



(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)



1-0031192

(51)⁷ C09D 5/16

(13) B

(21) 1-2017-01505

(22) 26/10/2015

(86) PCT/EP2015/074691 26/10/2015

(87) WO 2016/066566 A1 06/05/2016

(30) 14190685.9 28/10/2014 EP

(45) 25/02/2022 407

(43) 25/10/2017 355A

(73) AKZO NOBEL COATINGS INTERNATIONAL B.V. (NL)

Velperweg 76, NL-6824 BM Arnhem, the Netherlands

(72) RAMSDEN, Richard Mark (GB); BASSARAB, Paul (GB); PRICE, Clayton (GB).

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

(54) CHẾ PHẨM PHỦ CHỐNG HÀ BAO GỒM POLYME CHỨA NHÓM ESTE SILYL VÀ POLYME CHỨA NHÓM SULFONAT AMONI/PHOSPHONI BẬC BỐN, PHƯƠNG PHÁP CHỐNG HÀ VÀ NỀN ĐƯỢC PHỦ BẰNG CHẾ PHẨM PHỦ NÀY

(57) Sáng chế liên quan đến chế phẩm phủ chống hà bao gồm thành phần có tính chất diệt sinh vật đối với sinh vật biển và (a1) polyme có nhóm amoni bậc bốn và/hoặc nhóm phosphoni bậc bốn liên kết với mạch chính của polyme, nhóm amoni bậc bốn và/hoặc nhóm phosphoni bậc bốn được trung hòa bởi bazơ liên hợp của axit sulfonic có nhóm hydrocarbyl béo, thơm hoặc alkaryl, và (a2) polyme chứa các nhóm este silyl.

Sáng chế còn đề xuất phương pháp bảo vệ kết cấu nhân tạo chìm trong nước chống hà, và nền được phủ chế phẩm phủ chống hà này.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế liên quan đến chế phẩm phủ chống hà, đặc biệt dùng cho hàng hải, phương pháp bảo vệ kết cấu nhân tạo chìm trong nước và nền hoặc kết cấu được phủ chế phẩm phủ chống hà.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Kết cấu nhân tạo như thân tàu, phao, dàn khoan, dàn sản xuất dầu, và đường ống chìm trong nước dễ bị sinh vật biển như tảo xanh và tảo nâu, hà, trai và tương tự bám bẩn. Kết cấu như vậy thường bằng kim loại, nhưng cũng có thể bao gồm các vật liệu kết cấu khác như bê tông. Hiện tượng hà gây thiệt hại cho thân tàu, vì nó tăng trở lực ma sát trong quá trình chuyển động trong nước, hậu quả là giảm vận tốc và tăng chi phí nhiên liệu. Hiện tượng này cũng gây thiệt hại cho kết cấu tĩnh như chân dàn khoan, dàn sản xuất dầu, trước tiên vì trở lực của lớp hà dày với sóng và dòng chảy có thể gây ra ứng suất nguy hiểm tiềm tàng không thể dự báo được trong kết cấu, và, thứ hai, vì hà làm cho rất khó quan sát tìm các khiếm khuyết của kết cấu như nứt do ứng suất hoặc bị ăn mòn. Đó cũng là thiệt hại ở đường ống như ống vào và ra của nước làm mát, vì diện tích mặt cắt hiệu dụng giảm do bị hà bám, với kết quả là lưu lượng giảm.

Đã biết người ta sử dụng sơn chống hà, ví dụ, làm chất phủ ngoài thân tàu, để ngăn chặn quá trình dính bám và phát triển của sinh vật biển như hà và tảo, nói chung bằng cách phóng thích chất diệt sinh vật biển đó.

Thông thường, sơn chống hà có chất kết dính tương đối trơ và bột màu có tính diệt sinh vật thấm rửa từ sơn. Một số các chất kết dính đã và đang được sử dụng là nhựa vinyl và nhựa thông. Nhựa vinyl không tan trong nước biển và sơn nền nhựa vinyl có hàm lượng bột màu cao để có sự tiếp xúc giữa các hạt bột màu để bảo đảm quá trình thấm rửa. Nhựa thông là nhựa khá dòn, tan nhẹ trong nước biển. Sơn chống hà nền nhựa thông được gọi là sơn có nền tan hoặc sơn hao mòn. Bột màu diệt sinh vật thấm rửa rất chậm ra khỏi nền chất kết dính nhựa thông đang sử dụng, để lại nền

xương nhựa thông bị rửa sạch ra khỏi bề mặt thân tàu để cho phép quá trình thẩm rửa bột màu diệt sinh vật từ sâu bên trong màng sơn.

Nhiều loại sơn chống hà thành công trong các năm gần đây là sơn “polyme tự đánh bóng” có nền là chất kết dính polyme là chất mà các bán phần tri-organotin (organotin: cơ thiếc) tạo liên kết hóa học và từ đó các bán phần diệt sinh vật bị nước biển thủy phân từ từ. Trong các hệ chất kết dính như vậy, các nhóm phụ của đơn vị polyme mạch thẳng bị cắt đứt trong bước đầu tiên bởi phản ứng với nước biển, kết quả là khung polyme còn lại trở thành có thể tan hoặc phân tán trong nước. Trong bước thứ hai, khung có thể tan hoặc phân tán trong nước tại bề mặt lớp sơn trên tàu bị rửa hoặc ăn mòn. Hệ sơn như vậy được mô tả, ví dụ như trong GB-A-1 457 590. Vì việc sử dụng tri-organotin đã bị luật pháp hạn chế và sẽ bị cấm trên toàn thế giới, có nhu cầu đối với các chất chống hà thay thế có thể sử dụng trong chế phẩm chống hà.

Polyme có các nhóm amoni/phosphoni bậc bốn được che bởi axit là ví dụ về polyme kết dính có các nhóm chức bị chặn, trong đó các nhóm chức bị chặn có thể bị thủy phân, phân rã hoặc trao đổi với nước biển, kết quả là bộ khung polyme còn lại trở nên tan được hoặc phân tán được trong nước biển, trong đó các nhóm chặn có độc tính thấp, tốt hơn là không phải chất diệt sinh vật. WO2004/018533 mô tả chế phẩm phủ chống hà gồm polyme chứa các nhóm amoni bậc bốn được che với bazơ liên hợp của axit carboxylic (tức là các nhóm amoni bậc bốn được che với anion monoeste cacbonat).

Người ta cũng đã biết sử dụng polyme có các nhóm este silyl trong các hệ sơn chống hà tự làm sạch như được mô tả trong các tài liệu WO 00/77102 A1, US 4,593,055, US 5,436,284 và WO2005005516.

Không tài liệu nào trong các tài liệu trên chỉ ra cách để điều chế chế phẩm phủ chống hà gồm polyme có các nhóm este silyl và polyme có amoni/phosphoni bậc bốn được che với axit sulfonic.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Chế phẩm phủ theo sáng chế cần có cả theo sáng chế cần có cả hai, tức là polyme amoni/phosphoni bậc bốn được che với axit sulfonic và polyme chứa các nhóm este silyl. Điều đáng ngạc nhiên là các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng các

lớp phủ bao gồm hỗn hợp polyme này có khả năng chống hà ưu việt so với các lớp phủ chỉ chứa một trong các loại polyme đó.

Các tác giả sáng chế cũng phát hiện ra rằng lớp phủ chống hà theo sáng chế vẫn ổn định, và có mức độ nguyên vẹn cao, tức là hầu như không thấy nứt và bám dính tốt, đặc biệt là khi được phủ lên các phần của tàu mà lớp phủ bị luân phiên ướt và khô, ví dụ như tại mớn nước. Ngoài ra, chế phẩm phủ theo sáng chế có thời gian khô đủ ngắn. Hơn nữa, chế phẩm phủ theo sáng chế có sự cân bằng tốt hơn giữa việc khô nhanh sau khi phủ và độ ổn định trong quá trình bảo quản.

Sáng chế liên quan đến chế phẩm phủ chống hà bao gồm thành phần có tính chất diệt sinh vật đối với sinh vật biển và

(a1) polyme chứa các nhóm amoni bậc bốn và/hoặc các nhóm phosphoni bậc bốn liên kết với trục của polyme, các nhóm amoni bậc bốn và/hoặc các nhóm phosphoni bậc bốn được trung hòa bởi bazơ liên hợp của axit sulfonic có nhóm hydrocarbyl béo, thơm hoặc alkaryl, và

(a2) polyme chứa các nhóm este silyl.

Chế phẩm phủ chống hà theo sáng chế có thể được bào chế sao cho nó có VOC dưới 400g/l và độ nhớt ở độ trượt cao dưới 20 poise ở 25°C.

