

88. 11. 11 附件 1: 第 86114536 號專利申請案 中文說明書(含申請專利範圍)修正本

1: 第

86114536 號專利申請案

380153

中文說明書(含申請專利範圍)修正本

民國 88 年 2 月 呈

申請日期	86 年 10 月 4 日
案 號	86114536
類 別	C09D5/16, 133/60

公 告 本 A4 C4

380153

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	船舶防污漆所用之新穎 (甲基) 丙烯酸樹脂組成物及其相對應之漆類組成物
	英 文	New (meth)acrylic resin compositions for marine antifouling paints and corresponding paint compositions
二、發明 創作人	姓 名	(1) 笛德·凡郝依 Vanhoye, Didier (2) 密契爾·卡米爾 Camail, Michel (3) 安德魯·瑪格倫 Margailan, Andre
	國 籍	(1) 法國 (2) 法國 (3) 法國
	住、居所	(1) 法國布立爾佛特莫林路九號 9, rue du Moulin, 60600 Breuil le Vert, France (2) 法國布立格諾斯拉菲格 "La Ferrigue", 83170 Brignoles, France (3) 法國蓋洛特普特路 Chemin des Puits, 83136 Gareoult, France
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 艾富艾杜成股份有限公司 Elf Atochem S.A.
	國 籍	(1) 法國
	住、居所 (事務所)	(1) 法國菩克斯·密契勒特路四/八號 4/8 Cours Michelet, 92800 Puteaux, France
	代 表 人 姓 名	(1) 米歇爾·瑞尤 Rieux, Michel

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝

訂

線

88. 11. 11 附件 1: 第 86114536 號專利申請案 中文說明書(含申請專利範圍)修正本

880153
民國 88 年 2 月 呈

申請日期	86 年 10 月 4 日
案 號	86114536
類 別	C09D5/16, B33/60

公 告 本 A4
C4

380153

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	船舶防污漆所用之新穎 (甲基) 丙烯酸樹脂組成物及其相對應之漆類組成物
	英 文	New (meth)acrylic resin compositions for marine antifouling paints and corresponding paint compositions
二、發明 創作人	姓 名	(1) 笛德·凡郝依 Vanhoye, Didier (2) 密契爾·卡米爾 Camail, Michel (3) 安德魯·瑪格倫 Margailan, Andre
	國 籍	(1) 法國 (2) 法國 (3) 法國
	住、居所	(1) 法國布立爾佛特莫林路九號 9, rue du Moulin, 60600 Breuil le Vert, France (2) 法國布立格諾斯拉菲格 "La Ferrigue", 83170 Brignoles, France (3) 法國蓋洛特普特路 Chemin des Puits, 83136 Gareoult, France
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 艾富艾杜成股份有限公司 Elf Atochem S.A.
	國 籍	(1) 法國
	住、居所 (事務所)	(1) 法國菩克斯·密契勒特路四/八號 4/8 Cours Michelet, 92800 Puteaux, France
	代 表 人 名 姓	(1) 米歇爾·瑞尤 Rieux, Michel

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝 訂 線

386153

申請日期	86 年 10 月 4 日
案 號	86114536
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	
	英 文	
二、發明人 創作	姓 名	(4) 尚-路易斯·維納特 Vernet, Jean-Louis (5) 莫力·漢伯特 Humbert, Marie
	國 籍	(4) 法國 (5) 法國
	住、居所	(4) 法國拉菲德藍波住宅區二十五號 25, residence Raimbault, 83210 La Farlede, France (5) 法國馬賽狄艾索德路四十一A 41A, Rue d'Isoard, 13001 Marseille, France
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， 有 無主張優先權

法國 1996年8月22日 96 10374 無主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 ()

本發明係有關船舶防污漆所用(甲基)丙烯酸樹脂之製備，該樹脂具有自磨光特性且對海洋環境不具負面的生態毒性影響。本發明也有關相對應的漆組成物。

自1960年代以後即已開發出以有機錫衍生物為基質的自磨光性防污漆且廣於世界各地所採用。

這類黏合劑的使用導入許多優點：作用持續期增長，要摻入具同等性能的活性產物之量減少及沒有金屬間腐蝕現象。有異於傳統漆者，使用自磨光漆可以得到在時間上呈連續的活性物種釋出。此外，聚合物的逐漸性侵蝕可以使表面狀態獲得改良並使兩次修船之間的粗糙化作用減低。不過，在許多次研究之後已證明高錫含量會引起蠔的鈣化異常及幼蠔捕獲量減少。在這些研究之後，錫衍生物的使用在法國，對於長度小於25公尺的船，已成為禁止使用之對象，且在其他國家也有類似的限制。

