



УКРАЇНА

(19) UA (11) 86217 (13) C2

(51) МПК (2009)

C07C 61/00

C07C 51/347

C07C 67/347 (2006.01)

C07C 69/75 (2006.01)

C09D 5/16

C09D 7/12

C09D 133/02

C09D 135/00

C09D 143/00

A01K 75/00

B63B 59/00

E02D 29/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) ЦИКЛОАЛКЕНІЛКАРБОНОВА КИСЛОТА, СПОСІБ ЇЇ ОДЕРЖАННЯ, СПОЛУЧНИЙ АГЕНТ ДЛЯ ФАРБИ ПРОТИ НАЛИПАННЯ ТА СКЛАД ФАРБИ ПРОТИ НАЛИПАННЯ

1

2

(21) а200607172

(22) 26.11.2004

(24) 10.04.2009

(86) РСТ/JP2004/017624, 26.11.2004

(31) 2003-397921

(32) 27.11.2003

(33) JP

(46) 10.04.2009, Бюл.№ 7, 2009 р.

(72) НІСІГУЧІ ТАКАХІРО, JP/JP, НАКАМУРА НА-  
ОЯ, JP/JP, ТСУБОІ МАКОТО, JP/JP

(73) ЧУГОКУ МАРИНЕ ПЕІНТС, ЛТД.

(56) JP 54-103846 A, 15.08.1979

SU 466210 A, 23.02.1976

US 2 403 038 A, 02.07.1946

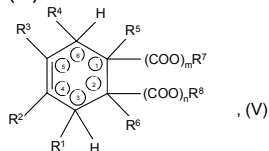
JP 62-89778 A, 24.04.1987

JP 2003-183351 A, 03.07.2003

US 3 047 433 A, 31.07.1962

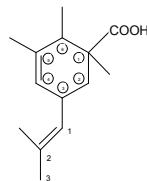
JP 2003-183567 A, 03.07.2003

JP 2001-323208 A, 22.11.2001

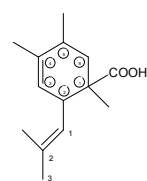
(57) 1. Циклоалкенілкарбонова кислота формули  
(V) або її сіль:

де R<sup>1</sup> є атомом водню, групою 3-метил-2-бутеніл або групою 2-метил-1-пропеніл,  
R<sup>2</sup> - група 4-метил-3-пентеніл, метилова група або атом водню,  
R<sup>3</sup> і R<sup>4</sup> кожний є атомом водню або метиловою групою,

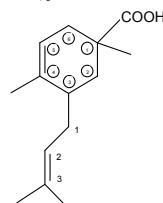
R<sup>5</sup> і R<sup>6</sup> кожний є атомом водню або алкільною групою з 1-10 атомами вуглецю,  
m і n кожний дорівнюють 0 або 1 (за умови, що m і n одночасно не дорівнюють 0),  
R<sup>7</sup> і R<sup>8</sup> кожний є атомом водню або вуглеводневою групою,  
коли m = 0, R<sup>7</sup> - атом водню, де  
циклоалкенілкарбонова кислота формули (V) представлена формулами (Va), (Vb), (Vc), (Vd), (Ve), (Vf), (Vg) або (Vh), в яких водневий атом, зв'язаний із атомом вуглецю, пропущений,



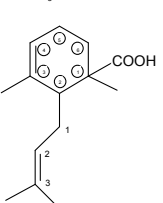
, (Va)



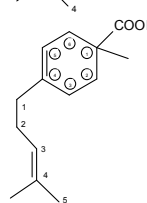
, (Vb)



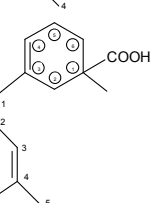
, (Vc)



, (Vd)



, (Ve)

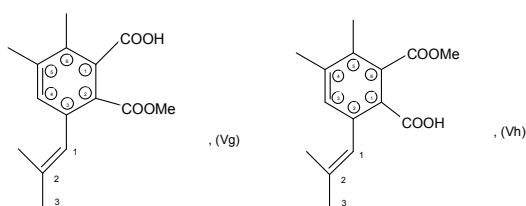


, (Vf)

(13) C2

(11) 86217

(19) UA



де Me - метилова група.

2. Спосіб одержання циклоалкенілкарбонової кислоти за п.1, який включає проведення реакції приєднання принаймні однієї основаної на терпені дієнової сполуки (дієнової сполуки зі спряженими подвійними зв'язками), вибраної з групи, що складається з алооцимену, оцимену, мірцену,  $\alpha$ -терпінену та  $\alpha$ -феландрену, і принаймні однієї ненасиченої карбонової кислоти, вибраної з  $\alpha,\beta$ -ненасичених карбонових кислот та моноєфірів  $\alpha,\beta$ -ненасичених дикарбонових кислот.

3. Сполучний агент для фарби проти налипання, який містить одну або більше речовин, вибраних з циклічної карбонової кислоти, одержаної реакції приєднання ненасиченої карбонової кислоти з дієною сполукою зі спряженими подвійними зв'язками), похідної циклічної карбонової кислоти (за винятком солі металу), солі металу циклічної карбонової кислоти та солі металу похідної циклічної карбонової кислоти, де вказані циклічна карбонова кислота, похідна циклічної карбонової кислоти (за винятком солі металу), солі металу циклічної карбонової кислоти та солі металу похідної циклічної карбонової кислоти являють собою циклоалкенілкарбонову кислоту або її сіль за п.1.

4. Склад фарби проти налипання, який містить:

(А) сполучний агент для фарби проти налипання за п.3 і

(В) співполімер для фарби проти налипання самоочисного типу.

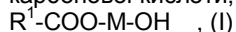
5. Склад фарби проти налипання за п.4, який **відрізняється** тим, що додатково містить (С) агент проти налипання.

6. Склад фарби проти налипання за п.5, який **відрізняється** тим, що як агент (С) проти налипання містить (С1) мідь або сполуку міді.

7. Склад фарби проти налипання за будь-яким із пп.5, 6, який **відрізняється** тим, що як агент (С) проти налипання містить (С2) органічний агент проти налипання (за винятком міді або сполуки міді (С1)).

8. Склад фарби проти налипання за будь-яким із пп.4-7, який **відрізняється** тим, що співполімер (В) для фарби проти налипання самоочисного типу являє собою здатний до полімеризації співполімер, оснований на основній солі металу ненасиченої карбонової кислоти.