Nồng độ VOC của chế phẩm có thể được đo theo phương pháp tham chiếu 24 của EPA kết hợp với tiêu chuẩn ASTM D 3960-02 hoặc tính theo tiêu chuẩn ASTM D 5201-01. Cả hai phương pháp thường dẫn đến kết quả tương tự. Khi giá trị được nêu ra đối với độ nhớt của dung dịch polyme hoặc chế phẩm phủ theo sáng chế, đó là độ nhớt trượt cao được đo bằng nhớt kết nón và đĩa theo tiêu chuẩn ASTM D 4287-00.

Thông thường, bazơ liên hợp của axit sulfonic chứa nhóm hydrocarbyl béo, thơm hoặc alkaryl có ít nhất 6 nguyên tử cacbon.

Polyme chứa các nhóm este silyl (a2) có thể có khối lượng phân tử trung bình khối dưới 70000. Polyme chứa các nhóm este silyl (a2) có thể có khối lượng phân tử trung bình khối trên 10000 và dưới 70000.

Khối lượng phân tử trung bình khối của polyme (a1) và polyme (a2) có thể được đo bằng phương pháp GPC (sắc khí thẩm thấu gel) và được tính dưới dạng trọng lượng phân tử tuyệt đối. Có thể xác định trọng lượng phân tử tuyệt đối từ phương pháp

GPC GPC bằng phương pháp dò bộ ba, sử dụng kết hợp các cảm biến tán xạ ánh sáng, nồng độ và máy đo độ nhớt. Có thể tiến hành GPC polyme (a1) một cách tiện lợi bằng cách sử dụng hexaflorisopropanol (HFIP) làm dung môi.

Độ đa phân tán (D), đôi khi được gọi là phân bố trọng lượng phân tử, được xác định là tỉ số giữa khối lượng phân tử trung bình khối (Mw) và khối lượng phân tử trung bình số (Mn) của polyme ($D=Mw/Mn$). Cũng có thể xác định độ đa phân tán bằng phương pháp GPC.

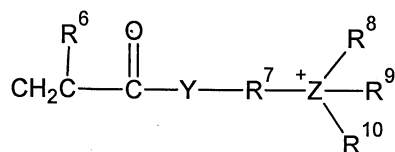
Tỉ lệ khối lượng giữa polyme (a1) và polyme (a2) trong chế phẩm phủ chống hà có thể thay đổi trong phạm vi từ 1:20 đến 20:1, tốt hơn là từ 1:4 đến 4:1, tốt hơn là từ 3:1 đến 1:3, và tốt nhất là từ 65:35 đến 35:65.

Polyme (a1) và/hoặc polyme (a2) có thể là polyme (met)acrylic. (Met)acrylic polyme có nghĩa là polyme có thể thu được bằng cách polyme hóa axit acrylic, axit metacrylic, hoặc dẫn xuất muối, este, amit hoặc nitril của chúng, tùy ý với một hoặc nhiều monome vinyl có thể polyme hóa khác. Polyme (met)acrylic thông thường nhất là polyme có thể thu được bằng cách polyme hóa monome este axit acrylic (“monome acrylat”) và/hoặc monome este axit metacrylic (“monome metacrylat”), và tùy ý một hoặc nhiều monome vinyl khác có thể polyme hóa.

Polyme (a1) cũng có thể là polyme (met)acrylic có mạch bên trên đó có các nhóm amoni bậc bốn và/hoặc các nhóm phosphoni bậc bốn, và các nhóm amoni bậc bốn và/hoặc các nhóm phosphoni bậc bốn bị trung hòa bởi bazơ liên hợp của axit sulfonic có nhóm hydrocarbyl béo, thơm hoặc alkaryl.

Polyme (a2) cũng có thể là polyme (met)acrylic có mạch bên trên đó có nhóm silyl este.

Có thể thu được polyme (a1) bằng cách polyme hóa monome có Công thức (I), tùy ý với một hoặc nhiều monome có một hoặc nhiều liên kết đôi olefin (“monome vinyl có thể polyme hóa”)



(I)

trong đó Y là O hoặc NH,

Z⁺ là N⁺ hoặc P⁺,

R⁶ là nguyên tử hydro hoặc nhóm alkyl C₁-C₄, tốt hơn là hydro hoặc nhóm alkyl C₁-C₂,

R⁷ là nhóm hydrocacbon C₂ hoặc C₃-C₁₂ hóa trị hai, tốt hơn là nhóm hydrocacbon C₂ hoặc C₃-C₈ hóa trị hai, tốt hơn là nhóm hydrocacbon C₂ hoặc C₃-C₄ hóa trị hai,

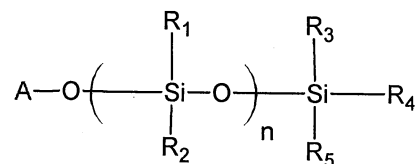
R⁸ và R⁹ độc lập với nhau là nhóm alkyl C₁-C₆, tốt hơn là metyl, hoặc nhóm phenyl được thể tùy chọn,

R¹⁰ là nhóm alkyl C₁-C₅,

X⁻ là bazơ liên hợp của axit sulfonic có nhóm hydrocarbyl béo, thơm hoặc alkaryl.

Đối ion (tức là X⁻) của polyme (a1) có thể là bazơ liên hợp của axit sulfonic có từ 6 đến 50 nguyên tử cacbon.

Tốt hơn là polyme chứa các nhóm este silyl (a2) có ít nhất một mạch bên có ít nhất một nhóm cuối mạch có Công thức (II):



(II)

trong đó A là nhóm -C(O)- hoặc -S(O)₂O- hóa trị hai, n bằng 0 hoặc là số nguyên từ 1 đến 50, và R₁, R₂, R₃, R₄, và R₅ được chọn độc lập với nhau từ nhóm bao gồm alkyl C₁₋₂₀- được thể tùy chọn, alkoxy C₁₋₂₀- được thể tùy chọn, aryl C₁₋₂₀ được thể tùy chọn, và aryloxy C₁₋₂₀ được thể tùy chọn.

Polyme (a2) có thể là polyme (met)acrylic có các mạch bên theo (II).

Thông thường, n bằng 0 và R₃, R₄, và R₅ giống hoặc khác nhau và là metyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, hoặc phenyl.

Chế phẩm phủ chống hà có thể có thêm vật liệu nhựa thông và/hoặc polyme tạo

màng không tan trong nước, không thủy phân (a3). Polyme tạo màng không tan trong nước, không thủy phân (a3) có thể là polyme este acrylat hoặc polyme vinyl ete.

Chế phẩm phủ chống hà có thể có hàm lượng rắn ít nhất là 55 % khối lượng.

Sáng chế còn liên quan đến phương pháp bảo vệ kết cấu nhân tạo chìm trong nước chống hà bằng cách phủ chế phẩm phủ chống hà lên kết cấu nhân tạo, để cho chế phẩm phủ chống hà tạo thành lớp phủ và sau đó nhúng chìm kết cấu nhân tạo đã phủ vào nước. Ví dụ về kết cấu nhân tạo là thân tàu, phao, dàn khoan, dàn sản xuất dầu và đường ống.

Sáng chế còn liên quan đến nền hoặc kết cấu được phủ chế phẩm phủ chống hà.

Mô tả chi tiết sáng chế

Polyme amoni/phosphoni bậc bốn được che với axit sulfonic (a1)

Chế phẩm phủ chống hà gồm có polyme chứa 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 được trung hòa bởi bazơ liên hợp của axit sulfonic có nhóm hydrocarbyl béo, thơm hoặc alkaryl. Polyme này được gọi là polyme amoni/phosphoni bậc bốn được che với axit sulfonic.

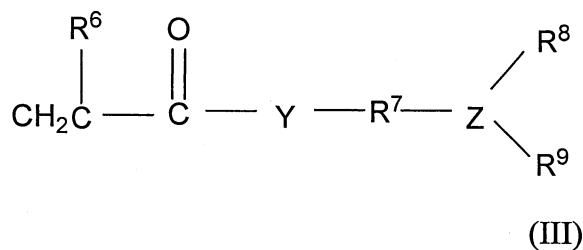
Tốt hơn là polyme amoni/phosphoni bậc bốn được che với axit sulfonic (a1) có khối lượng phân tử trung bình khối trên 10000. Ví dụ, khối lượng phân tử trung bình khối của polyme (a1) có thể trên 10000, và dưới 90000.

Nhóm amoni/phosphoni thông thường nằm trên mạch bên của trục chính của polyme.

Thông thường bazơ liên hợp của axit sulfonic chứa nhóm hydrocarbyl béo, thơm hoặc alkaryl (tốt hơn là béo) và có ít nhất 6 nguyên tử cacbon.