可對防污漆膜賦與相同的自磨光性質之新樹脂的尋求自昔時即構成重要的研究路線。因此之故，有幾家公司已開發出含三有機基矽烷基單位的聚合物之製備以獲得展現出良好自磨光性質之聚合物，但其價格仍偏高。

於提供對此問題的解決之嘗試中，已構想出用鈦取代矽，其在氧化物形式中的安定性和無毒性更是已知者。已有述及使用載有鈦酸酯基的丙烯酸系單體來製備可用於船舶防污漆組成物中作為填料之交聯聚合物粒子者：JP

57 565 187, EP 286 243, JP
57 564 187, JP 86-217 781,

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(2)

EP 260958, JP 86-200344 和 EP 259096。這類粒子據稱具有在微鹼性介質中崩解之性質，特別是在海水中，而產生自磨光性塗層。

不過，這些專利並未述及可在船舶防污漆組成物中作為黏合劑的有機可溶性樹脂之製備。

本案申請公司頃令人訝異地發現，當載有甲基丙烯酸官能基的聚合物在用四烷氧基鈦予以酯化時，使用相對於該酸性官能基呈超量的後者促使能夠得到可在船舶漆中用為黏合劑的有機可溶性反應產物，而在前述諸專利的實施例中採用的化學計算比例則導致在酯化過程中產生凝膠。當甲基丙烯酸三烷氧基鈦與至少一種共單體在四烷氧鈦存在中經由自由基途徑共聚合時也發生相同的情形。於兩種情況中，所得產物在蒸發之前都可溶在製備彼等所用的一般有機溶劑（甲苯，二甲苯或醇醚）之中。在蒸掉溶劑之後，彼等即不再是可溶者（在該溶劑或該等溶劑之中）。用這些產物作為黏合劑製成的塗料（漆）之侵蝕速率，經由在漆調製物上直接測量評估時係隨時間呈固定者。

本發明的第一項主體因而為一種有機可溶性（甲基）丙烯酸樹脂組成物，其特徵在於其包括含有衍生自經 $-Ti(OR)_3$ 基酯化的甲基丙烯酸的單位之聚合物，混合著自由 $Ti(OR)_4$ ，其表經導入供製備該聚合物且其量足以使所得組成物呈有機可溶性但不呈凝膠形式的剩餘 $Ti(OR)_4$ ，其中 R 表乙基，異丙基，正丁基，第三丁基，2-乙基己基和第三戊基。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (3)

據觀察，一般而言，R基愈具阻礙性，要成功地製得有機可溶性組成物所需的 $Ti(O R)_4$ 之超量值愈不大。

下面為可提及作為特殊的本發明有機可溶性組成物者（相對於酯化聚合物 + 自由 $Ti(O R)_4$ 為 100% 之總量而計）：

樹脂	聚合物		自由 $Ti(O R)_4$
	經 $Ti(O)_4$ 酯化的甲基丙 烯酸單位	共單體單位	
莫耳 %	2-17	23-89	7-69
質量 %	4-27	5-63	22-86

酯化聚合物特別者為含有經酯化甲基丙烯酸單位和至少一種選自特別者（甲基）丙烯酸 $C_1 - C_6$ 烷基酯例如甲基丙烯酸甲酯，甲基丙烯酸丁酯等之中的共單體所成單位之共聚物。

有機可溶性組成物通常是在甲苯，二甲苯，醇醚如 2-甲氧基乙醇或 1-甲氧基-2-丙醇和彼等的混合物所構成的溶劑介質之中。有機可溶性組成物的固體含量通常為約 20-80 重量%，較佳者約 30 至 60 重量%。

根據本發明第一實施例，該有機可溶性組成物為含有衍生自甲基丙烯酸的單位之聚合物與 $Ti(O R)_4$ 在溶劑介質內的酯化產物，其中， $Ti / COOH$ 莫耳比為高於