9. Склад фарби проти налипання за будь-яким із пп.4-8, який **відрізняється** тим, що співполімер (В) для фарби проти налипання самоочисного типу являє собою співполімер, який має у молекулі композиційний блок, одержаний зі здатної до полімеризації сполуки основного металу ненасиченої карбонової кислоти, представлені формулою (I):



де  $R^1$  - органічна група, що містить ненасичений зв'язок

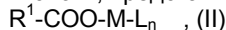
$CH_2=C(CH_3)-$ ,  $CH_2=CH-$ ,  $HOOC-CH=CH-$  або  $HO-OC-CH=C(CH_3)-$ ,  $-COOH$ , може утворювати сіль металу або складний ефір, і М - атом металу.

10. Склад фарби проти налипання за будь-яким із пп.4-9, який **відрізняється** тим, що співполімер (В) для фарби проти налипання самоочисного типу являє собою співполімер, який має у молекулі композиційний блок, одержаний з основної солі металу (мет)акрилової кислоти.

11. Склад фарби проти налипання за будь-яким із пп.4-10, який **відрізняється** тим, що співполімер (В) для фарби проти налипання самоочисного типу являє собою співполімер, який має у молекулі композиційний блок, одержаний з основної солі цинку або міді (мет)акрилової кислоти.

12. Склад фарби проти налипання за будь-яким із пп.4-11, який **відрізняється** тим, що співполімер (В) для фарби проти налипання самоочисного типу являє собою здатний до полімеризації співполімер, оснований на сполуці металу ненасиченої карбонової кислоти, який має композиційний блок, одержаний зі здатної до полімеризації сполуки металу ненасиченої карбонової кислоти, яка не містить гідроксильної групи, зв'язаної з атомом металу.

13. Склад фарби проти налипання за будь-яким із пп.4-12, який **відрізняється** тим, що співполімер (В) для фарби проти налипання самоочисного типу являє собою співполімер, який має у молекулі композиційний блок, одержаний зі здатної до полімеризації сполуки металу ненасиченої карбонової кислоти, представлені формулою (II):



де  $R^1$  - органічна група, яка містить ненасичений зв'язок

$CH_2=C(CH_3)-$ ,  $CH_2=CH-$ ,  $HOOC-CH=CH-$  або  $HO-OC-CH=C(CH_3)-$ ,  $-COOH$ , може утворювати сіль металу або складний ефір, М - атом металу, L - залишок органічної кислоти  $-OCOR^2$  ( $R^2$  - алкільна група, циклоалкільна група, ароматична вуглеводнева група, яка може мати замісник, або аралкільна група), n - число "валентності металу М(-1)".

14. Склад фарби проти налипання за будь-яким із пп.4-13, який **відрізняється** тим, що співполімер (В) для фарби проти налипання самоочисного типу являє собою співполімер, який має композиційний блок, одержаний зі здатної до полімеризації сполуки металу ненасиченої карбонової кислоти, яка не містить гідроксильної групи, зв'язаної з атомом металу.

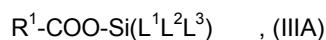
15. Склад фарби проти налипання за будь-яким із пп.4-14, який **відрізняється** тим, що співполімер (В) для фарби проти налипання самоочисного типу являє собою співполімер, який має у молекулі композиційний блок, одержаний із солі цинку або міді (мет)акрилової кислоти, який не містить гідроксильної групи, зв'язаної з атомом цинку або атомом міді.

16. Склад фарби проти налипання за будь-яким із пп.4-15, який **відрізняється** тим, що співполімер (В) для фарби проти налипання самоочисного типу являє собою здатний до полімеризації співполімер, оснований на солі металу ненасиченої карбонової кислоти, одержаний співполімеризацією

(а) мономеру солі цинку або солі міді (мет)акрилової кислоти та (b) іншого мономеру, здатного до співполімеризації з мономером (а), і містить композиційний блок, одержаний з мономеру (а) солі цинку або солі міді (мет)акрилової кислоти у кількості 50-98 мас. % (композиційні блоки (а) + композиційні блоки (b) = 100 мас. %).

17. Склад фарби проти налипання за будь-яким із пп.4-16, який **відрізняється** тим, що співполімер (В) для фарби проти налипання самоочисного типу являє собою здатний до полімеризації співполімер, оснований на силіловому ефірі ненасиченої карбонової кислоти.

18. Склад фарби проти налипання за п.17, який **відрізняється** тим, що співполімер (В) для фарби проти налипання самоочисного типу являє собою співполімер, який має у молекулі композиційний блок, одержаний з ненасиченого мономеру силілового карбоксилату, який представлений формулою (IIIА):



де  $R^1$  - органічна група, яка містить ненасичений зв'язок

$CH_2=C(CH_3)-$ ,  $CH_2=CH-$ ,  $HOOC-CH=CH-$  або  $HOOC-CH=C(CH_3)-$ ,  $-COOH$ , може формувати сіль металу або ефір,  $L^1$ ,  $L^2$  і  $L^3$  можуть бути однаковими або різними і кожний незалежно може бути атомом водню, алкільною групою, циклоалкільною групою, ароматичною вуглеводневою групою, арахільною групою або алкілсилілоксигрупою, і ці групи можуть мати замісник.

19. Склад фарби проти налипання за будь-яким із пп.17, 18, який **відрізняється** тим, що співполімер (В) для фарби проти налипання самоочисного типу являє собою співполімер, одержаний співполімеризацією силіл(мет)акрилату та ненасиченого мономеру, здатного до співполімеризації з силіл(мет)акрилатом.

Даний винахід відноситься до нової циклоалкенілкарбоксильної кислоти, нової біциклоалкенілкарбоксильної кислоти, їх похідних, сполучного агента для фарби, що перешкоджає налипанню, який містить вказану кислоту або їх похідні, плівки, що перешкоджає налипанню, корабля, підводної структури, рибальського приладдя і рибальських тенет, покритих покривальною плівкою проти налипання, та способу захисту від налипання.