Có thể thu được polyme amoni/phosphoni được che axit sulfonic bằng quy trình bao gồm các bước như sau:

- chuyển monome có nhóm chức amin- hoặc phosphin- có Công thức (III) thành bậc bốn:



với dialkyl cacbonat trong đó mỗi nhóm alkyl độc lập là alkyl C₁-C₅

trong đó:

Y là O hoặc NH, Z là N hoặc P, R⁶ là nguyên tử hydro hoặc nhóm alkyl C₁-C₄, tốt hơn là hydro hoặc nhóm alkyl C₁-C₂,

R⁷ là nhóm hydrocacbon C₂ hoặc C₃-C₁₂ hóa trị hai, tốt hơn là nhóm hydrocacbon C₂ hoặc C₃-C₈ hóa trị hai, tốt hơn là nhóm hydrocacbon C₂ hoặc C₃-C₄ hóa trị hai,

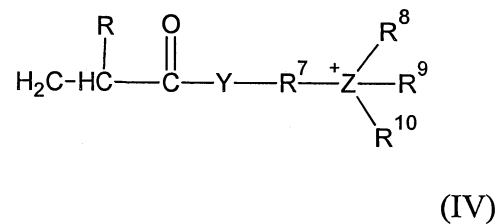
R⁸ và R⁹ độc lập với nhau là nhóm alkyl C₁-C₆, tốt hơn là metyl, hoặc nhóm phenyl được thể tùy chọn.

- thay thế đối ion của monome amoni/phosphoni đã chuyển thành bậc bốn với đối ion sulfonat dẫn xuất từ axit sulfonic có nhóm hydrocacbon béo, thơm hoặc alkaryl. Tốt hơn là axit sulfonic có nhómm hydrocacbon béo, tốt hơn là có ít nhất 6 nguyên tử cacbon. Bước này tạo thành monome amoni/phosphoni bậc bốn được che với đối ion, trong đó đối ion bao gồm bazơ liên hợp (phần dư anion) của axit sulfonic, tốt hơn là trong đó bazơ liên hợp của axit sulfonic có nhóm hydrocacbon béo, tốt hơn là có ít nhất 6 nguyên tử cacbon.

- polyme hóa ít nhất một monome amoni/phosphoni bậc bốn được che axit sulfonic.

Công đoạn chuyển monome có nhóm chức amin- hoặc phosphin- có Công thức (III) thành bậc bốn [Công đoạn 1] có thể được thực hiện bằng cách cho monome có Công thức (III) phản ứng với dialkyl cacbonat trong đó mỗi nhóm alkyl độc lập với nhau là nhóm alkyl C₁-C₅. Dialkyl cacbonat có thể, ví dụ, là dimetyl cacbonat, etylmetyl cacbonat, dietyl cacbonat, hoặc dipropyl cacbonat. Ưu tiên là dimetyl cacbonat.

Công đoạn chuyển monome có nhóm chức amin/phosphin monome có Công thức (III) thành bậc bốn trong đó sử dụng dialkyl cacbonat cho ra monome có nhóm chức amoni/phosphoni bậc bốn có Công thức (IV):



trong đó:

Y là O hoặc NH,

Z⁺ là N⁺ hoặc P⁺,

R⁶ là nguyên tử hydro hoặc nhóm alkyl C₁-C₄, tốt hơn là hydro hoặc nhóm alkyl C₁-C₂,

R⁷ là nhóm hydrocacbon C₂ hoặc C₃-C₁₂ hóa trị hai, tốt hơn là nhóm hydrocacbon C₂ hoặc C₃-C₈ hóa trị hai, tốt hơn là nhóm hydrocacbon C₂ hoặc C₃-C₄ hóa trị hai,

R⁸ và R⁹ độc lập với nhau là nhóm alkyl C₁-C₆, tốt hơn là metyl, hoặc nhóm phenyl được thể tùy chọn,

R¹⁰ là nhóm alkyl C₁-C₅, tốt hơn là R⁵ là metyl,

và W⁻ là anion [O-C(O)-R¹¹]⁻, trong đó R¹¹ là alkyl hóa trị một (ví dụ như alkyl C₁-C₃). (tức là W⁻ là ion monoeste cacbonat ion)

Điều kiện phản ứng có thể như được mô tả trong tài liệu EP-A-291 074 về quá trình chuyển amin bậc ba R^xR^yR^zN thành bậc bốn trong đó R^x, R^y, và R^z là các phần dư hydrocacbon. Ví dụ, monome có nhóm chức amin có Công thức (III) và dialkyl cacbonat có thể được dùng với tỉ lệ mol từ 0,2 đến 5. Thông thường, phản ứng có thể xảy ra có hoặc không dung môi, với nhiệt độ phản ứng từ 20°C đến 200°C.

Tốt hơn là phản ứng được tiến hành ở nhiệt độ từ 115°C đến 135°C với sự hiện diện của rượu, tốt hơn là metanol, dưới áp suất cao từ khoảng 90 psi đến psi (6,1 10⁵ Pa đến 6,8 10⁵ Pa).

Bước thay thế đổi ion cacbonat của monome amoni/phosphoni [Bước 2] có thể được thực hiện bằng cách sử dụng axit sulfonic có nhóm hydrocacbon béo, thơm, hoặc alkaryl.

Tốt hơn là, nhóm hydrocacbon của axit sulfonic có ít nhất 6 nguyên tử cacbon, tốt hơn là ít nhất 8 nguyên tử cacbon. Nhóm hydrocacbon của axit sulfonic tốt hơn là có đến 50 nguyên tử cacbon, tốt hơn là đến 30 nguyên tử cacbon, và tốt nhất là đến 20 nguyên tử cacbon.

Bước polyme hóa monome có nhóm chức amoni/phosphoni bậc bốn được che bằng axit sulfonic [Bước 3] có thể được thực hiện bằng cách cho monome có nhóm chức amoni/phosphoni bậc bốn được che bằng axit sulfonic phản ứng với một hoặc nhiều monome vinyl có thể polyme hóa (monome vinyl có thể polyme hóa là monome có một hoặc nhiều liên kết đôi olefin).

Do đó có thể thu được polyme (a1) bằng cách polyme hóa monome có nhóm chức amoni/phosphoni bậc bốn được che bằng axit sulfonic (có thể có cấu tạo theo Công thức (I)) với một hoặc nhiều monome vinyl có thể polyme hóa.

Ví dụ về monome vinyl có thể polyme hóa gồm este (met)acrylat như metyl metacrylat, etyl metacrylat, butyl metacrylat, 2-etylhexyl metacrylat, 2-hydroxyetyl metacrylat, và metoxyetyl metacrylat; este axit maleic như dimetyl maleat và dietyl maleat; este axit fumaric như dimetyl fumarat và dietyl fumarat; styren, vinyl toluen, α -metyl-styren, vinyl clorua, vinyl axetat, butadien, acrylamit, acrylonitril, axit metacrylic, axit acrylic, isobornyl metacrylat, axit maleic, và hỗn hợp của chúng.

Tốt hơn là, một hoặc nhiều monome vinyl có thể polyme hóa bao gồm este của axit (met)acrylic với rượu có ít nhất 4 nguyên tử cacbon. Ví dụ về este thích hợp của axit (met)acrylic với rượu có ít nhất 4 nguyên tử carbon gồm n-butyl (met)acrylat, iso-butyl (met)acrylat, tert-butyl (met)acrylat, n-pentyl (met)acrylat, iso-pentyl (met)acrylat, neo-pentyl (met)acrylat, n-hexyl (met)acrylat, iso-hexyl (met)acrylat, xyclohexyl (met)acrylat, benzyl (met)acrylat, phenyl (met)acrylat, etylhexyl (met)acrylat, octyl (met)acrylat, bornyl (met)acrylat, và isobornyl (met)acrylat. Do đó có thể thu được polyme (a1) bằng cách polyme hóa monome có nhóm chức amoni/phosphoni bậc bốn được che bằng axit sulfonic với ít nhất butyl (met)acrylat hoặc isobornyl (met)acrylat. Monome như vậy tương đối kỵ nước. Có thể điều chỉnh

tốc độ đánh bóng của lớp phủ bằng cách sử dụng hỗn hợp monome (met)acrylat ưa nước và kỵ nước. Ví dụ về comonome ưa nước tùy chọn là metoxy ethyl (met)acrylat hoặc các dẫn xuất polyetylen oxit cao hơn, như etoxy ethyl (met)acrylat, propoxy ethyl (met)acrylat, butoxy ethyl (met)acrylat, polyoxyetylen glycol monoalkyl ete (met)acrylat, như polyoxyetylen (n=8) glycol monomethyl ete metacrylat, hoặc N-vinyl pyrrolidon. Do đó có thể thu được polyme (a1) bằng cách polyme hóa monome có nhóm chức amoni/phosphoni bậc bốn được che bằng axit sulfonic với hỗn hợp các monome (met)acrylat ưa nước và kỵ nước.

