylatoalkyl trialkylamoni với các đối ion sulphonat béo hoặc thơm tùy ý được thế. Alkyl thích hợp trong muối (met)acrylamitoalkyl trialkylamoni hoặc (met)acrylatoalkyl trialkylamoni là các nhóm alkyl C1-C10, có thể giống hoặc khác nhau. Đối ion sulphonat béo hoặc thơm tùy ý được thế thích hợp có từ 1 đến 50 nguyên tử cacbon, ví dụ giữa 1 và 25 nguyên tử cacbon hoặc giữa 6 và 25 cacbon. Đối ion sulphonat/cacboxylat béo có thể là mạch thẳng, nhánh hoặc vòng.

Việc dùng thuật ngữ “(met)” cần được hiểu theo cách thông thường, có nghĩa là nhóm metyl có thể có mặt tùy chọn.

Ví dụ về monome có Công thức (II) bao gồm:

neo-pentyl acrylat, neo-pentylmetacrylat, hexyl metacrylat, hexyl acrylat, cyclohexyl acrylat, cyclohexyl metacrylat, heptyl acrylat, heptyl metacrylat, octyl acrylat, octyl metacrylat, iso-decyl acrylat, iso-decylmetacrylat, n-decyl acrylat, n-decyl metacrylat, 2-ethylhexyl acrylat, 2-ethylhexyl metacrylat, stearyl acrylat, isobornyl acrylat, isobornyl metacrylat, t-Amyl acrylat, t-Amyl metacrylat, N-(n-Octadecyl)acrylamit, n-dodecyl acrylat, n-dodecyl metacrylat, hexadecyl metacrylat, hexadecyl acrylat, tert-butylcyclohexyl metacrylat, tert-butylcyclohexyl acrylat, trimethylcyclohexyl metacrylat, trimethylcyclohexyl acrylat, dimethylcyclohexyl metacrylat, dimethylcyclohexyl acrylat, adamantyl metacrylat, adamantyl acrylat, benzhydryl metacrylat, benzhydryl acrylat, benzyl acrylat, benzyl metacrylat, Clophenyl acrylat, clophenyl metacrylat, 2-naptyl metacrylat, 2-naptyl acrylat, 2-phenoxyetyl metacrylat, phenyl acrylat, phenyl metacrylat, 2-phenyletyl acrylat, 2-phenyletyl metacrylat, clophenyl acrylat, N,N-Diphenyl metacrylamit, N,N-diphenyl acrylamit, n-etyl metacrylamit, n-etyl acrylamit, N-(tert-octyl) acrylamit, N-(tert-octyl) metacrylamit và 2-n-Butoxyetyl metacrylat.

Ví dụ về monome có Công thức (III) bao gồm:

metyl acrylat, metyl metacrylat, etyl acrylat, etyl metacrylat, n-Propyl acrylat, n-propyl metacrylat, i-propyl acrylat, i-propyl metacrylat, t-butyl acrylat, t-butyl metacrylat, n-butyl acrylat, n-butyl metacrylat, iso-butyl acrylat, iso-butyl metacrylat, sec-butyl acrylat, sec-butyl metacrylat, N-acryloylmorpholin, 2-metoxetyl acrylat, 2-metoxetyl metacrylat, etyl acrylamit, N-iso-propyl acrylamit, N,N-Dimetyl acrylamit, N,N-Dimetyl metacrylamit, N,N-Dietyl acrylamit, N,N-dietyl metacrylamit, vinyl pyrrolidone, N-acryloylpiperazin, acrylonitril, propylen, 1-buten, 1-penten và 1-hexen.

Các copolyme thứ nhất và thứ hai cũng có thể được điều chế từ các monome khác, ví dụ như etylen, vinyl clorua và rượu vinylic.

Copolymer thứ nhất và thứ hai có thể được điều chế từ trên 80 % mol của các monome theo các Công thức (I), (II) và (III). Thông thường các polymer thứ nhất và thứ hai được điều chế chỉ từ các monome theo các Công thức (I), (II) và (III).

Sáng chế còn liên quan đến chế phẩm phủ chống hà bao gồm:

- (a) thành phần có các tính chất diệt sinh vật biển,
- (b) copolymer thứ nhất, và
- (c) copolymer thứ hai khác với copolymer thứ nhất,

trong đó copolymer thứ nhất có thể thu được từ ít nhất là các monome có Công thức (I), các monome có Công thức (II) và tùy chọn là các monome có Công thức (III); và copolymer thứ hai có thể thu được từ ít nhất là từ các monome có Công thức (I), các monome có Công thức (III) và tùy chọn là các monome có Công thức (II), trong đó

các monome có Công thức (I) có công thức cấu tạo $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^5)-\text{Y}-\text{R}^1\text{Z}^{(+)}$
 $\text{R}^{2(-)}$;

các monome có Công thức (II) có công thức cấu tạo $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^5)-\text{Y}-\text{R}^3$;

các monome có Công thức (III) có công thức cấu tạo $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^5)-\text{Y}-\text{R}^4$;

trong đó

R^5 là H hoặc CH_3 ,

Z là nhóm amoni bậc bốn hoặc nhóm phosphoni bậc bốn;