Точніше, даний винахід відноситься до нової циклоалкенілкарбоксильної кислоти, нової біциклоалкенілкарбоксильної кислоти, їх похідних, сполучного агента для фарби проти налипання, який містить вказану кислоту або похідну, складу фарби проти налипання, яка має високу стабільність при зберіганні і здатна формувати покривальну плівку проти налипання, яка має незначний вплив на навколишнє середовище, рівномірно розкладається із заданою швидкістю впродовж тривалого часу, може зберігати високий рівень захисту від налипання впродовж тривалого часу, має відмінні характеристики як захист від налипання у морських ділянках, які становлять велику загрозу наростання у статичній обстановці, та має відмінне співвідношення цих властивостей, до покривальної плівки проти налипання, корабля, підводної структури, до рибальського приладдя або рибальських тенет, покритих плівкою, що захищає від налипання, а також до способу покриття проти налипання.

Днища кораблів, підводні конструкції, рибальські тенета тощо перебувають у воді впродовж тривалого часу, і різноманітні морські організми, наприклад такі тварини, як устриці, молюски та морські рачки, і рослини, такі як водорості і бактерії, можуть налипати на їх поверхні і розповсюджуватись по них. Коли такі тварини і рослини налипають і розповсюджуються, це не лише погіршує зовнішній вигляд корабельних днищ, підводних конструкцій, рибальських тенет тощо, але погіршуються їх функціональні властивості.

Особливо у тому разі, коли такі морські організми налипають і розповсюджуються по днищу корабля, підвищується шорсткість поверхні всього корабля, що часто призводить до зниження швидкості корабля і збільшення споживання пального. На додаток до цього, у тому разі, коли бактерії, слиз (мулисті речовини) або крупніші організми налипають і розповсюджуються по поверхнях підводних структур, у тому числі сталевих структур, які можуть зазнавати корозії, антикорозійні покриття підводних структур можуть пошкоджуватись. Таким чином, існує небезпека, що міцність, функціональність і строк служби можуть істотно знижуватись. Для очищення підводних конструкцій від таких морських організмів потрібно багато робочого часу та значні трудові затрати.

Для запобігання таким втратам проводили покриття основних частин кораблів, підводних структур тощо фарбами проти налипання. Існуючі механізми дії фарб проти налипання у широкому плані поділяються на механізм екстракційного типу (дифузійний тип), у якому агент проти налипання екстрагується з покривальної плівки, і механізм типу самоочищення, коли поверхня покривної плівки обновлюється для введення свіжого агента проти налипання у контакт з морською водою. Екстракційний тип має недоліки, що полягають у підвищенні шорсткості поверхні та короткому періоді часу захисту від налипання.

З цієї причини фарби проти налипання самоочисного типу є переважно такими, які застосовують для основних частин кораблів, підводних структур тощо, що потребують додаткового захисту від налипання. У разі фарб проти налипання самоочисного типу поверхня остаточної плівки покриття поступово розчиняється, так що поверхня покривальної плівки може підтримуватись чистою. Крім того, перевага полягає у тому, що шляхом регулювання швидкості розчинення покривальної плівки швидкість вимивання агента проти налипання мо-

же регулюватися впродовж тривалого часу, і, таким чином, висока якість покриття проти налипання може підтримуватися впродовж тривалого часу.

Відомо, що фарба проти налипання самоочисного типу має у своєму складі смолу, яку збирають з природної сосни, та синтетичну смолу, яка слугує для укріплення міцності покривальної плівки з природної смоли.

Соснова смола є природною сполукою, яка містить абієтинову кислоту та її ізомер як головні інгредієнти, і також відомо, що соснова смола трохи розчиняється у морській воді. Цю смолу широко використовують як смолу для фарби проти налипання.

Наприклад, у японському випуску публікацій [патентів №30071.1998 (патентний документ 1)] розкрито склад фарби, яка містить як істотні інгредієнти одну або більше сполук, вибраних зі сполук на основі соснової смоли, таких як соснова смола, похідні соснової смоли і солі металу смоли, та органічний полімер, який містить групу силілового ефіру. У цій публікації описано, що покривальна плівка з цієї фарби не має шару осаду на її поверхні навіть після тривалого занурення, не має тріщин і відшарувань, показує здатність запобігати налипанню морських організмів впродовж тривалого часу і має відмінні властивості приймати повторне покриття та запобігати налипанню морських організмів впродовж строку зберігання покриття.

Однак, сполуки на основі соснової смоли одержують з природних речовин, і існує побоювання, що поставки будуть нестійкими, а ресурси у майбутньому будуть виснажені. Крім того, є проблема, яка полягає у тому, що сполуки на основі соснової смоли різняться за якістю залежно від регіону вирощування сосен, типу дерев, умов очищення, умов зберігання тощо, і тому іноді важко одержати склад фарби проти налипання високої і постійної якості.

За таких обставин, що описані вище, у цей час винахідники завзято намагаються розробити нові склади фарб проти налипання, здатних створювати покривальну плівку, яка має допустиму розчинність і властивість тривало перешкоджати налипанню.

Слід відзначити, що при розробці складів фарби проти налипання необхідно брати до уваги такі проблеми.

По-перше, зараз значно зросли вимоги до складів фарби проти налипання, здатної створювати покривальну плівку, яка має високу якість запобігання налипанню впродовж тривалого часу навіть в умовах середовища, що більшою мірою сприяє налипанню, тому що останніми роками збільшується забруднення середовища, і особливо згубним стає забруднення морської води поблизу суші, в той час як кораблі змушені стояти у такому забрудненому середовищі впродовж тривалого часу, коли вони зупиняються у портах для розвантаження і завантаження або при будівництві (впродовж часу, коли у доку відбудовуються внутрішні частини корабля, після того як зовнішня обшивка вже виконана).

Далі, іноді фарби проти налипання зберігаються впродовж тривалого часу після їх надходження на ринок. У таких випадках також потрібно, щоб не відбувалося зміни властивостей і погіршення фарби.