Trong phương án khác, có thể thu được polyme có nhóm chức amoni/phosphoni được che bằng axit sulfonic bằng phản ứng của polyme chứa các nhóm amoni bậc bốn/phosphoni được che với anion monoeste cacbonat, với axit sulfonic có nhóm hydrocacbon béo, thơm, hoặc alkaryl. Lý tưởng là nhóm hydrocacbon có ít nhất 6 nguyên tử cacbon.

Vận tốc là sơn theo sáng chế hòa tan hoặc hao mòn trong nước biển có thể được điều chỉnh bằng cấu trúc của các nhóm chặn, hầu như chẳng có khó khăn gì liên quan đến độ tính của nhóm bị phóng thích. Tốt hơn là, nhóm chặn có các phần dư anion của một hoặc nhiều axit có nhóm hydrocacbon béo với từ 6 đến 50 nguyên tử cacbon, more tốt hơn là 6 đến 20 nguyên tử cacbon.

Quá trình đồng trùng hợp cộng có thể được thực hiện với bất kỳ trong số các monome vinyl có thể polyme hóa nêu trên. Monome vinyl có thể polyme hóa có thể được điều chế bằng cách cho este hoặc amit của alkyl, alkoxyalkyl, carboxylic hoặc rượu hoặc amin vòng khác loại với axit carboxylic chưa bão hòa, như methyl acrylat hoặc metacrylat, butyl acrylat hoặc metacrylat, isobutyl acrylat hoặc metacrylat, và isobornyl acrylat hoặc metacrylat.

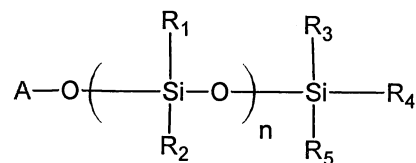
Polyme chứa các nhóm este silyl (a2)

Polyme chứa các nhóm este silyl (a2) tốt hơn là có khối lượng phân tử trung bình khối trên 10000. Tốt hơn là khối lượng phân tử trung bình khối của polyme (a2) trên 20000, và dưới 70000.

Polyme (a2) tốt hơn là có độ đa phân tán trên 1,1; độ đa phân tán tốt hơn là dưới 3,0, tốt hơn là dưới 2,8.

Tốt hơn là, trên 10 % khối lượng (khối lượng), tốt hơn là trên 30 % khối lượng, và tốt hơn là trên 40 % khối lượng monome tạo thành polyme (a2) khi được polyme hóa tạo ra các mạch bên có nhóm chức silyl este. Tốt hơn là, dưới 70 % khối lượng, tốt hơn là dưới 60 % khối lượng monome tạo thành polyme (a2) khi được polyme hóa tạo ra các mạch bên có nhóm chức silyl este.

Polyme chứa các nhóm este silyl (a2) tốt hơn là có ít nhất một mạch bên có ít nhất một nhóm cuối mạch có Công thức (II):



(II)

trong đó A là nhóm $-\text{C}(\text{O})-$ hoặc $-\text{S}(\text{O})_2\text{O}-$ hóa trị hai, n bằng 0 hoặc là số nguyên từ 1 đến 50, và R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , và R_5 được chọn độc lập với nhau từ nhóm bao gồm alkyl C_{1-20} - được thể tùy chọn, alkoxy C_{1-20} - được thể tùy chọn, aryl C_{1-20} được thể tùy chọn, và aryloxy C_{1-20} được thể tùy chọn.

Tốt hơn là, n bằng 0 và R_3 , R_4 , và R_5 giống hoặc khác nhau và là metyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, hoặc phenyl.

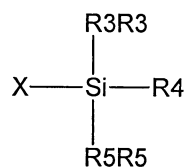
Trong bối cảnh của bản mô tả này, thuật ngữ alkyl C_{1-20} -thể hiện các nhóm hydrocacbon mạch thẳng, phân nhánh và vòng có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon, như metyl, etyl, propyl, isopropyl, n-butyl, iso-butyl, sec-butyl, tert-butyl, pentyl, hexyl, xyclohexyl, heptyl, octyl, nonyl, decyl, undecyl, dodexyl, tertadecyl, hexadecyl, octadecyl, và icosyl. Thuật ngữ alkoxy C_{1-20} - có thể có nghĩa là alkyl oxy C_{1-20} , như metoxy, etoxy, propoxy, isopropoxy, n-butoxy, iso-butoxy, sec-butoxy, tert-butoxy, pentoxy, hexoxy, xyclohexoxy, heptoxy, octoxy, nonoxy, decoxy, undecoxy, dodecoxy, tertadecoxy, hexadecoxy, octadecoxy, và ocosoxy. Thuật ngữ aryl được hiểu là vòng hoặc hệ vòng carboxylic thơm, như phenyl, naphtyl, biphenyl, và xylyl. Thuật ngữ “được thể tùy chọn” được dùng để chỉ nhóm liên quan có thể được thể với các nhóm thể một hoặc nhiều lần, tốt hơn là 1 đến 5 lần. Các nhóm thể có thể là, ví dụ, hydroxy, alkyl, hydroxyalkyl, alkylcacbonyloxy, carboxy, alkoxycacbonyl, alkoxy, alkenyloxy, oxo, alkylcacbonyl, aryl, amino, alkylamino, carbamoyl,

alkylaminocacbonyl, aminoalkylaminocacbonyl, aminoalkylaminocacbonyl, alkylcacbonylamin, xyano, guanidino, carbamido, alkanoyloxy, sulfono, alkylsulfonyloxy, nitro, sulfanyl, alkylthio, và halogen.

Có thể thu được polyme chứa các nhóm este silyl (a2) bằng cách polyme hóa (i) một hoặc nhiều monome vinyl có thể polyme hóa với (ii) một hoặc nhiều monome có các nhóm este silyl và một hoặc nhiều liên kết đôi olefin.

Ví dụ về monome vinyl có thể polyme hóa có thể dùng để điều chế polyme (a2) tương tự như monome vinyl có thể polyme hóa có thể dùng để điều chế polyme (a1) và bao gồm, ví dụ, polyme este axit (met)acrylic như axit metacrylic, axit acrylic, este (met)acrylat như metyl metacrylat, etyl metacrylat, butyl metacrylat, 2-ethylhexyl metacrylat, n-butyl (met)acrylat, iso-butyl (met)acrylat, tert-butyl (met)acrylat, n-pentyl (met)acrylat, iso-pentyl (met)acrylat, neo-pentyl (met)acrylat, n-hexyl (met)acrylat, iso-hexyl (met)acrylat, xyclohexyl (met)acrylat, benzyl (met)acrylat, phenyl (met)acrylat, etylhexyl (met)acrylat, octyl (met)acrylat, bornyl (met)acrylat, và isobornyl (met)acrylat, metoxy etyl (met)acrylat hoặc dẫn xuất polyetylen oxit cao hơn, như etoxy etyl (met)acrylat, propoxyetyl(met)acrylat, butoxyetyl (met)acrylat, 2-hydroxyetyl metacrylat, polyoxyetylen glycol monoalkyl ete (met)acrylat, như polyoxyetylen (n=8) glycol monometyl ete metacrylat; axit maleic và este của axit maleic như dimetyl maleat và dietyl maleat; axit fumaric và este axit fumaric như dimetyl fumarat và dietyl fumarat; styren; vinyl toluen; α -metyl-styren; vinyl clorua; vinyl axetat; butadien; acrylamit; acrylonitril; N-vinyl pyrrolidon; và các hỗn hợp của chúng.

Ví dụ về monome thích hợp có các nhóm este silyl và một hoặc nhiều liên kết đôi olefin bao gồm monome có Công thức (V):



(V)

trong đó R₃, R₄, và R₅ được chọn độc lập với nhau từ nhóm bao gồm alkyl C₁₋₂₀ được thể tùy chọn, alkoxy C₁₋₂₀ được thể tùy chọn, aryl C₁₋₂₀ được thể tùy chọn, và

aryloxy C₁₋₂₀ được thể tùy chọn, và X là nhóm (met)acryloyloxy, nhóm maleinoyloxy, nhóm fumaroyloxy hoặc nhóm itaconyloxy.

Tốt hơn là, n bằng 0 và R₃, R₄, và R₅ giống hoặc khác nhau và là methyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, hoặc phenyl.