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

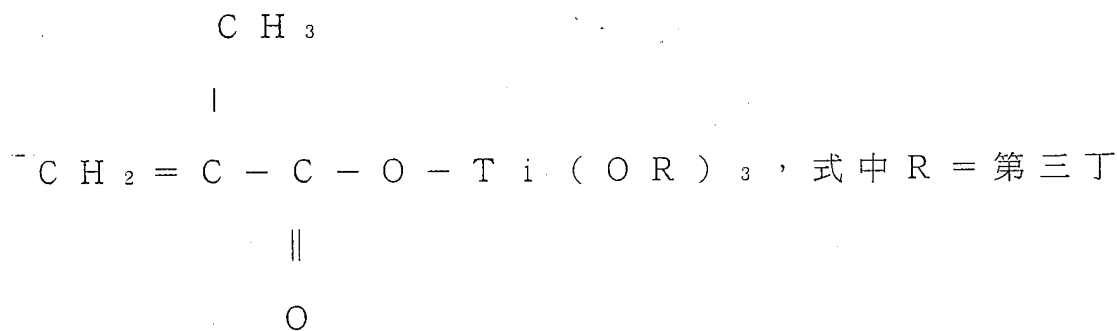
訂

五、發明說明 (4)

1 / , 可高達 17 / 1 , 或甚至超過 , 較佳者係在 3 / 1 與 10 / 1 之間。

根據本發明第二實施例 , 該有機可溶性組成物為至少一種經 $Ti(O R)_3$ 酯化過的甲基丙烯酸與至少一種共單體 , 在 $Ti(O R)_4$ 存在中 , 其量相當於甲基丙烯酸與 $Ti(O R)_4$ 以莫耳比 1 / x , $x > 1$ 的反應所用之量 , 在溶劑介質內的自由基共聚合產物。特別者 , 可以使用與第一實施例相同的 $Ti / C O O H$ 莫耳比範圍。

在此日以本案申請公司之名提出申請且其名稱為 " 衍生自鈦之不飽和有機金屬化合物及其製備方法 " 之法國專利申請案述及式 (I) 化合物 :



基 , 第三戊基或 2 - 乙基己基。於化合物 (I) 的製備中 , 係用甲基丙烯酸與四烷氧基鈦 , $Ti(O R)_4$, 其中 $R =$ 異丙基或第三丁基 , 反應得到對應的化合物 (I) , 或與 $Ti(O R)(O t A m)_3$ 反應 , 式中 $R =$ 異丙基或第三丁基且 $t A m =$ 第三戊基 , 而得 $R =$ 第三戊基的化合物 (I) , 其中 $R =$ 異丙基或第三丁基的化合物 (I) 更表中間合成產物 , 其可與第三戊醇或與 2 - 乙基己醇反應而

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (5)

得 R 分別表第三戊基或 2 - 乙基己基之化合物 (I)。R = 乙基，異丙基和正丁基的化合物皆為根據已知程序製得者。

在樹脂製備範圍內採用的聚合條件皆為諳於此技者所熟知者，該聚合物反應係在特別者 40 與 85 °C 之間的溫度，於偶氮自由基起始劑，例如偶氮二異丁腈 (A I B N 或 A Z D N，為 Elf Atochem 所售)，或 2，2' - 偶氮二 (2，4 - 二甲基戊腈) (A I V N)，或過氧化物自由基起始劑例如過氧化二苯甲醯基，存在之中，以特別者相對於單體和超量 $Ti(O R)_4$ 總重量為 0.05 至 1.5 重量 % 之比例進行的。

於此後述情況中，該有機可溶性組成物也可以含有源自甲基丙烯酸與 $Ti(O R)_4$ 酯化所得 R O H 基，該酯化的粗產物係被用於共聚物反應者。於此情況中，所形成的醇係作為共溶劑之用。

本發明的另一主體為船舶用防污漆組成物，其特徵在於其包括作為黏合劑的上面所定義之組成物。該漆組成物中的黏合劑含量為例如以總重量計之 30 至 40 % 的比例。

該漆組成物的其他方面皆為傳統者，因其可包括常用的其他成分例如：

- 佐劑，如大豆卵磷脂，改質氫化蓖麻油，黏度安定劑 (例如 Elf Aquitaine 所生產的 Viscostab CNF 896)；
- 色素和填料，例如，非針狀氧化鋅，氧化亞銅和金紅石

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(6)

氧化鈦；及

— 溶劑和稀釋劑，例如溶劑油，甲苯和二甲苯。

下面的實施例係用以闡述本發明但非用以限制其範圍者。

所用樹脂形成 Elvacite® 系列的部份；彼等係由 S P C I 供應給本案申請公司且係由 I C I 所製者：

Elvacite® 2550：甲基丙烯酸系共聚物，其 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 分析顯示其為甲基丙烯酸 (M A A) - 甲基丙烯酸甲酯 (M M A) - 甲基丙烯酸正丁酯 (B u M A) (4 - 1 4 - 8 2 莫耳比) 參物；廠商所給的酸價 = 1 7；T g = 3 6 °C；M n = 5 7 7 0 0；M w = 1 2 0 7 0 0 且 I = 2 . 0 9 (係 G P C 測得之分子量)。