Винахідники ретельно вивчили відомі рішення з метою створення складу фарби, яка відповідає викладеним вище вимогам, і в результаті вони встановили, що особлива циклічна карбоксильна кислота, одержана за допомогою реакції приєднання особливої ненасиченої карбоксильної кислоти з особливою сполученою дієсною сполукою, та її сіль металу, які є новими сполуками, і що одна або більше сполук (A), вибраних з нової циклічної карбоксильної кислоти, її солі металу, і солі металу похідної циклічної карбоксильної кислоти мають перевагу як сполучного агента для фарби проти налипання, який діє як агент, що регулює гідроліз, для покривальної плівки проти налипання або помічник проти вимивання для агента проти налипання. Винахідники, крім того, встановили, що склад фарби проти налипання, який містить таку сполуку (A), як циклічна карбоксильна кислота, і співполімер (B) для фарби проти налипання самоочисного типу, особливо співполімер силілового ефіру, має відмінну стабільність при тривалому зберіганні, а покривальна плівка, що формується при накладанні і отвердінні композиції, має прийнятну швидкість гідролізу, чудово зберігає властивість перешкоджати налипанню впродовж тривалого часу у статичному або динамічному оточенні і має добре співвідношення цих властивостей. Ці відкриття стали підґрунтям цього винаходу.

Патентний документ 1: [Японська патентна публікація №30071/1998].

Розкриття проблем, які мають бути розв'язані цим винаходом

Цей винахід передбачає розв'язання проблем, які наявні у відомих рішеннях у рівні техніки і описані вище, і його метою є пропонування нової циклоалконіл карбоксильної кислоти, нової біциклоалконілкарбоксильної кислоти, їх солі тощо, причому кожна з цих сполук може бути застосована як сполучний агент для фарби проти налипання подібно до соснової смоли і переважно використовується як складовий агент для фарби проти налипання, тому що може постачатися більш стійко, ніж соснова смола, і має більш постійну якість, ніж соснова смола.

Іншою метою цього винаходу є пропонування сполучного агента для фарби проти налипання, яка містить нову циклоалконілкарбоксильну кислоту, нову біциклоалконілкарбоксильну кислоту або їх солі і має вказані вище властивості.

Ще однією метою цього винаходу є пропонування складу фарби проти налипання, яка має відмінну стабільність при зберіганні і здатність формувати покривальну плівку, яка не має істотного впливу на навколишнє середовище, рівномірно розпадаючись з певною швидкістю впродовж тривалого часу (рівномірний розклад покривальної плівки), може зберігати відмінні властивості проти стояти налипанню впродовж тривалого часу (властивість зберігання якостей протистояння налипанню), показує відмінні якості протистояння

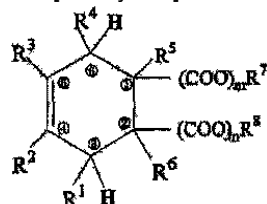
налипанню, особливо у територіях моря з високим рівнем налипання або в умовах статичного оточення, а також має відмінне співвідношення цих властивостей; покривальної плівки проти налипання, яка має вказані вище властивості, корабля, підводної конструкції, рибальського приладдя або рибальських тенет, покритих плівкою проти налипання; і способу протидії налипанню.

Засоби для розв'язання проблем

Нова циклоалкенілкарбоксильна кислота згідно з цим винаходом представлена наступною формулою [V], а нова біциклоалкенілкарбоксильна кислота згідно з цим винаходом представлена наступною формулою [VI].

Нова циклоалкенілкарбоксильна кислота [V]:

[Сполука 1]



де  $R^1$  - атом водню, група 3-метил-2-бутеніл (яку також визначають як "група 2-метил-2-бутен-4-іл") або група 2-метил-1-пропеніл (яку також визначають як група "2-метил-2-пропен-3-іл"),

коли  $R^1$  - атом водню,  $R^2$  - група 4-метил-3-пентеніл (яку також визначають як група "2-метил-пентен-5-іл") та  $R^3$  і  $R^4$  кожний являє собою атом водню,

коли  $R^1$  - група 3-метил-2-бутеніл (група 2-метил-2-бутен-4-іл),  $R^2$  - метилова група та  $R^3$  і  $R^4$  кожний являє собою атом водню,

коли  $R^1$  - група 2-метил-1-пропеніл (група 2-метил-2-пропен-3-іл),  $R^2$  - атом водню та  $R^3$  і  $R^4$  кожний являє собою метилову групу,

$R^5$  і  $R^6$  кожний є атомом водню або алкільною групою з 1-10 атомами вуглецю,

$m$  і  $n$  кожний являє собою число 0 або 1 (за умови, що одночасно  $m$  і  $n$  не повинні дорівнювати 0),

$R^7$  і  $R^8$  кожний є атомом водню або вуглеводневою групою,

коли  $m=0$ ,  $R^7$  - атом водню,

коли  $m=1$ ,  $R^7$  - атом водню або вуглеводнева група,

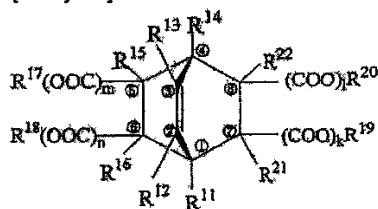
коли  $n=0$ ,  $R^8$  - атом водню, та

коли  $n=1$ ,  $R^8$  - атом водню або вуглеводнева група

(за умови, що  $R^7$  і  $R^8$  одночасно не є вуглеводневими групами).

Нова біциклоалкенілкарбоксильна кислота [VI]:

[Сполука 2]



де будь-який один із  $R^{11}$  і  $R^{16}$  - ізопропілова група,

[A] утому разі, коли  $R^{11}$  - ізопропілова група,

$R^{12}$  і  $R^{13}$  кожний є атомом водню,

$R^{14}$  - метилова група,

$R^{15}$  і  $R^{16}$  кожний є атомом водню або алкільною групою з 1-10 атомами вуглецю,

$m$  і  $n$  кожний дорівнює 0 або 1 (за умови, що  $m$  і  $n$  одночасно не дорівнюють 0), переважно один з них дорівнює 0, а інший дорівнює 1,

$R^{17}$  і  $R^{18}$  кожний є атомом водню або вуглеводневою групою,

$k$  і  $l$  кожний дорівнює 0,

$R^{19}$  і  $R^{20}$  кожний є атомом водню,

$R^{21}$  і  $R^{22}$  кожний є атомом водню або алкільною групою з 1-10 атомами вуглецю,

коли  $m=0$ ,  $R^{17}$  є атомом водню,

коли  $m=1$ ,  $R^{17}$  є атомом водню, вуглеводневою групою або атомом металу,

коли  $n=0$ ,  $R^{18}$  є атомом водню, та

коли  $n=1$ ,  $R^{18}$  є атомом водню або вуглеводневою групою (за умови, що  $R^{17}$  і  $R^{18}$  одночасно не є вуглеводневою групою), та