Có thể điều chế monome có Công thức (V), ví dụ, theo phương pháp được mô tả trong tài liệu EP 0 297 505 hoặc theo phương pháp được mô tả trong tài liệu EP 1 273 589 và các tài liệu tham khảo được chỉ ra trong bản mô tả này. Do đó polyme chứa các nhóm este silyl có thể là polyme (met)acrylic chứa các nhóm este silyl.

Monome có các nhóm este silyl và một hoặc nhiều liên kết đôi olefin có là một trong số các hợp chất sau: trimetylsilyl (met)acrylat, trietylsilyl (met)acrylat, tri-n-propylsilyl (met)acrylat, triisopropylsilyl (met)acrylat, tri-n-butylsilyl (met)acrylat, triisobutylsilyl (met)acrylat, tri-tert-butylsilyl (met)acrylat, tri-n-amylsilyl (met)acrylat, tri-n-hexylsilyl (met)acrylat, tri-n-octylsilyl (met)acrylat, tri-n-dodecylsilyl (met)acrylat, triphenylsilyl (met)acrylat, tri-p-methylphenylsilyl (met)acrylat, tribenzylsilyl (met)acrylat, dimethylphenylsilyl (met)acrylat, dimethylcyclohexyl (met)acrylat, etyldimethylsilyl (met)acrylat, n-butyldimethylsilyl (met)acrylat, t-butyldimethylsilyl (met)acrylat, diisopropyl-n-butylsilyl (met)acrylat, n-octyldi-n-butylsilyl (met)acrylat, diisopropylstearyl silyl (met)acrylat, dicyclohexylphenylsilyl (met)acrylat, t-butyl diphenylsilyl (met)acrylat, và lauryldiphenylsilyl (met)acrylat. Tốt hơn là polyme chứa các nhóm este silyl (a2) được điều chế từ ít nhất một trong số các monome triisopropylsilyl (met)acrylat, tributylsilyl (met)acrylat, hoặc triisobutylsilyl (met)acrylat.

Nói chung, nhiệt độ phản ứng mà polyme chứa các nhóm este silyl (a2) được điều chế có ảnh hưởng đến trọng lượng phân tử của polyme. Trọng lượng phân tử có thể được điều chỉnh bổ sung hoặc cách khác bởi lượng chất khơi mào được sử dụng và/hoặc thêm chất chuyển biến đổi, ví dụ như thiol. Loại chất khơi mào ảnh hưởng đến mức độ đa phân tán. Ví dụ, độ đa phân tán có thể được giảm đi bằng cách chọn chất khơi mào azo, ví dụ như azobis-isobutyronitril hoặc azobis-methylbutyronitril. Trong phương án khác hoặc thêm cách khác, dung môi trong đó diễn ra phản ứng có thể được điều chỉnh để điều chỉnh trọng lượng phân tử và độ đa phân tán của polyme. Độ nhớt của dung dịch polyme chứa các nhóm este silyl và/hoặc chế phẩm phủ có thể được

điều chỉnh bằng cách điều chỉnh trọng lượng phân tử của polyme và/hoặc điều chỉnh độ đa phân tán của polyme, và/hoặc điều chỉnh hàm lượng rắn.

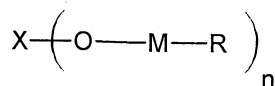
Các thành phần tùy chọn:

Chế phẩm phủ chống hà có thể có thêm nhựa là chất có phản ứng với nước biển, và/hoặc tan nhẹ hoặc nhạy với nước trong nước biển.

Các nhựa khác đó có thể lên đến 50% khối lượng của tổng khối lượng chế phẩm phủ.

Polyme phản ứng với nước biển khác

Chế phẩm phủ có thể tùy ý có thêm các polyme phản ứng với nước biển khác. Ví dụ như polyme tạo màng có nhóm chức axit, nhóm chức axit bị chặn bởi các nhóm có thể thủy phân hoặc phân rã để còn lại polyme có thể tan trong nước biển, các nhóm chặn được chọn từ nguyên tử kim loại hóa trị hai liên kết với phần dư hydroxyl, và các nhóm monoamin tạo thành muối amin tan trong dung môi hữu cơ của polyme, như được mô tả trong tài liệu WO 00/43460. Ví dụ, polyme tạo màng có nhóm chức axit, phản ứng với nước biển với nhóm axit bị chặn có thể là polyme có ít nhất một mạch bên có ít nhất một nhóm cuối mạch có Công thức:



trong đó X là $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{—}$, $\text{—}\overset{\text{S}}{\parallel}\text{—}$, $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{P—}$, hoặc $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{P—}$

M là kim loại được chọn từ kẽm, đồng, và telur; x là số nguyên bằng 1 hoặc 2;

R là phần dư hữu cơ được chọn từ $\text{—S—}\overset{\text{S}}{\parallel}\text{—R1}$, $\text{—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{—R1}$, $\text{—O—}\overset{\text{S}}{\parallel}\text{—R1}$,

—O—R1 , —S—R1 hoặc $\text{—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{S—R1}$ và R1 là phần dư hữu cơ hóa trị một, như được mô tả trong tài liệu EP-A-204 456.

Tốt hơn là polyme có thể thủy phân như vậy là polyme acrylic trong đó X là

$\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{—}$, M là đồng, và R là $\text{—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{—R1}$. Polyme acrylic gốc có nhóm -COOH thay vì -X-[O-M-R]_n tốt hơn là có chỉ số axit từ 25 đến 350 mg KOH/g. Tốt hơn là, polyme

có thể thủy phân có hàm lượng đồng từ 0,3 đến 20 % khối lượng và R1 là phần dư của axit monobazơ hữu cơ có điểm sôi cao. Polyme có thể thủy phân có thể được điều chế theo các quy trình được bộc lộ trong các tài liệu EP 0 204 456 và EP 0 342 276. Polyme tạo màng chứa đồng tốt hơn là polyme có este acrylic hoặc metacrylic với phần dư rượu có gốc hydrocacbon công kênh hoặc đoạn mềm, ví dụ este alkyl mạch nhánh có ít nhất 4 nguyên tử cacbon hoặc este xycloalkyl có ít nhất 6 nguyên tử, polyalkylen glycol monoacrylat hoặc monometacrylat tùy ý có nhóm alkyl ete cuối mạch hoặc sản phẩm cộng của 2-hydroxyetyl acrylat hoặc metacrylat với caprolacton, như được mô tả trong tài liệu EP 0 779 304.

Trong phương án khác, polyme tạo màng có nhóm chức axit, phản ứng với nước biển với nhóm axit bị chặn như vậy có thể là polyme có nhóm chức axit carboxylic. Ví dụ, nó có thể là polyme của axit acrylic hoặc metacrylic với một hoặc nhiều alkyl acrylat hoặc metacrylat, với ít nhất một số trong số các nhóm axit đã được chuyển thành các nhóm có Công thức -COO-M-OH , trong đó M là kim loại hóa trị hai như đồng, kẽm, canxi, magiê hoặc sắt, như được mô tả trong tài liệu GB 2,311,070.

Ví dụ khác về polyme tạo màng có nhóm chức axit, phản ứng với nước biển với nhóm axit bị chặn như vậy là polyme là muối của amin. Tốt hơn là, đó là muối của amin chứa ít nhất một nhóm hydrocacbon béo có từ 8 đến 25 nguyên tử cacbon và polyme tạo màng có nhóm chức axit như được mô tả trong tài liệu EP 0 529 693, tốt hơn là polyme có nhóm chức axit tốt hơn là là polyme cộng hợp của axit carboxylic chưa bão hòa kiểu olefin, axit sulfonic, este axit sulfat, axit phosphonic hoặc este axit phosphat và ít nhất một comonome chưa bão hòa kiểu olefin, ví dụ về axit carboxylic chưa bão hòa là axit acrylic hoặc metacrylic, ví dụ về axit sulfonic chưa bão hòa là axit 2-acrylamido-2-metylpropan sulfonic (AMPS), và tốt hơn là polyme tạo màng là polyme amin sulfonat có các đơn vị este vòng hữu cơ như được mô tả trong tài liệu WO 99/37723.