Elvacite® 2669：水溶性，微鹼性丙烯酸系樹脂；其為除了甲基丙烯酸單位之外還包括甲基丙烯酸甲酯，甲基丙烯酸乙酯和丙烯酸乙酯之肆聚物。

廠商所給酸價 = 1 2 4；廠商所給分子量 = 6 0 0 0 0；T g = 1 0 0 °C。

於這些實施例中，S C 意為固體含量，n B u：正丁基，且 E H：2 - 乙基己基。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明()

實施例 1 : Elvacite®2550 樹脂與 $Ti(O n B u)_4$ 以 $Ti / C O O H$ 莫耳比 = 7 / 1 及 $S C = 30$ % 進行之酯化

將 5 克的 Elvacite®2550 樹脂溶解在 100 - 毫升單頸圓底燒瓶所裝的 20 克無水甲苯內。然後進行 3.62 克純四丁氧基鈦之添加並將混合物激烈攪拌。立即觀察到混合物黏度大幅增加，之後，其迅速轉變成具有中等黏度的透明均勻溶液。其貯存於氣密性容器時，此溶液保持安定狀態。

此反應係在低溫進行。經酯化的聚合物在無水甲苯或無水二甲苯內展現出優良的溶解性。

所得組成 (溶劑除外) :

組成	聚合物：所含單位			$Ti(O n B u)_4$
	"MAA- $Ti n B u$ "	MMA	BuMA	
莫耳 %	3.2	11.3	66.1	19.4
質量 %	6.2	6.2	51.5	36.6

實施例 2 : Elvacite 2550 樹脂與 $Ti(O E H)_4$ 以 $Ti / C O O H$ 莫耳比 = 4 / 1 及 $S C = 30$ % 進行之酯化

將 5 克的 Elvacite®2550 樹脂溶解在 100 毫升單頸圓底燒瓶所裝的 19.8 克無水甲苯中。然後進行 3.50 克純四 - (2 - 乙基己氧基) 鈦之添加並激烈攪

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (8)

拌混合物。其黏度立即大幅增加，該混合物接著慢慢地變成較為不黏。最後得到安定，均勻，黏稠溶液。

此反應係在低溫下進行。經酯化的聚合物在無水甲苯或無水二甲苯中展現優良的溶解度。

所得組成（溶劑以外）：

組成	聚合物：所含單位			Ti(OEH) ₄
	"MAA-TiEH"	MMA	BuMA	
莫耳 %	3.6	12.5	73.2	10.7
質量 %	9.6	6.4	53.1	30.9

實施例 3：Elvacite®2669 樹脂與 Ti(OEH)₄ 以 Ti / COOH 莫耳比 = 3 / 1 和 SC = 50 % 進行之酯化

將 1 克的 Elvacite®2669 樹脂溶解在 100 - 毫升單頸圓底燒瓶所裝的 4.75 克無水 2 - 甲氧基乙醇中。接著進行 1.25 克純四 (2 - 乙基己氧基) 鈦之添加，然後激烈攪拌混合物。其黏度立即變成非常高，然後逐漸地減低，最後得到安定，均勻的黏稠液體溶液。

此反應係在低溫進行的。其產生經酯化聚合物。若在如此所得溶液中添加無水甲苯或二甲苯時，沒有相容性問題。類似者，在 Ti(OEH)₄ 添加之前可以添加甲苯 (或二甲苯)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (9)

所得組成 (溶劑除外) :

組成	聚合物：所含單位		Ti(OEH) ₄
	"MAA-Ti _{EH} "	共單體	
莫耳 %	16.3	51.1	32.6
質量 %	26.3	16.6	57.1

實施例 4 : Elvacite®2669 樹脂與 Ti(OEH)₄ 以 Ti / COOH 莫耳比 = 5 / 1 及 SC = 50% 進行之酯化

將 1 克 Elvacite®2669 樹脂溶解在 100 - 毫升單頸圓底燒瓶所裝的 3.11 克無水 2 - 甲氧基乙醇中。然後加入 4.14 克無水甲苯並將混合物攪拌數分鐘。

接著進行 6.25 克 Ti(OEH)₄ 之添加並激烈攪拌混合物。立即觀察到此混合物的黏度大幅增加，然後慢慢地轉變成液體。黏稠性均勻混合物。此混合物於貯存在氣密容器內時具安定性。