Y là $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$, $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$, $-\text{O}-$;

R^1 là alkylen hóa trị hai có 2 hoặc 3 đến 12 nguyên tử cacbon;

R^2 là phần dư anion của đối ion axit có nhóm hydrocacbon béo, thơm, hoặc alkaryl;

R^3 là nhóm hydrocacbon, tùy ý được thế với một hoặc nhiều các nguyên tử khác loại được chọn từ O, N, S, hoặc nhóm halogen, trong đó tổng số nguyên tử cacbon trong R^3 và R^5 trong cùng monome is 5 hoặc more; và

R^4 là nhóm hydrocacbon, tùy ý được thế với một hoặc nhiều các nguyên tử khác loại được chọn từ O, N, S, hoặc nhóm halogen, trong đó tổng số nguyên tử cacbon trong R^4 và R^5 trong cùng monome thay đổi trong phạm vi từ 1 đến 4.

Các nhóm thế, Z, Y, R^1 , R^2 , R^3 và R^4 , như được định nghĩa thêm trong bản mô tả này.

Trong phương án khác, sáng chế đề xuất phương pháp tạo cho nền có khả năng chống hà trong môi trường nước bằng cách:

- (a) cung cấp chế phẩm phủ chống hà như được định nghĩa trong bản mô tả này,
- (b) phủ chế phẩm phủ lên nền,
- (c) để chế phẩm phủ đóng rắn để tạo thành lớp phủ,
- (d) đặt nền trong nền có phủ vào môi trường nước.

Trong phương án khác, sáng chế đề xuất việc sử dụng chế phẩm phủ chống hà được mô tả ở đây để bảo vệ các kết cấu nhân tạo chìm trong nước như thân tàu, phao, giàn khoan, giàn sản xuất dầu, và đường ống.

Quy trình điều chế các copolyme có các nhóm muối là các nhóm amoni bậc bốn hoặc các nhóm phosphoni bậc bốn liên kết với nhánh phụ của polyme, các nhóm bậc bốn được trung hòa bởi phần dư anion của đối ion axit có nhóm hydrocarbon béo, thơm, hoặc alkaryl, được đã mô tả, ví dụ như trong WO 2004/018533. Quy trình trong WO 2004/018533 được mô tả là có các công đoạn:

- (a) Tạo thành bazơ bậc bốn của monome có nhóm chức amin hoặc phosphin. (Quá trình tạo thành bazơ bậc bốn có thể được thực hiện bằng cách cho monome phản ứng với dieste của axit cacbonic, như dimetyl cacbonat. Điều kiện phản ứng được mô tả trong EP-A-291 074. Ví dụ như phản ứng có thể được tiến hành ở nhiệt độ từ 115°C đến 135°C với sự có mặt của rượu, ưu tiên là rượu metylic, dưới áp suất tăng từ khoảng 90 psi đến psi (6.1105 Pa đến 6.8105 Pa).
- (b) thay thế đối ion của monome amoni hoặc phosphoni đã hóa bazơ bậc bốn bởi nhóm cacboxylate dẫn xuất từ axit có nhóm hydrocarbon béo, thơm, hoặc alkaryl bao gồm 6 nguyên tử cacbon hoặc nhiều hơn,
- (c) polyme hóa monome amoni/phosponium bậc bốn bị chặn axit với một hoặc nhiều monome khác.

Chế phẩm phủ có thể có thêm vật liệu nhựa thông. Nhựa thông không phải là chất tạo màng rất tốt, và người ta đã biết việc thêm các nhựa tạo màng khác vào sơn chống hà nền nhựa thông. Ví dụ, chế phẩm phủ có thể có nhựa gỗ thông hoặc trong phương án khác, dầu thông (rosin tall) hoặc keo nhựa thông (gum rosin). Thành phần

hóa học chính của nhựa thông là axit abietic. Nhựa thông có thể là loại thương phẩm bất kỳ, ưu tiên hơn là loại được bán dạng nhựa thông WW (water white). Trong phương án khác, vật liệu nhựa thông có thể là dẫn xuất của nhựa thông, ví dụ, nhựa thông malein hóa hoặc fumarin hóa, nhựa thông hydro hóa, nhựa thông formyl hóa hoặc nhựa thông polyme hóa, hoặc muối kim loại của nhựa thông như canxi, magiê, đồng hoặc kẽm rosinat.