[B] у разі, коли  $R^{16}$  є ізопропіловою групою,

$R^{11}$  і  $R^{12}$  кожний є атомом водню,

$R^{13}$  є метиловою групою,

$R^{14}$  є атомом водню,

$R^{15}$  є атомом водню або алкільною групою з 1-10 атомами вуглецю,

$m$  і  $n$  кожний дорівнює 0,

$R^{17}$  і  $R^{18}$  кожний є атомом водню,

$k$  і  $l$  кожний дорівнює 0 або 1 (за умови, що  $k$  і  $l$  одночасно не дорівнюють 0), переважно один з них дорівнює 0, а інший дорівнює 1,

$R^{19}$  і  $R^{20}$  кожний є атомом водню або вуглеводневою групою,

$R^{21}$  і  $R^{22}$  кожний є атомом водню або алкільною групою з 1-10 атомами вуглецю,

коли  $k=0$ ,  $R^{19}$  є атомом водню,

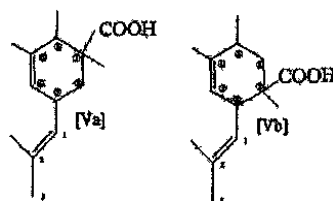
коли  $k=1$ ,  $R^{19}$  є атомом водню або вуглеводневою групою,

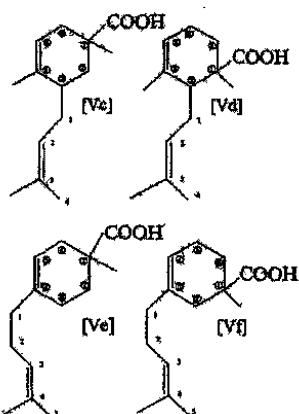
коли  $l=0$ ,  $R^{20}$  є атомом водню, та

коли  $l=1$ ,  $R^{20}$  є атомом водню або вуглеводневою групою (за умови, що  $R^{19}$  і  $R^{20}$  одночасно не є вуглеводневими групами).

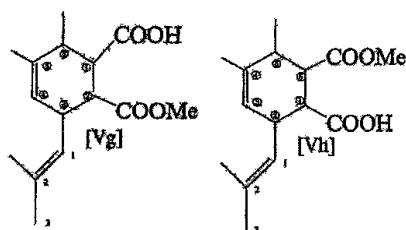
У кращому втіленні цього винаходу циклоалкенілкарбоксильну кислоту формули [V] бажано представляти такими формулами: [Va], [Vb], [Vc], [Vd], [Ve], [Vf], [Vg] або [Vh], а біциклоалкенілкарбоксильну кислоту формули [VI] бажано представляти такими формулами: [Via], [Vib], [Vic] або [Vid]. (Якщо атом або група, пов'язана з атомом вуглецю у формулах I[Va] - [Vh] і формулах [Via] - [Vid], є атомом водню (H), атом водню у цих формулах опущений. Це зауваження стосується усього подальшого тексту).

[Сполука 3]



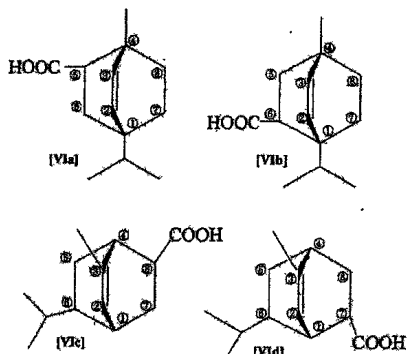


[Сполука 4]



(Me: метилова група)

[Сполука 5]



У способі одержання нової циклоалкенілкарбоксильної кислоти або біциклоалкенілкарбоксильної кислоти згідно з цим винаходом принаймні одну основу на терпені дієнову сполуку (сполучена дієнова сполука), вибрану з групи, яка складається з алооцимену, оцимену, мірцену,  $\alpha$ -терпінену та  $\alpha$ -феландрену і [K] принаймні однієї ненасиченої карбоксильної кислоти, вибраної з  $\alpha$ -,  $\beta$ -ненасичених монокарбоксильних кислот, і моноєфірів  $\alpha$ -,  $\beta$ -ненасичених дикарбоксильних кислот, піддають [J] додатковій реакції.

Сіль металу циклоалкенілкарбоксильної кислоти згідно з цим винаходом або сіль металу біциклоалкенілкарбоксильної кислоти згідно з цим винаходом є сіллю металу монокарбоксильної кислоти, одержуваної шляхом реакції монокарбоксильної кислоти, яка представлена формулами [V] або [VI], зі сполукою металу, і у загальному вигляді представлена формулою  $(RCOO)_xM$  (M - атом металу, x - валентність атому металу).

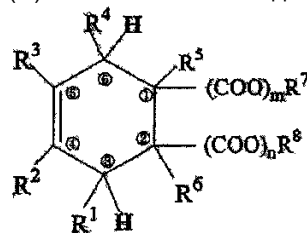
Структура, спосіб виробництва та інші деталі, що відносяться до солі металу, розглянуто нижче.

Складовий агент (A) для фарби проти налипання згідно з цим винаходом містить одну або більше речовин, вибраних з циклічної карбоксильної кислоти, одержаної додатковою реакцією ненасиченої карбоксильної кислоти зі сполученою дієною сполукою, похідною циклічної карбоксильної кислоти (за винятком солі металу), і сіль металу похідної циклічної карбоксильної кислоти.

У переважному втіленні сполучного агента для фарби проти налипання згідно з цим винаходом бажано, щоб циклічна карбоксильна кислота, похідна циклічної карбоксильної кислоти (за винятком солі металу), і сіль металу циклічної карбоксильної кислоти або сіль металу похідної циклічної карбоксильної кислоти були циклоалкенілкарбоксильної кислоти, яка представлена формулою [V], або біциклоалкенілкарбоксильної кислоти, яка представлена формулою [VI], або їх сіллю.

Склад фарби проти налипання згідно з цим винаходом містить (A) сполучний агент для фарби проти налипання і (B) співполімер для самоочисної фарби проти налипання.

Склад фарби проти налипання згідно з цим винаходом переважно додатково містить агент проти налипання (C) і як агент проти налипання (C) бажано включати мідь або сполуку міді (C1).