此反應係在低溫下進行的。

所得組成 (溶劑除外) :

組成	聚合物：所含單位		Ti(OEH) ₄
	"MAA-Ti _{EH} "	共單體	
莫耳 %	12.3	38.5	49.2
質量 %	16.7	10.6	72.7

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(10)

實施例 5

其程序如實施例 4，不同處在於用 1 - 甲氧基 - 2 - 丙醇取代 2 - 甲氧基乙醇及用二甲苯取代甲苯，所用溶劑皆為無水者。

實施例 6 至 8：防污漆調配物

調配下列組成物（量係以重量%表出）：

表 1

漆組成	實施例 6 (本發明)	實施例 7 (本發明)	實施例 8 (參考例)
<u>黏合劑</u>			
實施例 4 所得混合物	37.80		
實施例 5 所得混合物		37.80	
丙烯酸三丁錫共聚物 ， S C = 6 0 %			31.00
大豆卵磷脂	0.30	0.30	0.30
改質氫化蓖麻油	0.90	0.90	0.90
Viscostab CNF 896	1.80	1.80	1.80
<u>色素和填料</u>			
氧化鋅	10.70	10.70	10.70
氧化亞銅	38.10	38.10	38.10
金紅石氧化鈦	1.00	1.00	1.00
<u>溶劑和稀釋劑</u>			
溶劑油			6.00
甲苯	9.40		
二甲苯	10.20	9.40	10.20

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

五、發明說明(11)

添加次序如下：

黏合劑

大豆卵磷脂

改質氫化蓖麻油

金紅石氧化鈦

Viscostab CNF 896

氧化鋅

氧化亞銅

溶劑

經由稱重和依次添加各種成分到陶瓷瓶內而於約 10 分鐘至 1 / 4 小時內產生一調配物。於兩次稱重之間必須避免瓶子打開。在所有成分皆加入後，導入具有各種直徑用以確保研磨之陶瓷球。然後將該瓶封閉並研磨該混合物。

三種調配物皆具有約 50 微米之細度。採用軌道型磨機（最短 12 小時，最長 24 小時）。

於實施例 6 和 7 的調配物中，經酯化的 Elvacite® 共聚物佔有 5.90% 而剩餘 $Ti(OEt)_4$ 有 1.3%，皆為以重量計之百分比。

於實施例 8 的調配物中，乾共聚物有 18.60 重量%。於實施例 6 的黏合劑中，2-甲氧基乙醇 / 甲苯的重量比為 43 / 57 而在實施例 7 的黏合劑中，1-甲氧基-2-丙醇 / 二甲苯的重量比為 43 / 57。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

原

五、發明說明 (12)

實施例 9

於實施例 7 調配物中加入相對於乾黏合劑為 10 重量 % 的酞酸二丁酯作為增塑劑而製備成一調配物。

實施例 10：用“Turbó-eroder”進行侵蝕檢驗

其條件如下：

將圓柱 ($\varnothing = 4$ 至 5 公分) 經由中央軸接到一馬達並裝在一渦輪內，其目的為防止渦流形成。該圓柱與渦輪係浸在裝著 40 升 ASTM 海水， $T = 40^\circ\text{C}$ ， $\text{pH} = 8.3$ 的小室內。馬達轉速為 620 轉/分，亦即，40 節。每一圓柱的四分之一表面上各塗被不同的調配物，其中之一係參考調配物。

在時間過程中測得之厚度損失 (微米) 記錄於表 2 之中。

表 2

調配物	實施例 8 (參考例)	實施例 6 (本發明)	實施例 7 (本發明)	實施例 9 (本發明)
t_0	0	0	0	0
t_0+76 小時	4	0	5	3
t_0+133 小時	9	3	10	6
t_0+173 小時	13	7	13	8

可觀察到為時間的線性函數之厚度損失 (侵蝕速度之測量)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(3)

實施例 1 1 至 1 4：甲基丙烯酸甲酯 (M M A) 與 甲基丙
烯酸三正丁氧基鈦 (“M A A -
T i n - B u) 之共聚合

通用程序

“M A A - T i n B u”係經由甲基丙烯酸 (M A A) 與 T
i (O n B u)₄ 之間的等莫耳反應，蒸餾脫除丁醇而製成
者。

於該 “M A A - T i n B u” 中加入足量的
T i (O n B u)₄，其相當於甲基丙烯酸與
T i (O n B u)₄ 以莫耳比 1 / x 反應所需量。