Chế phẩm phủ có thể có thêm các polyme tạo màng không thủy phân. Polyme tạo màng không thủy phân có thể là, ví dụ như polyme được điều chế bằng cách polyme hóa một hoặc nhiều monome theo công thức (II) hoặc (III) trên đây. Polyme tạo màng không thủy phân có thể là, ví dụ như polyme vinyl ete, ví dụ như poly(vinyl alkyl ete) hoặc copolyme của vinyl alkyl ete với vinyl axetat hoặc vinyl clorua, polyme acrylat este như polyme đồng nhất hoặc copolyme của một hoặc nhiều alkyl acrylat hoặc metacrylat, ưu tiên hơn là có 1 đến 6 nguyên tử cacbon trong nhóm alkyl và có thể chứa co-monomer như acrylonitril hoặc styren, hoặc polyme vinyl axetat như polyvinyl axetat hoặc copolyme vinyl axetat vinyl clorua.

Chế phẩm phủ thường bao gồm chất mang dạng lỏng để dễ phủ bằng các phương pháp truyền thống như phun, quét hoặc lăn cán. Chất mang dạng lỏng có thể là, ví dụ như, hydrocacbon thơm như xylen, toluen hoặc trimetylbenzen, rượu như n-rượu butylic, ete alcol như butoxyetanol hoặc metoxypropanol, este như butyl axetat hoặc isoamyl axetat, ete-este như etoxyetyl axetat hoặc metoxypropyl axetat, xeton như metyl isobutyl xeton hoặc metyl isoamyl xeton, hydrocacbon béo như xăng trắng (white spirit), nước, hoặc hỗn hợp của hai hoặc nhiều chất mang dạng lỏng đó. Thông thường, chế phẩm phủ sẽ bao gồm chất mang dạng lỏng với lượng từ khoảng 5 đến 60% khối lượng.

Sơn chống hà theo sáng chế, có hoặc không có nhựa thông, có thể có chất hóa dẻo không polyme. Chất hóa dẻo như vậy có thể là, ví dụ như, có mặt với lượng đến 50% theo khối lượng tính trên tổng polyme liên kết, ưu tiên nhất là ít nhất 10% và đến 35% khối lượng tính trên polyme liên kết. Ví dụ về các chất hóa dẻo như vậy là các este ptalat như đibutyl ptalat, butyl benzyl ptalat hoặc dioctyl ptalat, đi-isononyl ptalat, trieste phosphat như tricresyl hoặc tris(isopropyl)phenyl phosphat, hoặc parafin clo hoặc sulphonamit như toluen sulphonamit thế N.

Ví dụ về bột màu không diệt sinh vật có thể được thêm vào chế phẩm phủ là các chất không diệt sinh vật tan nhẹ trong nước như kẽm oxit và bari sulphat và chất không diệt sinh vật không tan trong nước biển như các chất độn và bột màu tạo màu, ví dụ như, titan đioxit, sắt (III) oxit, hợp chất phthaloxyanin, và bột màu azo. Các bột màu không tan như vậy được ưu tiên sử dụng với lượng dưới 60% khối lượng của tổng thành phần bột màu trong sơn, ưu tiên nhất là dưới 40%.

Các chất phụ gia có thể được thêm vào chế phẩm phủ chống hà bao gồm, chất gia cố, chất ổn định, chất lưu biến hoặc chất làm đặc, chất hóa dẻo, chất mang dạng lỏng và bột màu không diệt sinh vật.

Ví dụ về chất gia cố thích hợp có thể thêm vào chế phẩm phủ chống hà là xơ sợi, ví dụ như sợi cacbua, sợi chứa silic, sợi kim loại, sợi cacbob, sợi sunpha, sợi phosphat, sợi polyamit, sợi polyhydrazit thơm, sợi polyeste thơm, sợi xenluloza, sợi cao su, sợi acrylic, sợi polyvinylclorua, và sợi polyetylen. Ưu tiên hơn là sợi có chiều dài trung bình từ 25 đến 2.000 micron độ dày trung bình từ 1 đến 50 micron với tỉ số giữa chiều dài trung bình và độ dày trung bình ít nhất là 5. Ví dụ về chất ổn định thích hợp là các chất chống ẩm, zeolit, amin béo hoặc thơm như dehydroabietylamin, tetraethylorthosilicat, và trietyl orthoformat.

Ví dụ về chất lưu biến hoặc chất làm đặc thích hợp là oxit silic, benton và sáp polyamit.

Thành phần có các tính chất diệt sinh vật biển thường là chất diệt sinh vật dùng cho sinh vật biển. Chất diệt sinh vật này có thể được trộn với các polyme bằng cách sử dụng các kỹ thuật trộn sơn truyền thống. Khi thành phần có các tính chất diệt sinh vật biển là bột màu, nó có thể là toàn bộ hoặc một phần bột màu của sơn. Ưu tiên hơn là chế phẩm phủ có nồng độ thể tích của bột màu, ví dụ như, từ 30 đến 60%.