Nhựa khác, tan nhẹ hoặc nhạy với nước trong nước biển

Chế phẩm phủ có thể tùy ý có thêm nhựa khác tan nhẹ hoặc nhạy với nước trong nước biển. Ví dụ về polyme hoặc nhựa thích hợp, tan nhẹ hoặc nhạy với nước trong nước biển là các hợp chất sau đây: vinyl ete polyme, ví dụ poly(vinyl alkyl ete), như polyvinyl metyl ete, polyvinyl etyl ete, polyvinyl propyl ete và polyvinyl isobutyl

ete, hoặc polyme của vinyl alkyl ete với vinyl axetat hoặc vinyl clorua; nhựa alkyt, nhựa alkyt biến tính; polyuretan; nhựa polyeste bão hòa; poly-N-vinyl pyrrolidon; polyme epoxy; este epoxy; epoxy uretan; dầu lanh, dầu thầu dầu, dầu đỗ tương và các dẫn xuất của chúng; polyme acrylat este như polyme đồng thể hoặc polyme của một hoặc nhiều alkyl acrylat hoặc metacrylat, tốt hơn là có từ 1 đến 6 nguyên tử cacbon trong nhóm alkyl và có thể chứa comonome như acrylonitril hoặc styren; polyme vinyl axetat như polyvinyl axetat hoặc polyme vinyl axetat vinyl clorua; polyamin, cụ thể là polyamit có tác dụng hóa dẻo như polyamit của dime axit béo hoặc polyamit được bán với nhãn hiệu "Santiciser", và vật liệu nhựa thông.

Vật liệu nhựa thông như vậy có thể là nhựa thông, cụ thể là nhựa gỗ thông hoặc trong phương án khác là dầu thông hoặc nhựa thông dạng keo (gum). Thành phần chính của nhựa thông là axit abietic. Nhựa thông có thể thuộc loại thương phẩm, tốt hơn là loại nhựa thông trắng trong (WW, water white). Vật liệu nhựa thông cũng 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 của nhựa thông với kim loại như rosinat canxi, magiê, đồng hoặc kẽm.

Các chất phụ gia tùy ý:

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

Ví dụ về chất gia cố thích hợp có thể được thêm vào chế phẩm phủ chống hà là xơ sợi, ví dụ như, sợi cacbit, sợi chứa silic, sợi kim loại, sợi cacbon, sợi sunphua, sợi phosphat, sợi polyamit, sợi polyhydrazua thơm, sợi polyeste thơm, sợi xenluloza, sợi cao su, sợi acrylic, sợi polyvinylclorua, và sợi polyetylen. Tốt hơn là, sợi có độ dài trung bình từ 25 đến 2000 micron và độ dày trung bình từ 1 đến 50 micron với tỉ số giữa độ dài trung bình và độ dày trung bình ít nhất là 5.

Ví dụ về chất ổn định hóa thích hợp là chất đuổi ẩm, zeolit, amin béo hoặc thơm như dehydroabietylamin, tetraethylorthosilicat, và trietyl orthoformat.

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

Ví dụ về chất hóa dẻo không polyme thích hợp là este phtalat như dibutyl phtalat, butyl benzyl phtalat hoặc dioctyl phtalat, trieste phosphat như tricresyl hoặc tris(isopropyl)phenyl phosphat, hoặc parafin clo hóa, và sulfonamit như toluen sulfonami có thể ở vị trí N.

Chất hóa dẻo như vậy có thể hiện diện trong chế phẩm phủ với hàm lượng lên đến 50% khối lượng, tốt hơn là ít nhất 5% và lên đến 25% khối lượng.

Ví dụ về chất mang lỏng thích hợp là dung môi hữu cơ, dung môi không hữu cơ, và nước. Ví dụ thích hợp về dung môi hữu cơ là hydrocacbon thơm như xylen, toluen hoặc trimetyl benzen, rượu như n-butanol, 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 dung môi trắng (white spirit), hoặc hỗn hợp của hai hoặc nhiều trong số các dung môi đó. Có thể phân tán chế phẩm phủ trong dung môi không hữu cơ đối với các thành phần tạo màng trong chế phẩm phủ. Trong phương án khác, chế phẩm phủ có thể là loại gốc nước; ví dụ, chế phẩm có thể dựa trên hệ phân tán trong nước.

Ví dụ về bột màu không có tính diệt sinh vật có thể thêm vào chế phẩm phủ là chất không có tính diệt sinh vật, tan nhẹ trong nước biển như kẽm oxit và bari sulphat chất không có tính diệt sinh vật, không tan trong nước biển như chất độn và bột màu tạo màu, ví dụ như, titan dioxit, oxit sắt (III), hợp chất phtaloxyanin, và bột màu azo. Các bột màu tan rất ít trong nước này tốt hơn là được dùng với tỉ lệ dưới 60% khối lượng tổng thành phần bột màu của sơn, tốt nhất là dưới 40%.

Chế phẩm phủ có thể có hàm lượng thể tích của bột màu từ 30 đến 60%.

Thành phần có tính chất diệt sinh vật đối với sinh vật biển

Thành phần có đặc tính diệt sinh vật biển thường là chất diệt sinh vật dùng cho sinh vật dưới nước. Chất diệt sinh vật có thể được trộn với polyme với kỹ thuật trộn sơn truyền thống. Khi thành phần có đặc tính diệt sinh vật biển là bột màu, nó có thể là toàn bộ hoặc một phần bột màu của sơn.

Chất diệt sinh vật theo sáng chế có thể là một hoặc nhiều chất diệt sinh vật vô cơ, cơ kim, hữu cơ – kim loại hoặc hữu cơ dùng cho sinh vật nước mặn hoặc nước

ngọt. Ví dụ về chất diệt sinh vật vô cơ bao gồm đồng đồng và muối đồng như đồng oxit, 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 hữu cơ – kim loại gồm kẽm pyrrithion (muối kẽm của 2-pyridinethiol-1-oxit), đồng pyrrithion, bis (N-xyclohexyl-diazenium dioxy) đồng, kẽm etylen-bis(dithiocarbamat) (i.e. zineb), kẽm dimetyl dithiocarbamat (ziram), và mangan etylen-bis(dithiocarbamat) được tạo thành phức chất với muối kẽm (tức là mancozeb); và chất diệt sinh vật hữu cơ bao gồm formaldehyt, dodexylguanidin monohydroclorua, thiabendazol, N-trihalometyl thioptalimit, trihalometyl thiosulphamat, N-aryl maleimit như N-(2,4,6-triclophenyl) maleimit, 3-(3,4-diclophenyl)-1,1-dimetylure (diuron), 2,3,5,6-tetraclo-4-(metylsulfonyl) pyridin, 2-metylthio-4-butylamino-6-xycloropylamino-s-triazin, 3-benzo[b]thien-yl-5,6-dihydro-1,4,2-oxathiazin 4-oxit, 4,5-diclo-2-(n-octyl)-3(2H)-isothiazolon, 2,4,5,6-tetracloisoptalonitril, tolylfluanit, diclofluanit, diotmetyl-p-tosylsulfon, capsciadin, N-xyclopropyl-N'-(1,1-dimetyletyl)-6-(metylthio)-1,3,5-triazin-2,4-diamin, 3-iodo-2-propynylbutyl carbamat, medetomidin, 1,4-dithiaanthraquinon-2,3-dicarbonitril (dithianon), boran như pyridin triphenylboran, dẫn xuất 2-trihalogenmetyl-3-halogen-4-xyano pyrrol được thế ở vị trí 5 và tùy ý ở vị trí 1, như 2-(p-clophenyl)-3-xyano-4-brom-5-triflometyl pyrrol (tralopyril), và furanon, như 3-butyl-5-(dibrommetylidene)-2(5H)-furanon, và các hỗn hợp của chúng, lacton mạch vòng lớn như avermectin, ví dụ avermectin B1, ivermectin, doramectin, abamectin, amamectin và selamectin, và muối amon bậc bốn như didecyldimethylamon clorua và alkylldimetylbenzylamon clorua.

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

Hơn nữa, chất diệt sinh vật có thể tùy ý được chuyển thành dạng kết nang, hấp thụ hoặc đưa vào giá thể hoặc liên kết. Một số chất diệt sinh vật khó hoặc rất độc hại khi cần thao tác và thuận tiện hơn là sử dụng dưới dạng viên nang, hấp thụ, trên giá thể

hoặc liên kết. Ngoài ra, kết nang, hấp thụ, đưa vào giá thể hoặc liên kết chất diệt sinh vật có thể tạo thành cơ chế thứ hai để kiểm soát tốc độ thẩm rữa của chất diệt sinh vật từ hệ phủ để có quá trình phóng thích chậm và tác dụng lâu hơn nữa.

Phương pháp kết nang, hấp thụ, đưa vào giá thể hoặc liên kết chất diệt sinh vật không bị giới hạn cụ thể đối với sáng chế. Ví dụ về cách mà chất diệt sinh vật dạng kết nang có thể được bào chế để sử dụng trong sáng chế bao gồm viên nang nhựa amino-formaldehyt hoặc polyvinyl axetat-phenolic thủy phân thành đơn và thành kép hoặc viên vi nang như được mô tả trong tài liệu EP1791424.