.... [V]

де  $R^1$  - атом водню, група 3-метил-2-бутеніл (яку також визначають як "група 2-метил-2-бутен-4-іл") або група 2-метил-1-пропеніл (яку також визначають як група "2-метил-2-пропен-3-іл"), коли  $R^1$  - атом водню,  $R^2$  - група 4-метил-3-пентеніл (яку також визначають як група "2-метил-пентен-5-іл") та  $R^3$  і  $R^4$  кожний являє собою атом водню,

коли  $R^1$  - група 3-метил-2-бутеніл (група 2-метил-2-бутен-4-іл),  $R^2$  - метилова група та  $R^3$  і  $R^4$  кожний являє собою атом водню,

коли  $R^1$  - група 2-метил-1-пропеніл (група 2-метил-2-пропен-3-іл),  $R^2$  - атом водню та  $R^3$  і  $R^4$  кожний являє собою метилову групу,

$R^5$  і  $R^6$  кожний є атомом водню або алкільною групою з 1-10 атомами вуглецю,

m і n кожний являє собою число 0 або 1 (за умови, що одночасно m і n не повинні дорівнювати 0),

$R^7$  і  $R^8$  кожний є атомом водню або вуглеводневою групою,

коли m=0,  $R^7$  - атом водню,

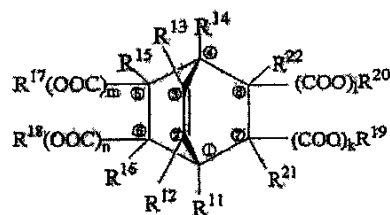
коли m=1,  $R^7$  - атом водню або вуглеводнева група,

коли n=0,  $R^8$  - атом водню, та

коли n=1,  $R^8$  - атом водню або вуглеводнева група

(за умови, що  $R^7$  і  $R^8$  одночасно не є вуглеводневими групами).

Нова біциклоалкенілкарбоксильна кислота [VI]:  
[Сполука 2]



де будь-який один із  $R^{11}$  і  $R^{16}$  - ізопропілова група,

[A] у тому разі, коли  $R^{11}$  - ізопропілова група,  
 $R^{12}$  і  $R^{13}$  кожний є атомом водню,  
 $R^{14}$  - метилова група,  
 $R^{15}$  і  $R^{16}$  кожний є атомом водню або алкільною групою з 1-10 атомами вуглецю,

$m$  і  $n$  кожний дорівнює 0 або 1 (за умови, що  $m$  і  $n$  одночасно не дорівнюють 0), переважно один з них дорівнює 0, а інший дорівнює 1,

$R^{17}$  і  $R^{18}$  кожний є атомом водню або вуглеводневою групою,

$k$  і  $l$  кожний дорівнює 0,  
 $R^{19}$  і  $R^{20}$  кожний є атомом водню,  
 $R^{21}$  і  $R^{22}$  кожний є атомом водню або алкільною групою з 1-10 атомами вуглецю,  
коли  $m=0$ ,  $R^{17}$  є атомом водню,  
коли  $m=1$ ,  $R^{17}$  є атомом водню, вуглеводневою групою або атомом металу,

коли  $n=0$ ,  $R^{18}$  є атомом водню, та  
коли  $n=1$ ,  $R^{18}$  є атомом водню або вуглеводневою групою (за умови, що  $R^{17}$  і  $R^{18}$  одночасно не є вуглеводневою групою), та

[B] у разі, коли  $R^{16}$  є ізопропіловою групою,  
 $R^{11}$  і  $R^{12}$  кожний є атомом водню,  
 $R^{13}$  є метиловою групою,  
 $R^{14}$  є атомом водню,  
 $R^{15}$  є атомом водню або алкільною групою з 1-10 атомами вуглецю,

$m$  і  $n$  кожний дорівнює 0,  
 $R^{17}$  і  $R^{18}$  кожний є атомом водню,  
 $k$  і  $l$  кожний дорівнює 0 або 1 (за умови, що  $k$  і  $l$  одночасно не дорівнюють 0), переважно один з них дорівнює 0, а інший дорівнює 1,

$R^{19}$  і  $R^{20}$  кожний є атомом водню або вуглеводневою групою,

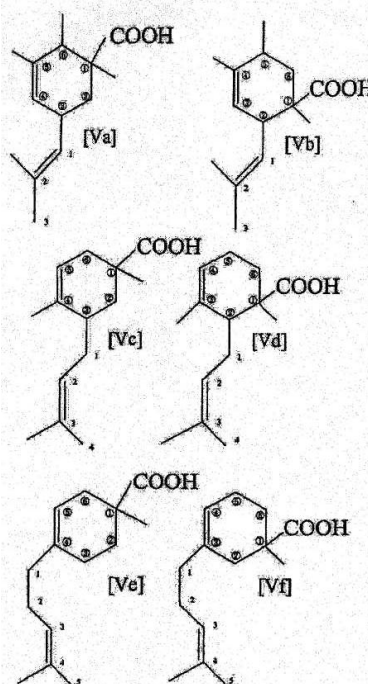
$R^{21}$  і  $R^{22}$  кожний є атомом водню або алкільною групою з 1-10 атомами вуглецю,  
коли  $k=0$ ,  $R^{19}$  є атомом водню,  
коли  $k=1$ ,  $R^{19}$  є атомом водню або вуглеводневою групою,

коли  $l=0$ ,  $R^{20}$  є атомом водню, і  
коли  $l=1$ ,  $R^{20}$  є атомом водню або вуглеводневою групою (за умови, що  $R^{19}$  і  $R^{20}$  одночасно не є вуглеводневими групами).

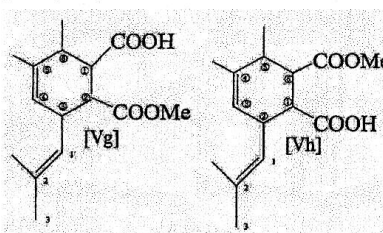
У переважному втіленні цього винаходу циклоалкенілкарбоксильну кислоту формули [V] бажано представляти такими формулами: [Va], [Vb], [Vc], [Vd], [Ve], [Vf], [Vg] або [Vh], а біциклоалкенілкарбоксильну кислоту формули [VI] бажано представляти такими формулами: [Via], [Vib], [Vic] або [Vid]. (Якщо атом або група, пов'язана з атомом вуглецю у формулах I[Va] - [Vh] і формулах [Via] - [Vid], є атомом водню (H), атом водню у цих фор-

мулах опущений. Це зауваження відноситься до всього подальшого тексту).