Chất diệt sinh vật theo sáng chế có thể là một hoặc nhiều chất diệt sinh vật vô cơ, cơ kim, kim loại – hữu cơ hoặc hữu cơ dùng cho sinh vật biển hoặc nước ngọt. Ví dụ về chất diệt sinh vật vô cơ bao gồm kim loại đồng và muối đồng như oxit đồng, đồng thioxyanat, đồng thanh, đồng cacbonat, đồng clorua, hợp kim đồng niken, và muối bạc như bạc clorua hoặc nitrat; chất diệt sinh vật cơ kim và kim loại – hữu cơ bao gồm pyrithion (muối kẽm của 2-pyridinthiol-1-oxit), đồng pyrithion, bis (N-cyclohexyl-điazonium đioxy) đồng, kẽm etylen-bis(đithiocacbammat) (tức là zineb),

kẽm dimetyl đithiocacamat (ziram), và mangan etylen-bis(đithiocacamat) được tạo thành phức với muối kẽm (tức là mancozeb); và chất diệt sinh vật hữu cơ bao gồm focmaldehyt, dodecylguanidin monohydroclorua, thiabendazol, N-trihalometyl thioptalimit, trihalometyl thiosulphamit, N-aryl maleimit như N-(2,4,6-triclophenyl) maleimit, 3-(3,4-điclophenyl)-1,1-đimetylure (diuron), 2,3,5,6-tetraclo-4-(metylsulphonyl) pyridin, 2-metylthio-4-butylamino-6-cyclopopylamino-s-triazin, 3-benzo[b]thien-yl-5,6-dihydro-1,4,2-oxathiazin 4-oxit, 4,5-điclo-2-(n-octyl)-3(2H)-isothiazolon, 2,4,5,6-tetracloisoptalonitril, tolylfluanid, điclofluanid, điiotmetyl-p-tosylsulphon, capsciacin, N-cyclopropyl-N'-(1,1-đimetyletyl)-6-(metylthio)-1,3,5-triazin-2,4-điamin, 3-iot-2-propynylbutyl cacamat, medetomidin, 1,4-dithiaanthraquinon-2,3-đicacbonitril (dithianon), boran như pyridin triphenylboran, dẫn xuất 2-trihalogenometyl-3-halogeno-4-xyano pyrol được thế ở vị trí 5 và tùy chọn ở vị trí 1, chẳng hạn như 2-(p-clophenyl)-3-xyano-4-brom-5-triflometyl pyrol (tralopyril), và furanon, như 3-butyl-5-(đibrommetylidene)-2(5H)-furanon, và hỗn hợp của chúng, lacton mạch vòng lớn (macrocyclic) như các avermectin, ví dụ avermectin B1, ivermectin, doramectin, abamectin, amamectin và selamectin, và các muối amoni bậc bốn như đidecylđimetylamoni clorua và alkylđimetylbenzylamoni clorua.

Trong bối cảnh của sáng chế, chất diệt sinh vật vô cơ là chất diệt sinh vật mà công thức hóa học của nó bao gồm nguyên tử kim loại và không có nguyên tử cacbon; chất diệt sinh vật cơ kim là chất diệt sinh vật mà công thức hóa học của nó bao gồm nguyên tử kim loại, nguyên tử cacbon, và liên kết kim loại - cacbon; chất diệt sinh vật kim loại – hữu cơ là chất diệt sinh vật mà công thức hóa học của nó gồm nguyên tử kim loại, nguyên tử cacbon, và không có các liên kết kim loại - cacbon; và chất diệt sinh vật hữu cơ là chất diệt sinh vật mà công thức cấu tạo bao gồm nguyên tử cacbon và không có nguyên tử kim loại.

Hơn nữa, chất diệt sinh vật có thể tùy chọn được kết nang, hấp thu hoặc hỗ trợ hoặc liên kết toàn bộ hoặc một phần. Một số chất diệt sinh vật độc hại hoặc khó sử dụng và được sử dụng một cách thuận lợi dưới dạng kết nang, hấp thu hoặc hỗ trợ hoặc liên kết. Ngoài ra, kết nang, hấp thu, hỗ trợ hoặc liên kết chất diệt sinh vật có thể đưa ra cơ chế thứ hai để kiểm soát tốc độ thấm rĩ chất diệt sinh vật từ hệ phủ để đạt được sự phóng thích chậm và hiệu quả kéo dài hơn nữa.

Phương pháp kết nang, hấp thu hoặc hỗ trợ hoặc liên kết chất diệt sinh vật không có giới hạn cụ thể đối với sáng chế. Ví dụ về cách thức mà chất diệt sinh vật được kết nang có thể được điều chế để sử dụng theo sáng chế bao gồm viên nang hoặc vi nang nhựa amino-formaldehyt thành đơn và kép hoặc polyvinyl axetat-phenolic thủy phân như được mô tả trong EP 1791424.

Ví dụ về cách thức trong đó chất diệt sinh vật được hấp thu, hỗ trợ hoặc liên kết có thể được điều chế bao gồm sử dụng các phức chất chủ - khách như clathrat như được mô tả trong EP 0709358, nhựa phenolic như được mô tả trong EP 0880892, chất hấp thu nền cacbon như các chất được mô tả trong EP 1142477, hoặc chất mang rỗng li ti như oxit silic vô định hình, alumin vô định hình, pseudoboehmit hoặc zeolit được mô tả trong EP 1115282.