對於共聚物反應，係將 M M A / “M A A -
T i n B u” 莫耳比設定在 9 5 / 5；若 x = 7 時相當於
4 4 . 3 / 5 5 . 7 質量比而若 x = 1 0 時，相當於
3 5 . 8 / 6 4 . 2 質量比，該計算係經由在 “M A A -
- T i n B u” 中摻入超量 T i (O n B u)₄ 而成的。

該反應係在可密封的管子進行。於其中導入各種反應
物，無水溶劑 (甲苯) 和起始劑 ((A I V N))，後者
係以相對於 M M A + M A A - T i n B u 總質量 (後者包
括超量的 T i (O n B u)₄) 為 0 . 1 重量 % 之比例使用
。進行三個冷凍—真空解凍除氣循環。然後用火焰將管子
密封，再浸漬於恆溫於 6 0 °C 的浴內 2 4 小時。

可變黑的聚合反應條件，及其結果皆列於下面的表 3
中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

原

五、發明說明 (14)

表 3

實施例	11	12	13	14
l / x	1/7	1/7	1/10	1/10
S C (%)	80	30	80	30
M M A 質量 (克)	3.54	1.33	2.86	1.07
"MAA- TinBu" 質量 (克)	4.46	1.67	5.14	1.93
甲 苯 質 量 (克)	2.00	7.00	2.00	7.00
AIVN 質量 (毫克)	8.00	3.00	8.00	3.00

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (15)

實施例 1 1 的組成 (溶劑除外) :

組成	聚合物：所含單位		Ti(OnBu) ₄
	"MAA-TinBu"	MMA	
莫耳 %	3.8	73.1	23.1
質量 %	8.2	44.3	47.5

實施例 1 3 的組成 (溶劑除外) :

組成	聚合物：所含單位		Ti(OnBu) ₄
	"MAA-TinBu"	MMA	
莫耳 %	3.4	65.6	31.0
質量 %	6.6	35.8	57.6

實施例 1 5 至 1 8 : 甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 與甲基丙烯酸三 - (2 - 乙基己氧基) 鈦 (" M A A - T i e n ") 之共聚合直接導致 " M A A - T i e n " + 2 - 乙基己醇 + 超量 T i (O E H) ₄ 混合物之通用程序

" M A A - T i e n 係經由將 M A A 與 T i (O E H) ₄ 以 1 / 4 莫耳比混合製備者。反應發生於一當量的 M A A 與一當量的 T i (O E H) ₄ 之間，形成殘留在混合物中的 2 - 乙基己醇。所以有三當量的 T i (O E H) ₄ 剩餘。

反應係在可密封的管子內進行的。導入各種反應物，無水溶劑 (甲苯) 和起始劑 (A I V N) ，最後一項的用量為相對於單體 (M M A + M A A - T i e n 總質量 (後者

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

裝

中華民國標準局員工消費合作社

五、發明說明 (16)

包括剩餘的 $Ti(OEt)_4$ 之 0.1 重量%。將混合物除氣之後，將管子密封，再浸在恆溫於 60°C 的浴中 48 小時。

變異的聚合反應條件及其結果皆列於下面的表 4 之中。

表 4

實施例	15	16	17	18
MMA/" MAA-TiEtH 莫耳比*	95/5	95/5	70/30	70/30
MMA/" MAA-TiEtH" 質量比	44.8/55.2	44.8/55.2	9.1/90.9	9.1/90.9
SC(%)	30	80	30	80
MMA 質量 (克)	1.34	3.59	0.27	0.73
"MAA-TiEtH" 質量(克)	1.66	4.42	2.73	7.27
甲苯 質量 (克)	7.00	2.00	7.00	2.00
AIVN 質量 (毫克)	3.00	8.00	3.00	8.00

* 將剩餘 $Ti(OEt)_4$ 摻加在 "MAA-TiEtH" 所完成的計算。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(7)

實施例 1 6 的組成 (溶劑除外) :

組成	聚合物：所含單位		Ti(OEH) ₄
	"MAA-Ti _{EH} "	MMA	
莫耳 %	4.5	81.8	13.7
質量 %	13.0	44.8	42.2

實施例 1 8 的組成 (溶劑除外) :

組成	聚合物：所含單位		Ti(OEH) ₄
	"MAA-Ti _{EH} "	MMA	
莫耳 %	16.1	35.6	48.3
質量 %	21.4	9.1	69.5

實施例 1 9 (比較例) 和 2 0 - 2 1 (本發明) :