[Сполука 3]

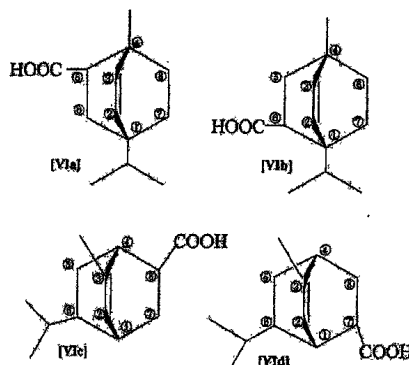


[Сполука 4]



(Me: метилова група)

[Сполука 5]



У способі одержання нової циклоалкенілкарбоксильної кислоти або біциклоалкенілкарбоксильної кислоти згідно з цим винаходом принаймні одну основу на терпені дієнову сполуку (сполучена дієнова сполука), вибрану з групи, яка складається з алооцимену, оцимену, мірцену,  $\alpha$ -терпінену та  $\alpha$ -феландрену і [K] принаймні однієї ненасиченої карбоксильної кислоти, вибраної з  $\alpha$ -,  $\beta$ -ненасичених монокарбоксильних кислот, і моно-



ефірів  $\alpha$ -,  $\beta$ -ненасичених дикарбоксильних кислот, піддають [J] додатковій реакції.

Сіль металу циклоалкенілкарбоксильної кислоти згідно з цим винаходом або сіль металу біциклоалкенілкарбоксильної кислоти згідно з цим винаходом є сіллю металу монокарбоксильної кислоти, одержуваної шляхом реакції монокарбоксильної кислоти, яка представлена формулами [V] або [VI], зі сполукою металу, та у загальному вигляді представлена формулою  $(\text{RCOO})_x\text{M}$  (M - атом металу, x: - валентність атому металу).

Структуру, спосіб виробництва та інші деталі, що відносяться до солі металу, розглянуто далі.

Складовий агент (A) для фарби проти налипання згідно з цим винаходом містить одну або більше речовин, вибраних з циклічної карбоксильної кислоти, одержаної додатковою реакцією ненасиченої карбоксильної кислоти зі сполученою дієною сполукою, похідною циклічної карбоксильної кислоти (за винятком солі металу), і сіль металу похідної циклічної карбоксильної кислоти.

У переважному втіленні сполучного агента для фарби проти налипання згідно з цим винаходом бажано, щоб циклічна карбоксильна кислота, похідна циклічної карбоксильної кислоти (за винятком солі металу), і сіль металу циклічної карбоксильної кислоти або сіль металу похідної циклічної карбоксильної кислоти були циклоалкенілкарбоксильної кислоти, яка представлена формулою [V], або біциклоалкенілкарбоксильної кислоти, яка представлена формулою [VI], або їх сіллю.

Склад фарби проти налипання згідно з цим винаходом містить (A) сполучний агент для фарби проти налипання і (B) співполімер для самоочисної фарби проти налипання.

Склад фарби проти налипання згідно з цим винаходом переважно додатково містить агент проти налипання (C) і як агент проти налипання (C) бажано включати мідь або сполуку міді (C1).

Згідно з цим винаходом органічний агент (C2) проти налипання (за виключенням міді або сполук міді (C1)) може бути у складі як агент (C) проти налипання.

Згідно з цим винаходом співполімер (B) для фарби проти налипання самоочисного типу переважно є співполімером, що полімеризується, на основі основної солі металу ненасиченої карбоксильної кислоти.

Згідно з цим винаходом бажано, щоб співполімер (B) для фарби проти налипання самоочисного типу був співполімером, який містить у молекулі складовий блок, одержаний зі сполуки, яку полімеризують, на основі основної солі металу ненасиченої карбоксильної кислоти, представленого формулою [I]:



де  $\text{R}^1$  є ненасиченою, яка містить зв'язок, органічною групою  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ,  $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-$  або  $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-$ ,

-COOH, яка може формувати сіль металу або складний ефір, і M є атомом металу, що є переважно складовим блоком, одержаним з основної солі металу (мет)акрилової кислоти, більш переважно складовим блоком, одержаним із основної солі цинку або міді (мет)акрилової кислоти.

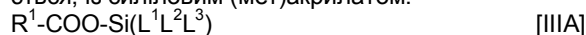
Згідно з цим винаходом бажано використовувати як співполімер (B) для фарби проти налипання самоочисного типу співполімер, який полімеризують, на основі основної солі металу ненасиченої карбоксильної кислоти, який не містить гідроксильної групи, зв'язаної з атомом металу, переважно такий, що складає блок, одержаний зі сполуки, яку полімеризують, металу ненасиченої карбоксильної кислоти, представленого формулою [II], більш переважно такий, що складає блок, одержаний із солі цинку або міді (мет)акрилової кислоти, яка не містить гідроксильної групи, зв'язаної з атомом цинку або атомом міді.



де  $\text{R}^1$  є ненасиченою, яка містить зв'язок, органічною групою  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ,  $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-$  або  $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-$ , -COOH може формувати сіль металу або ефір, M є атомом металу, L - залишком органічної кислоти -OCOR<sup>2</sup> (R<sup>2</sup> - алкільна група, циклоалкільна група, ароматична вуглеводнева група, яка може мати замісника, або аралкільна група), і n є числом "валентність металу M(-1)".

У цьому винаході співполімер (B) для фарби проти налипання самоочисного типу переважно є співполімером, який піддається полімеризації, на основі основної солі металу ненасиченої карбоксильної кислоти, який одержують співполімеризацією (a) мономеру солі цинку або міді (метил)акрилової кислоти та (b) іншого мономеру, що співполімеризується з мономером (a), і містить складові блоки, похідні з мономеру солі цинку або солі міді метилакрилової кислоти у кількості від 2 до 50мас.%, та складові блоки, похідні від іншого мономеру (b), що співполімеризується, у кількості від 50 до 98мас.% (складові блоки (a)+ складові блоки (b)=100мас.%).