Sáng chế sẽ được giải thích dựa trên các ví dụ sau đây. Các ví dụ là để minh họa sáng chế nhưng không được hiểu là giới hạn phạm vi của sáng chế theo cách bất kỳ.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Điều chế monome có nhóm chức A1 hoặc A2.

Dimetylaminopropyl metacrylamit (192,1 g), đimetylcacbonat (179,6 g) và rượu metylic (208 g), được đặt vào thiết bị phản ứng cao áp bằng thép không gỉ. Thiết bị đã bít kín được đun nóng đến 125°C trong 4 giờ. Dung dịch đã nguội được lọc và làm khô trong chân không sau khi thêm rượu metylic (150 g).

Chất lỏng sền sệt màu hổ phách tạo thành, trimetylaminopropyl metacrylamit (244,7 g) được pha loãng với xylen (200 g) và đặc vào bình đáy tròn 2 L. Cho vào đó ở nhiệt độ phòng có khuấy trong thời gian 30 phút dung dịch axit dodecylbenzensulphonic (244,7 g) trong xylen (200 g), và tiếp tục khuấy qua đêm để tạo ra dung dịch 3-(metacrylamitopropyl) trimetylamoni dodecylbenzensulfonat (MATMA-DBSA) trong xylen.

Ví dụ 1A

Dung dịch các monome gồm MATMA-DBSA (250,0g), iBoMA (435,2g) và 2,2'-chất khơi mào Azobis-2-metylbutyronitril (AMBN) (4,7g) trong xylen (23,5 g) và rượu butylic (23,5 g) được thêm với tốc độ không đổi trong 5 giờ có khuấy cơ vào thiết bị phản ứng pol hóa chứa xylen (202,1 g) và rượu butylic (202,1 g) được duy trì

ở 85 độ C. Khi thêm xong, nhiệt độ được tăng lên 95°C, và dung dịch AMBN (2,4 g) trong xylen (12 g) và rượu butylic (12 g) được thêm vào và phản ứng được giữ ở nhiệt độ này trong 2 giờ. Sau đó hỗn hợp phản ứng được làm nguội để thu dung dịch copolyme MATMA-DBSA:iBoMA của Ví dụ 1A, dung dịch này được cho vào thùng chứa.

Tỉ số mol của các monome được sử dụng để điều chế polyme này là 20 % mol monome muối: 80 % mol isobornyl metacrylat. Mỗi phân tử monome kết hợp vào phân tử copolyme cung cấp một mạch nhánh phụ.

Ví dụ 1B

Dung dịch các monome gồm MATMA-DBSA (250,0g), BMA (278,4g) và chất khơi mào AMBN (4,7g) trong xylen (23.5 g) và rượu butylic (23.5 g) được thêm với tốc độ không đổi trong 5 giờ có khuấy cơ vào thiết bị phản ứng pol hóa chứa xylen (123,7 g) và rượu butylic (123,7 g) được giữ ở 85°C. Khi thêm xong, nhiệt độ được tăng lên 95°C, dung dịch AMBN (2,4 g) trong xylen (12 g) và rượu butylic (12 g) được thêm vào và phản ứng được giữ ở nhiệt độ này trong 2 giờ. Sau đó hỗn hợp phản ứng được làm nguội để thu dung dịch copolyme MATMA-DBSA:BMA của Ví dụ 1B, dung dịch này được cho vào thùng chứa.

Tỉ số mol các monome được dùng để điều chế polyme này là 20 % mol monome muối: 80 % mol butyl metacrylat. Mỗi phân tử monome kết hợp vào phân tử copolyme cung cấp một mạch nhánh phụ.

Ví dụ 1C

Dung dịch các monome bao gồm MATMA-DBSA (250,0g), iBoMA (217,6g), BMA (139,2g) và chất khơi mào AMBN (4,7g) trong xylen (23.5 g) và rượu butylic (23,5 g) được thêm với tốc độ không đổi trong 5 giờ có khuấy cơ vào thiết bị phản ứng pol hóa chứa xylen (162.9 g) và rượu butylic (162.9 g) được giữ ở 85°C. Khi thêm xong, nhiệt độ được tăng lên 95°C, và dung dịch AMBN (2.4 g) trong xylen (12 g) và rượu butylic (12 g) được thêm vào và phản ứng được giữ ở nhiệt độ đó trong 2 giờ. Sau đó hỗn hợp phản ứng được làm nguội để thu được dung dịch copolyme MATMA-DBSA:iBoMA:BMA của Ví dụ 1C, dung dịch này được cho vào thùng chứa.

Tỉ số mol các monome được dùng để điều chế polyme này là 20 % mol monome muối: 40 % mol butyl metacrylat. Mỗi phân tử monome kết hợp vào phân tử copolyme cung cấp một mạch nhánh phụ

Ví dụ 2a (Sơn)

Ví dụ 2a là chế phẩm phủ chống hà theo sáng chế bao gồm hai copolyme. Copolyme thứ nhất là copolyme của Ví dụ 1A. Copolyme thứ hai là copolyme của Ví dụ 1B.