Ví dụ về cách mà chất diệt sinh vật được hấp thụ, đưa lên giá thể hoặc liên kết có thể được bào chế bao gồm sử dụng các phức chất chủ - khách như clathrat như được mô tả trong tài liệu EP0709358, nhựa phenolic như được mô tả trong tài liệu EP0880892, chất hấp thụ gốc cacbon như được mô tả trong EP1142477, hoặc chất mang siêu xốp vô cơ như oxit silic vô định hình, alumina vô định hình, pseudoboehmit hoặc zeolit được mô tả trong EP1115282.

Sáng chế sẽ được làm rõ với các ví dụ sau đây. Các ví dụ là để minh họa sáng chế, và không được diễn dịch các ví dụ như giới hạn phạm vi của sáng chế theo cách thức bất kỳ.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1 – điều chế polyme (a1)

Monome được chuyển thành bậc bốn và chẵn axit sulfonic được điều chế theo cách như sau:

Dimetylaminopropyl methacrylamit (192,1 g), dimetylcacbonat (179,6 g) và metanol (208 g), được cho vào bình phản ứng cao áp bằng thép không gỉ. Bình đóng 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 metanol (150 g).

Chất lỏng màu hổ phách nhờn tạo thành, cơ bản chứa alkyltrimetyl amoni cacbonat (244,7 g) tương ứng được pha loãng với xylen (200 g) và cho vào bình đầy tròn 2 L. Dung dịch dodexylbenzenaxit sulfonic (244,7 g) trong xylen (200 g) được cho vào bình ở nhiệt độ phòng có khuấy trong 30 phút, và khuấy tiếp qua đêm để thu dung dịch monome chuyển thành bậc bốn và chẵn axit sulfonic trong xylen.

Cho vào bình phản ứng polyme hóa có khuấy chứa xylen (325,9 g) ở 85°C dung dịch các monome bao gồm dung dịch monome chuyển thành bậc bốn và chẵn axit sulfonic đã được điều chế như trên (474,5 g), isobornyl metacrylat (217,6 g), butyl metacrylat (139,2 g), và chất khơi mào 2,2'-azodi(2-metylbutyronitril) (AMBN) (4,7 g) trong xylen (42,4 g) với tốc độ không đổi trong 5 giờ. Nhiệt độ được nâng lên 95°C và dung dịch AMBN (2,35 g) trong xylen (21,15 g) được thêm vào và bình phản ứng được duy trì ở nhiệt độ đó trong 2 giờ. Bình phản ứng được làm nguội đến nhiệt độ phòng, thu được dung dịch polyme 1.

Ví dụ 2 – Điều chế polyme chứa các nhóm este silyl (a2)

Cho vào bình phản ứng polyme hóa có khuấy chứa xylen (250,0 g) ở 85°C dung dịch bao gồm methyl metacrylat (282,0 g), metoxyethyl acrylat (30,6 g) và triisopropylsilyl acrylat (375,3 g) và AMBN (9,0 g) trong xylen (81,3 g) với tốc độ không đổi trong 3,5 giờ. Nhiệt độ được nâng lên đến 95°C và dung dịch AMBN (4,5 g) trong xylen (40,6 g) được thêm vào và bình phản ứng được duy trì ở nhiệt độ đó trong 2 giờ. Bình phản ứng được làm nguội đến nhiệt độ phòng, thu được dung dịch polyme 2.

Ví dụ từ 3 đến 5 – Điều chế sơn

Các vật tư sau đây được trộn theo tỉ lệ phần khối lượng (parts by weight, pbw) trong máy phân tán cao tốc để tạo thành sơn chống hà chứa đồng của các Ví dụ 3, 4 và 5. Công thức sơn của Ví dụ 3 là theo sáng chế. Công thức sơn của Ví dụ 4 và Ví dụ 5 là Ví dụ đối chứng vì chúng chỉ chứa một trong hai loại polyme.

Tên	Mô tả	Ví dụ 3	Ví dụ 4 (Đối chứng)	Ví dụ 5 (Đối chứng)
		tỉ lệ phần khối lượng	tỉ lệ phần khối lượng	tỉ lệ phần khối lượng
Dung dịch polyme 1 (a1) - Ví dụ 1	Chất tạo màng	25	50	0
Dung dịch polyme 2 (a2) - Ví dụ 2	Chất tạo màng	27	0	53
Sắt oxit (Bayferrox 130BM)	Bột màu	6,3	6,3	6,3

Đồng pyrithion (Lonza)	Chất diệt sinh vật	2	2	2
Kẽm Oxit (Larvik)	Bột màu	4,3	4,3	4,3
Đồng (I) oxit (American Chemet)	Chất diệt sinh vật	30	30	30
Sáp polyamit (Disparlon A600- 020X, Kusomoto Chemicals)	Chất xúc biến	1,8	1,8	1,8
Xylen	Dung môi	4,7	6,5	3,1

Kiểm nghiệm khả năng chống hà

Khả năng chống hà của các công thức sơn của Ví dụ 3 và công thức sơn đối chứng của Ví dụ 4 và Ví dụ 5 được so sánh bằng cách phủ chúng lên các tấm gỗ ép dùng trong hàng hải có kích thước 60 x 60 cm bằng cọ lăn để có độ dày màng khô khoảng 150 micron. Các tấm được sơn lót với sơn lót epoxy Interprotect (của International Paint Ltd). Lớp phủ được để cho khô hoàn toàn trong điều kiện xung quanh trước khi bắt đầu kiểm nghiệm.

Các tấm kiểm nghiệm được đồng thời nhúng vào nước ở Hartlepool (UK) và tại các vùng nước nhiệt đới tự nhiên ở độ sâu từ 0,54 đến 1,0 m tại Changi, Singapore nơi mà sinh vật biển tăng trưởng mạnh. Các tấm được định kỳ lấy ra khỏi nước để chụp ảnh và mức độ hà trên lớp phủ được đánh giá trước khi nhúng chìm các tấm trở lại. Các tấm được định kỳ lấy ra khỏi nước để chụp ảnh và đánh giá mức độ bị hà bám trên bề mặt trước khi nhúng các tấm lại vào nước.

	Tổng % bị hà bao phủ		
Địa điểm	Ví dụ 3	Ví dụ 4	Ví dụ 5
Hartlepool (10 tuần)	89%	95%	94%
Singapore (15 tuần)	19%	33%	37%

Tại cả UK và Singapore, các lớp phủ được tạo thành theo ví dụ 3 theo sáng chế thể hiện hà ít hơn lớp phủ đối chiếu được tạo thành theo ví dụ 4 và ví dụ 5.

Ví dụ 6 – Điều chế polyme có các nhóm amoni bậc bốn được trung hòa bởi bazơ liên hợp của axit carboxylic (a3)

Monome được chuyển thành bậc bốn và chẵn axit carboxylic được điều chế theo quy trình chung được mô tả trong Ví dụ 1 về phần điều chế monome được chuyển thành bậc bốn và chẵn axit sulfonic, ngoại trừ axit sulfonic, tức là axit dodexylbenzensulfonic, được thay thế với cùng số mol của axit carboxylic, tức là axit palmitic, để tạo thành dung dịch của monome được chuyển thành bậc bốn và chẵn axit carboxylic trong xylen.

Sau đó monome được chuyển thành bậc bốn và chẵn axit carboxylic được polyme hóa theo quy trình chung được mô tả trong Ví dụ 1 để điều chế dung dịch polyme 1 (a1), ngoại trừ monome được chuyển thành bậc bốn và chẵn axit sulfonic được thay thế với cùng số mol của monome được chuyển thành bậc bốn và chẵn axit carboxylic để tạo thành dung dịch polyme 3.

Ví dụ 7 – Điều chế polyme chứa các nhóm este silyl (a4)

Cho vào bình phản ứng polyme hóa có khuấy chứa xylen (172,4 g) ở 80°C, dung dịch gồm metyl metacrylat (72,9), metoxyetyl acrylat (10,8 g) và triisopropylsilyl acrylat (114,5 g) và AMBN (2,1 g) trong xylen (19,3 g) với tốc độ không đổi trong 4 giờ. Dung dịch của AMBN (1,1 g) trong xylen (40,6 g) được thêm vào và nhiệt độ được nâng lên 95°C. Bình phản ứng được duy trì ở nhiệt độ đó trong 30 phút. Bình phản ứng được làm nguội đến nhiệt độ phòng, thu được dung dịch polyme 4.