甲基丙烯酸甲酯 (M A A) 與甲基丙烯酸三 - (2 - 乙基己氧基) 鈦 (" M A A - T i E H ") 之共聚合

" M A A - T i E H " 係依本發明實施例 1 1 - 1 4 所述專利申請案實施例 2 中所說明者予以製備。

之後，將 " M A A - T i E H " 與 3 當量 T i (O E H) ₄ 混合 (實施例 2 0 - 2 1) 。於實施例 1 9 的情況中不實行此混合。

依實施例 1 1 至 1 8 所述，在 6 0 ° C ，甲苯中，加入相對於 M M A + M A A - T i E H 總質量 (後者包括剩餘 T i (O E H) ₄) 為 0 . 1 重量 % 的 A I V N 作為起始劑而進行共聚合反應。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

裝

五、發明說明(8)

變異的聚合反應條件及其結果皆列於表 5 之中。

表 5

實施例	19 (比較例)	20 (本發明)	21 (本發明)
1/x 比例 *	1/1	1/4	1/4
MMA/"MAA-Ti _{EH} "質量比 **	78.5/21.5	46.2/53.8	46.2/53.8
MMA 質量(克)	6.28	3.70	1.39
"MAA-Ti _{EH} "質量(克)	1.72	4.30	1.16
甲苯質量(克)	2	2	7
AIVN 質量(毫克)	8	8	3
結果 最後表觀	膠凝紅棕色	相當黏稠 非常淡黃色液體	輕微黏稠 非常淡黃色液體

* 實施例 11 - 14 中所定義者。

** 經由併入剩餘 Ti(OEH)₄ 所完成的計算
— 溶劑和稀釋劑，例如溶劑油，甲苯和二甲苯。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱：船舶防污漆所用之新穎(甲基)丙烯酸樹脂組成物及其相對應之漆類組成物)

此種有機可溶性(甲基)丙烯酸樹脂組成物的特徵在於其包括含有衍生自經 $-Ti(OR)_3$ 基酯化過的甲基丙烯酸的單位之聚合物，混合著自由 $Ti(OR)_4$ ，其表經導入供製備該聚合物且其量足以使所得組成物呈有機可溶性但不呈凝膠形式的剩餘 $Ti(OR)_4$ ，R表乙基，異丙基，正丁基，第三丁基，2-乙基己基和第三戊基中之一者。其可為含有衍生自甲基丙烯酸的單位之聚合物與 $Ti(OR)_4$ 在有溶劑介質中之酯化產物，其中 $Ti/COOH$ 莫耳比係大於1，較佳者係在3/1與10/1之間，或為至少一種經 $Ti(OR)_3$ 酯化的甲基丙烯酸與至少一種共單體在 $Ti(OR)_4$ 存在中，其量相當於甲基丙烯酸與 $Ti(OR)_4$ 之間以莫耳比 $1/x$ ， $x > 1$ 的反應之量，於溶劑介質內的自由基共聚合產物。

英文發明摘要(發明之名稱：)

NEW (METH)ACRYLIC RESIN COMPOSITIONS FOR MARINE ANTIFOULING PAINTS, AND CORRESPONDING PAINT COMPOSITIONS

This organosoluble (meth)acrylic resin composition is characterized in that it includes a polymer containing units derived from methacrylic acid which are esterified with $-Ti(OR)_3$ groups, mixed with free $Ti(OR)_4$, which represents the excess of $Ti(OR)_4$ which has been introduced for the preparation of the said polymer in sufficient quantity for the resulting composition to be organosoluble and not in gel form, R representing one of ethyl, isopropyl, n-butyl, t-butyl, 2-ethylhexyl and t-amyl. It may be the product of esterification in a solvent medium of a polymer containing units derived from methacrylic acid with $Ti(OR)_4$, the $Ti/COOH$ molar ratio being higher than 1, preferably being between 3/1 and 10/1; or the product of radical copolymerization in a solvent medium of at least one methacrylic acid esterified with $Ti(OR)_3$ and of at least one comonomer, in the presence of $Ti(OR)_4$, in a quantity which would have corresponded to a reaction between the methacrylic acid and $Ti(OR)_4$ with a molar ratio $1/x$, $x > 1$.