Chế phẩm phủ chống hà được điều chế bằng cách trộn các vật liệu được liệt kê trong Bảng 1 với lượng đã nêu tính theo khối lượng bằng cách sử dụng thiết bị phân tán tốc độ cao để tạo thành sơn chống hà.

Bảng 1

Tên	Mô tả	Thể tích màng khô	% khối lượng
Dung dịch polyme của Ví dụ 1A	Chất tạo màng	20	11,5
Dung dịch polyme của Ví dụ 1B	Chất tạo màng	20	11,5
Parafin clo hóa (Cereclor 48, Ineos Chlor)	Chất hóa dẻo	13,5	5
Đồng pyrithion (Lonza)	Chất diệt sinh vật	8	4
Sắt Oxit (Bayferrox 130BM)	Bột màu	5	7
Kẽm Oxit (Larvik)	Bột màu	8	12
Đồng Oxit (American Chemet)	Chất diệt sinh vật	24	40
Sáp Polyamit (Disparlon (A600-020X, Kusomoto Chemicals))	Chất lưu biến	1,5	2
Xylen	Dung môi	0	7

Ví dụ 2b (Sơn)

Ví dụ 2b (sơn) là chế phẩm phủ chống hà được đưa ra làm ví dụ so sánh. Chế phẩm này chỉ bao gồm một copolyme: copolyme của Ví dụ 1C. Các monome tạo thành copolyme trong Ví dụ sơn 2b hoàn toàn tương tự, và theo tỉ lệ tương đối tương tự, như các monome tạo thành hai copolyme trong Ví dụ 2a (sơn).

Chế phẩm phủ chống hà được điều chế bằng cách trộn các vật liệu được liệt kê trong Bảng 2 với lượng đã nêu tính theo khối lượng bằng cách sử dụng thiết bị phân tán tốc độ cao.

Bảng 2

Tên	Mô tả	Thể tích màng khô	% khối lượng
Dung dịch polyme của Ví dụ 1C	Chất tạo màng	40	23
Parafin clo hóa (Cereclor 48, Ineos Chlor)	Chất hóa dẻo	13.5	5
Đồng pyrithion (Lonza)	Chất diệt sinh vật	8	4
Sắt Oxit (Bayferrox 130BM)	Bột màu	5	7
Kẽm Oxit (Larvik)	Bột màu	8	12
Đồng Oxit (American Chemet)	Chất diệt sinh vật	24	40
Sáp Polyamit (Disparlon (A600-020X, Kusomoto Chemicals))	Chất lưu biến	1.5	2
Xylen	Dung môi	0	7

Kiểm nghiệm chống hà

Với kiểm nghiệm tính năng chống hà, mỗi loại sơn của các Ví dụ 2a-2b được phủ lên tấm ván ép đã được sơn trước với sơn lót chống gỉ và các tấm ván được ngâm trong nước biển tại hai vị trí toàn cầu. Màng sơn được đánh giá định kỳ về sự gắn bám của sinh vật biển gắn bám và kết quả được thể hiện trên Bảng 3 dưới đây.

Trong mọi kết quả nêu dưới đây, 0% = hoàn toàn sạch, 100% = bị hà bám toàn bộ.

Bảng 3

Vị trí	Tổng % che phủ của hà	
	Sơn Ví dụ 2a	Sơn So sánh Ví dụ 2b
Singapore (ngâm 12 tháng)	14%	63%
Hartlepool (ngâm 12 tháng)	38%	91%

Kết quả kiểm nghiệm cho thấy chế phẩm phủ bao gồm hai copolyme theo sáng chế (Sơn 2a) có tính năng chống hà cơ bản tốt hơn chế phẩm phủ chỉ bao gồm một copolyme (Sơn 2b).

Điều này đáng ngạc nhiên vì, trong cả hai loại sơn, các monome tạo thành (các) polyme hoàn toàn như nhau, và có cùng tỉ lệ (20% mol muối: 40% mol butyl metacrylat: 40 % mol isobornyl metacrylat). Khác biệt duy nhất giữa các loại sơn là cách mà các monome được phân bố giữa các copolyme.

- Trong Sơn 2a, polyme thứ nhất được tạo thành từ một nửa monome muối và toàn bộ monome isobornyl metacrylat, và polyme thứ hai được tạo thành từ một nửa các monome muối và toàn bộ monome butyl metacrylat.

Tỉ lệ mol (được thể hiện là % mol A1: % mol B1: % mol C1) trong copolyme thứ nhất là 20:80:0.

Tỉ lệ mol (được thể hiện là % mol A2: % mol B2: % mol C2) trong copolyme thứ hai là 20:0:80.