Ví dụ 8 và 9 – Điều chế sơn

Các vật tư sau đây được trộn theo % khối lượng trong máy phân tán cao tốc để tạo thành sơn chống hà chứa đồng của các Ví dụ 8 và 9. Công thức sơn của Ví dụ 8 là theo sáng chế. Công thức sơn của Ví dụ 9 là ví dụ đối chứng trong đó polyme có các nhóm amoni bậc bốn được trung hòa bởi bazơ liên hợp của axit sulfonic được dùng trong Ví dụ 8 đã được thay thế bởi polyme có các nhóm amoni bậc bốn được trung hòa bởi bazơ liên hợp của axit carboxylic.

Tên	Mô tả	Ví dụ 8	Ví dụ 9 (<i>Ví dụ đối chứng</i>)
		% khối lượng	% khối lượng
Dung dịch polyme 1 (a1) - Ví dụ 1	Chất tạo màng	12,4	0
Dung dịch polyme 3 (a3) - Ví dụ 6	Chất tạo màng	0	11,8
Dung dịch polyme 4 (a4) - Ví dụ 7	Chất tạo màng	14,8	14,8
Diisononyl phtalat (ExxonMobil)	Plasticiser	2,3	2,3
Than đen (Lampblack 101, Orion Engineered Carbon)	Bột màu	2,3	2,3
Đồng pyrithion (Lonza)	Chất diệt sinh vật	6,6	6,6
Kẽm Oxit (Larvik)	Bột màu	12,4	12,4
Oxit đồng (I) (American Chemet)	Chất diệt sinh vật	40,6	40,6
AntiTerra 203 (BYK-Chemie)	Chất xúc biến	0,3	0,3
Butanol	Dung môi	8,3	8,9

Kiểm nghiệm thời gian khô

Công thức sơn được điều chế trong Ví dụ 8 và Ví dụ đối chứng 9 được phủ lên các tấm thủy tinh rộng 25 mm, dài 300 mm và dày 3 mm bằng dụng cụ phết hình hộp với khe hở danh định là 300 micron. Thời gian khô được xác định bằng cách sử dụng Máy Ghi Sấy BK ở nhiệt độ thường theo quy trình tiêu chuẩn được mô tả trong tiêu chuẩn ASTM D 5895-13: Đo thời gian sấy hoặc đóng rắn trong quá trình tạo màng của lớp phủ hữu cơ bằng máy ghi cơ học.

	Ví dụ 8	Ví dụ 9
Thời gian khô	100 phút	160 phút

Các lớp phủ được tạo thành từ ví dụ 8 thể hiện thời gian khô nhanh hơn các lớp phủ được tạo thành từ ví dụ đối chứng 9.

Kiểm nghiệm độ ổn định khi bảo quản

Độ ổn định khi bảo quản của các chế phẩm sơn được điều chế trong Ví dụ 8 và Ví dụ đối chiếu 9 được đánh giá bằng cách định kỳ đo độ nhớt của sơn. Độ nhớt được đo ở 20 °C bằng cách sử dụng máy đo độ nhớt kiểu nón và đĩa Sheen Viscomaster CP1. Giữa các lần đo độ nhớt, sơn được bảo quản ở nhiệt độ phòng trong thùng sơn được bịt kín.

	Ví dụ 8	Ví dụ 9
Độ nhớt khi được sản xuất	5 P (0,5Pa.s)	5 P (0,5Pa.s)
Độ nhớt sau 14 ngày	5 P (0,5Pa.s)	gel

Sau 14 ngày, chế phẩm sơn được điều chế trong Ví dụ 9 đã hóa gel và không còn sử dụng được nữa. Trái lại, độ nhớt của chế phẩm sơn được điều chế trong Ví dụ 8 không thay đổi và sơn vẫn trong tình trạng có thể sử dụng được.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chế phẩm phủ chống hà bao gồm thành phần có tính chất diệt sinh vật đối với sinh vật biển và

(a1) polyme chứa 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 được trung hòa bởi bazơ liên hợp của axit sulfonic có nhóm hydrocarbyl béo, thơm hoặc alkaryl, và

(a2) polyme chứa các nhóm este silyl.

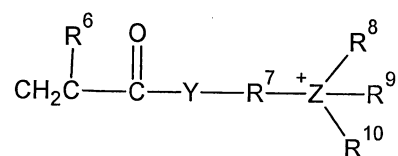
2. Chế phẩm phủ chống hà theo điểm 1, trong đó bazơ liên hợp của axit sulfonic có nhóm hydrocarbyl béo, thơm hoặc alkaryl có ít nhất 6 nguyên tử cacbon.

3. Chế phẩm phủ chống hà theo điểm bất kỳ trong số các điểm trên trong đó polyme chứa các nhóm este silyl (a2) có khối lượng phân tử trung bình khối dưới 70000.

4. Chế phẩm phủ chống hà theo điểm bất kỳ trong số các điểm trên, trong đó tỉ lệ khối lượng của polyme(a1): polyme(a2) trong chế phẩm phủ chống hà là từ 1:20 đến 20:1, tốt hơn là 1:4 đến 4:1.

5. Chế phẩm phủ chống hà theo điểm bất kỳ trong số các điểm trên trong đó polyme (a1) và/hoặc polyme (a2) là polyme (met)acrylic.

6. Chế phẩm phủ chống hà theo điểm bất kỳ trong số các điểm trên, trong đó có thể thu được polyme (a1) bằng cách polyme hóa monome có Công thức (I), tùy chọn với một hoặc nhiều monome khác có một hoặc nhiều liên kết đôi olefin



(I)

trong đó Y là O hoặc NH,

Z⁺ là N⁺ hoặc P⁺,

R⁶ là nguyên tử hydro hoặc nhóm alkyl C₁-C₄, tốt hơn là hydro hoặc nhóm alkyl C₁-C₂,

R^7 là nhóm hydrocacbon C_2 hoặc C_3-C_{12} hóa trị hai, tốt hơn là nhóm hydrocacbon C_2 hoặc C_3-C_8 hóa trị hai, tốt hơn là nhóm hydrocacbon C_2 hoặc C_3-C_4 hóa trị hai,

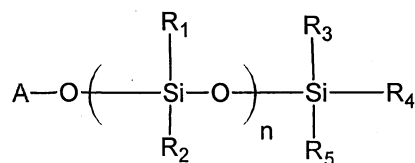
R^8 và R^9 độc lập với nhau là nhóm alkyl C_1-C_6 , tốt hơn là metyl, hoặc nhóm phenyl được thể tùy chọn,

R^{10} là nhóm alkyl C_1-C_5 ,

X^- là bazơ liên hợp của axit sulfonic có nhóm hydrocarbyl béo, thơm hoặc alkaryl.

7. Chế phẩm phủ chống hà theo điểm bất kỳ trong số các điểm trên, khác biệt ở chỗ, các đối ion (X^-) của polyme (a1) là bazơ liên hợp của axit sulfonic có từ 6 đến 50 nguyên tử cacbon.

8. Chế phẩm phủ chống hà theo điểm bất kỳ trong số các điểm trên, trong đó polyme chứa các nhóm este silyl (a2) có ít nhất một mạch bên có ít nhất một nhóm cuối mạch có Công thức (II):



(II)

trong đó A là nhóm $-C(O)-$ hoặc $-S(O)_2O-$ hóa trị hai, n bằng 0 hoặc là số nguyên từ 1 đến 50, và R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , và R_5 được chọn độc lập với nhau từ nhóm bao gồm alkyl C_{1-20} được thể tùy chọn, alkoxy C_{1-20} được thể tùy chọn, aryl C_{1-20} được thể tùy chọn, và aryloxy C_{1-20} được thể tùy chọn.

9. Chế phẩm phủ chống hà theo điểm 8, trong đó n bằng 0 và R_3 , R_4 , và R_5 giống hoặc khác nhau và là metyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, hoặc phenyl.

10. Chế phẩm phủ chống hà theo điểm bất kỳ trong số các điểm trên, trong đó chế phẩm phủ này còn chứa:

(a) vật liệu nhựa thông và/hoặc

(b) polyme tạo màng không tan trong nước, không thủy phân (a3) .

11. Chế phẩm phủ chống hà theo điểm bất kỳ trong số các điểm trên, trong đó tỉ lệ khối lượng của polyme (a1):polyme (a2) trong chế phẩm phủ chống hà nằm trong phạm vi từ 1:4 đến 4:1.

12. Phương pháp bảo vệ kết cấu nhân tạo chìm trong nước chống hà bằng cách phủ chế phẩm phủ chống hà theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 10 lên kết cấu nhân tạo, để cho chế phẩm phủ chống hà tạo thành lớp phủ sau đó nhúng chìm kết cấu nhân tạo đã phủ vào nước.

13. Nền được phủ chế phẩm phủ chống hà theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 11.