六、申請專利範圍 380153

1. 一種有機可溶性 (甲基) 丙烯酸系樹脂組成物，其特徵在於其包括含有衍生自經 - Ti (OR)₃ 基酯化的甲基丙烯酸的單位之聚合物，混合著自由 Ti (OR)₄，其表示經導入供製備該聚合物且其量使得 Ti / COOH 莫耳比為 1 / 1 至 17 / 1 的剩餘 Ti (OR)₄，其中 R 表乙基，異丙基，正丁基，第三丁基，2 - 乙基己基和第三戊基中之一者。

2. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，~~其特徵在於~~其具有下列相對於以經酯化聚合物 + 自由 Ti (OR)₄ 合計為 100% 之組成：

樹脂	聚合物		自由
	經 Ti(OR) ₄ 酯化的甲基丙烯酸單位	共單體單位	Ti (OR) ₄
莫耳 %	2-17	23-89	7-69
質量 %	4-27	5-63	22-86

其中該經酯化聚合物為含有經酯化甲基丙烯酸單位和至少一種選自 (甲基) 丙烯酸 C₁ - C₆ 烷酯之共單體所成單位之共聚物。

3. 如申請專利範圍第 1 和 2 項中任一項之組成物，~~其特徵在於~~其係在甲苯，二甲苯，醇醚如 2 - 甲氧基乙醇或 1 - 甲氧基 - 2 - 丙醇和彼等的混合物所構成的溶劑介質之中。

4. 如申請專利範圍第 1 和 2 項中任一項之組成物，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

○ 裝

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍 380153

1. 一種有機可溶性 (甲基) 丙烯酸系樹脂組成物，其特徵在於其包括含有衍生自經 - Ti (OR)₃ 基酯化的甲基丙烯酸的單位之聚合物，混合著自由 Ti (OR)₄，其表示經導入供製備該聚合物且其量使得 Ti / COOH 莫耳比為 1 / 1 至 17 / 1 的剩餘 Ti (OR)₄，其中 R 表乙基，異丙基，正丁基，第三丁基，2 - 乙基己基和第三戊基中之一者。

2. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，~~其特徵在於~~其具有下列相對於以經酯化聚合物 + 自由 Ti (OR)₄ 合計為 100% 之組成：

樹脂	聚合物		自由
	經 Ti(OR) ₄ 酯化的甲基丙烯酸單位	共單體單位	Ti (OR) ₄
莫耳 %	2-17	23-89	7-69
質量 %	4-27	5-63	22-86

其中該經酯化聚合物為含有經酯化甲基丙烯酸單位和至少一種選自 (甲基) 丙烯酸 C₁ - C₆ 烷酯之共單體所成單位之共聚物。

3. 如申請專利範圍第 1 和 2 項中任一項之組成物，~~其特徵在於~~其係在甲苯，二甲苯，醇醚如 2 - 甲氧基乙醇或 1 - 甲氧基 - 2 - 丙醇和彼等的混合物所構成的溶劑介質之中。

4. 如申請專利範圍第 1 和 2 項中任一項之組成物，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

○ 裝

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

~~其特徵在於~~其固體含量為 20 - 80 重量%。

5. 如申請專利範圍第 1 和 2 項中任一項之組成物，
~~其特徵在於~~其為含有衍生自甲基丙烯酸之單位之聚合物與 $Ti(O R)_4$ 在溶劑介質內的酯化反應產物，其中， $Ti / C O O H$ 莫耳比係在 3 / 1 與 10 / 1 之間。

6. 如申請專利範圍第 1 和 2 項中任一項之組成物，
~~其特徵在於~~其為至少一種經 $Ti(O R)_3$ 酯化過之甲基丙烯酸與至少一種共單體，在 $Ti(O R)_4$ 存在下，於溶劑介質內的自由基共聚合的產物，其中之量相當於甲基丙烯酸與 $Ti(O R)_4$ 以莫耳比 1 / x， $10 \geq x > 1$ 反應所用之量。

7. 如申請專利範圍第 6 項之組成物，~~其特徵在於~~其亦含有源自甲基丙烯酸與 $Ti(O R)_4$ 酯化所得 $R O H$ 基，該酯化的粗產物業經導到該共聚合反應之中。

8. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其係用於製備船舶防污漆組成物，而作為黏合劑之用。

9. 如申請專利範圍第 8 項之組成物，其中該黏合劑在該漆組成物中的含量比例為總量之 30 至 40 重量%。

10. 如申請專利範圍第 8 和 9 項中任一項之組成物，其中該漆組成物含有常用的其他成分例如：

— 佐劑，如大豆卵磷脂，改質氫化蓖麻油和黏度安定劑；

— 色素和填料，例如非針狀氧化鋅，氧化亞銅和金紅石氧化鈦；及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍

一 溶劑和稀釋劑，例如溶劑油，甲苯和二甲苯。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線