- Trong Sơn 2b, chỉ có một copolyme được tạo thành từ 20 % mol monome muối: 40 % mol butyl metacrylat: 40 % isobornyl metacrylat.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chế phẩm phủ chống hà bao gồm:

- (a) thành phần có các tính chất diệt sinh vật biển,
- (b) copolyme thứ nhất bao gồm nhánh của mạch chính polyme, các mạch nhánh A1, các mạch nhánh B1 và tùy chọn là các mạch nhánh C1, và
- (c) copolyme thứ hai bao gồm nhánh của mạch chính polyme, các mạch nhánh A2, các mạch nhánh C2, và tùy chọn là các mạch nhánh B2,

trong đó:

các mạch nhánh A1 và A2 có thể giống hoặc khác nhau và bao gồm nhóm muối không kim loại;

các mạch nhánh B1 và B2 có thể giống hoặc khác nhau và có cấu trúc - $(Y)_n-R^3$;

các mạch nhánh C1 và C2 có thể giống hoặc khác nhau và có cấu trúc - $(Y)_n-R^4$;

Y là $-C(O)-O-$, $-C(O)-N(R^6)-$, hoặc $-O-$;

n bằng 0 hoặc 1;

R^6 là H, nhóm hydrocarbon hóa trị một, hoặc liên kết với R^3 hoặc R^4 ;

R^3 là nhóm hydrocarbon, tùy ý được thế với một hoặc nhiều các nguyên tử khác loại được chọn từ O, N, S, hoặc nhóm halogen, trong đó tổng số nguyên tử cacbon trong R^3 và R^6 trong từng mạch nhánh B1 và B2 là 5 hoặc hơn; và

R^4 là nhóm hydrocarbon, tùy ý được thế với một hoặc nhiều các nguyên tử khác loại được chọn từ O, N, S, hoặc nhóm halogen trong đó tổng số nguyên tử cacbon trong R^4 và R^6 trong từng mạch nhánh C1 và C2 thay đổi từ 1 đến 4;

và trong đó:

tỉ số mol $\frac{\text{Số mạch phụ B1}}{\text{số mạch phụ B1} + \text{số mạch phụ C1}}$ trong copolyme thứ nhất
 $>$ tỉ số mol $\frac{\text{Số mạch phụ B2}}{\text{số mạch phụ B2} + \text{số mạch phụ C2}}$ trong copolyme thứ hai.

2. Chế phẩm phủ chống hà theo điểm 1, trong đó:

R^3 là alkyl mạch thẳng, nhánh hoặc vòng hoặc aryl, tùy ý được thế với một hoặc nhiều các nguyên tử khác loại được chọn từ O, N, S, hoặc nhóm halogen, trong đó tổng số nguyên tử cacbon trong R^3 và R^6 trong từng mạch nhánh B1 và B2 là 5 hoặc hơn; và

R^4 là nhóm alkyl mạch thẳng, nhánh hoặc vòng, tùy ý được thế với một hoặc nhiều các nguyên tử khác loại được chọn từ O, N, S, hoặc nhóm halogen trong đó tổng số nguyên tử cacbon trong R^4 và R^6 trong từng mạch nhánh C1 và C2 thay đổi trong phạm vi từ 1 đến 4.

3. Chế phẩm phủ chống hà theo điểm bất kỳ trong số các điểm trên, trong đó nhóm muối không kim loại trên các mạch nhánh A1 và A2 bao gồm các cation được chọn từ các nhóm amoni bậc bốn hoặc phosphoni bậc bốn, và các anion được chọn từ phần dư anion của đối anion axit có nhóm hydrocacbon béo, thơm, hoặc alkaryl hoặc anion halogenua.

4. Chế phẩm phủ chống hà theo điểm bất kỳ trong số các điểm trên, trong đó các nhóm muối không kim loại trên các mạch nhánh A1 và A2 là các nhóm amoni bậc bốn hoặc các nhóm phosphoni bậc bốn liên kết với mạch nhánh của polyme, các nhóm bậc bốn được trung hòa bởi phần dư anion của đối ion axit có nhóm hydrocacbon béo, thơm, hoặc alkaryl.

5. Chế phẩm phủ chống hà theo điểm bất kỳ trong số các điểm trên, trong đó các mạch nhánh A1 và A2 có cấu trúc: $-(Y)_n-R^1-Z^{(+)}R^{2(-)}$

trong đó:

Y là $-C(O)-O-$, $-C(O)-NH-$, $-O-$;

n bằng 0 hoặc 1;

R^1 là alkylen hóa trị hai có 2 hoặc 3 đến 12 nguyên tử cacbon, Z là nhóm amoni bậc bốn hoặc nhóm phosphoni bậc bốn và R^2 là phần dư anion của đối ion axit có nhóm hydrocacbon béo, thơm, hoặc alkaryl.

6. Chế phẩm phủ chống hà theo điểm từ 3 đến 5, trong đó phần dư anion của đối ion axit có nhóm hydrocacbon béo, thơm, hoặc alkaryl bao gồm ít nhất 6 nguyên tử cacbon.
7. Chế phẩm phủ chống hà theo các điểm từ 3 đến 6, trong đó đối ion có 6 đến 50 nguyên tử cacbon.
8. Chế phẩm phủ chống hà theo điểm bất kỳ trong số các điểm trên, trong đó copolyme thứ nhất và copolyme thứ hai là các copolyme poly(met)acrylat hoặc poly((met)acrylamit.
9. Chế phẩm phủ chống hà theo điểm bất kỳ trong số các điểm trên, trong đó tỉ số mol $\frac{\text{số mạch nhánh B1}}{\text{số mạch nhánh B1} + \text{số mạch nhánh C1}}$ trong copolyme thứ nhất lớn hơn hoặc bằng 0,50, và tỉ số mol $\frac{\text{số mạch nhánh B2}}{\text{số mạch nhánh B2} + \text{số mạch nhánh C2}}$ trong copolyme thứ hai nhỏ hơn 0,50.
10. Chế phẩm phủ chống hà theo điểm bất kỳ trong số các điểm trên, trong đó tỉ số mol $\frac{\text{số mạch nhánh B1}}{\text{số mạch nhánh B1} + \text{số mạch nhánh C1}}$ trong copolyme thứ nhất lớn hơn hoặc bằng 0,60, và tỉ số mol $\frac{\text{số mạch nhánh B2}}{\text{số mạch nhánh B2} + \text{số mạch nhánh C2}}$ trong copolyme thứ hai nhỏ hơn 0,40.
11. Chế phẩm phủ chống hà theo điểm bất kỳ trong số các điểm trên, trong đó :
- % mol của các mạch nhánh A1: % mol của các mạch nhánh B1: % mol của các mạch nhánh C1 trong copolyme thứ nhất là 5-50: 50-95: 0-45, và
- % mol của các mạch nhánh A2: % mol của các mạch nhánh B2: % mol của các mạch nhánh C2 trong copolyme thứ hai là 5-50: 0-45: 50-95,
- trong đó % mol trong copolyme thứ nhất được tính trên tổng số mạch nhánh A1+B1+C1 và % mol trong copolyme thứ hai được tính trên tổng số mạch nhánh A2+B2+C2.
12. Chế phẩm phủ chống hà theo điểm bất kỳ trong số các điểm trên, trong đó R3 là nhóm alkyl mạch thẳng, nhánh hoặc vòng hoặc aryl, tùy ý được thế với một hoặc nhiều các nguyên tử khác loại được chọn từ O, N, S, hoặc nhóm halogen, trong đó tổng số nguyên tử cacbon trong R3 và R6 trong từng mạch nhánh B1 và B2 thay đổi trong phạm vi từ 5 đến 40, ưu tiên hơn là 5 đến 25.

13. Chế phẩm phủ chống hà bao gồm:

(a) thành phần có các tính chất diệt sinh vật biển,

(b) copolyme thứ nhất, và

(c) copolyme thứ hai khác với copolyme thứ nhất,

trong đó copolyme thứ nhất có thể thu được từ ít nhất các monome có công thức (I), các monome có công thức (II) và tùy chọn các monome có công thức (III); và copolyme thứ hai có thể thu được từ ít nhất các monome có công thức (I), các monome có công thức (III) và tùy chọn các monome có công thức (II), trong đó:

các monome có công thức (I) có công thức cấu tạo $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^5)-\text{Y}-\text{R}^1\text{Z}^{(+)}\text{R}^{2(-)}$;

các monome có công thức (II) có công thức cấu tạo $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^5)-\text{Y}-\text{R}^3$;

các monome có công thức (III) có công thức cấu tạo $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^5)-\text{Y}-\text{R}^4$;

trong đó:

R^5 là H hoặc CH_3 ,

Z là nhóm amoni bậc bốn hoặc nhóm phosphoni bậc bốn;

Y là $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$, $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$, $-\text{O}-$;

R^1 là alkylen hóa trị hai có 2 hoặc 3 đến 12 nguyên tử cacbon;

R^2 là phần dư anion của đối ion axit có nhóm hydrocacbon béo, thơm, hoặc alkaryl;

R^3 là nhóm hydrocacbon, tùy ý được thế với một hoặc nhiều các nguyên tử khác loại được chọn từ O, N, S, hoặc nhóm halogen, trong đó tổng số nguyên tử cacbon trong R^3 và R^5 trong cùng monome là 5 hoặc hơn; và

R^4 là nhóm hydrocacbon, tùy ý được thế với một hoặc nhiều các nguyên tử khác loại được chọn từ O, N, S, hoặc nhóm halogen, trong đó tổng số nguyên tử cacbon trong R^4 và R^5 trong cùng monome thay đổi trong phạm vi từ 1 đến 4.

14. Phương pháp tạo cho nền tính năng chống hà trong môi trường nước bằng cách:

- (a) cung cấp chế phẩm phủ chống hà như được xác định trong các điểm từ 1 đến 13,
- (b) phủ chế phẩm phủ lên nền,
- (c) để chế phẩm phủ đóng rắn để tạo thành lớp phủ,
- (d) đặt nền trong nền được phủ trong môi trường nước.