У цьому винаході співполімер (B) для фарби проти налипання самоочисного типу переважно є ненасиченим співполімером, що піддається полімеризації, який оснований на силіловому ефірі ненасиченої карбоксильної кислоти, більш переважно співполімером, що має у молекулі складовий блок, похідний від мономеру силілового ненасиченого карбоксилату, представленого формулою (IIIA), та складовий блок, похідний від ненасиченого мономеру, що співполімеризується з мономером силілового ненасиченого карбоксилату, особливо переважно співполімером, одержуваним співполімеризацією силілового (мет)акрилату та ненасиченого мономеру, що співполімеризується, із силіловим (мет)акрилатом.



де  $\text{R}^1$  є ненасиченою, яка містить зв'язок, органічною групою  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ,  $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-$  або  $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-$ , -COOH може формувати сіль металу або ефір,  $\text{L}^1$ ,  $\text{L}^2$  і  $\text{L}^3$  можуть бути однаковими або різними і кожний може незалежно бути атомом водню, алкільною групою, циклоалкільною групою, ароматичною вуглеводневою групою або алкілсилілокси групою, і ці групи можуть мати замісника.

Покривальну плівку проти налипання згідно з цим винаходом створюють зі вказаного вище складу фарби проти налипання.



Корабель і підводну конструкцію згідно з цим винаходом покривають плівкою, яку формують зі вказаного вище складу фарби проти налипання.

Рибальське приладдя та рибальські тенета згідно з цим винаходом покривають плівкою, яку формують зі вказаного вище складу фарби проти налипання.

Спосіб покриття корабля, підводної конструкції, рибальського приладдя та рибальських тенет проти налипання згідно з цим винаходом вміщує в себе нанесення на поверхню корабля, підводної конструкції, рибальського приладдя та рибальських тенет покривальної плівки, яка містить вказаний вище склад фарби проти налипання.

Результат, який досягають за допомогою винаходу

Згідно з цим винаходом запропонована нова циклоалкенілкарбоксильна кислота, нова біциклоалкенілкарбоксильна кислота та їх солі, кожен зі сполук можна застосовувати як агент, що регулює гідроліз, для покривальної плівки проти налипання або речовину, що сприяє збереженню агента проти налипання, подібно до соснової смоли, який можна більш стабільно постачати, ніж соснову смолу, який може мати більш постійну якість, ніж соснова смола, і який переважно використовують як складовий агент для фарби проти налипання.

Згідно з цим винаходом додатково запропонований сполучний агент для фарби проти налипання, який містить нову циклоалкенілкарбоксильну кислоту, нову біциклоалкенілкарбоксильну кислоту або їх сіль, який застосовують як агент, що регулює гідроліз покривальної плівки, або що сприяє збереженню агента проти налипання, подібно до соснової смоли, який можна більш стабільно постачати, ніж соснову смолу, який може мати більш постійну якість, ніж соснова смола, і який переважно використовують як складовий агент для фарби проти налипання.

Згідно з цим винаходом додатково запропонований склад фарби проти налипання, яка має відмінну здатність до зберігання і здатність формувати покривальну плівку, яка має незначний вплив на навколишнє середовище, рівномірно розкладається із визначеною швидкістю впродовж тривалого часу (властивість покривальної плівки рівномірно розкладатися), зберігає властивість протистояти налипанню впродовж тривалого часу (якість тривалого підтримання дії проти налипання), показує відмінні результати протистояння налипанню, особливо у морських регіонах, у яких може відбуватись значне налипання, або у статичному оточенні, а також має відмінне співвідношення цих властивостей; покривальна плівка проти налипання, яка має вказані вище властивості; корабель, підводна конструкція, рибальське приладдя та рибальські тенета з покривальною плівкою проти налипання; і спосіб проти налипання.

На Фіг.1 показаний ІЧ спектр складового агента (AD-1) для фарби проти налипання; цей складовий агент використаний у прикладі застосування винаходу або у порівняльному прикладі.

На Фіг.2 показаний ІЧ спектр складового агента (AD-2) для фарби проти налипання; цей скла-

довий агент використаний у прикладі застосування винаходу або у порівняльному прикладі.

На Фіг.3 показаний ІЧ спектр складового агента (AD-3) для фарби проти налипання; цей складовий агент використаний у прикладі застосування винаходу або у порівняльному прикладі.

На Фіг.4 показаний ІЧ спектр складового агента (AD-3) для фарби проти налипання; цей складовий агент використаний у прикладі застосування винаходу або у порівняльному прикладі.

На Фіг.5 показаний ІЧ спектр складового агента (AD-4) для фарби проти налипання; цей складовий агент використаний у прикладі застосування винаходу або у порівняльному прикладі.

На Фіг.6 показаний ІЧ спектр складового агента (AD-5, сполука A-3) для фарби проти налипання; цей складовий агент використаний у прикладі застосування винаходу або у порівняльному прикладі.

На Фіг.7 показаний ІЧ спектр складового агента (AD-5, сполука A-3) для фарби проти налипання; цей складовий агент використаний у прикладі застосування винаходу або у порівняльному прикладі.

На Фіг.8 показаний ІЧ спектр складового агента (AD-6) для фарби проти налипання; цей складовий агент використаний у прикладі застосування винаходу або у порівняльному прикладі.

На Фіг.9 показаний ІЧ спектр складового агента (AD-7) для фарби проти налипання; цей складовий агент використаний у прикладі застосування винаходу або у порівняльному прикладі.

На Фіг.10 показаний ІЧ спектр складового агента (AD-7) для фарби проти налипання; цей складовий агент використаний у прикладі застосування винаходу або у порівняльному прикладі.

На Фіг.11 показаний ІЧ спектр складового агента (AD-8) для фарби проти налипання; цей складовий агент використаний у прикладі застосування винаходу або у порівняльному прикладі.

На Фіг.12 показаний ІЧ спектр складового агента (AD-8) для фарби проти налипання; цей складовий агент використаний у прикладі застосування винаходу або у порівняльному прикладі.

Найкращий режим для здійснення винаходу

Нова циклоалкенілкарбоксильна кислота, нова біциклоалкенілкарбоксильна кислота, їх похідна, складовий агент для фарби проти налипання, який містить кислоту або похідну, склад фарби проти налипання, покривальна плівка проти налипання, корабель, підводна конструкція, рибальське приладдя або рибальські тенета, покриті покривальною плівкою проти налипання тощо згідно з цим винаходом далі розглянуті докладно.

Нова циклоалкенілкарбоксильна кислота, нова біциклоалкенілкарбоксильна кислота, їх похідна та сполучний агент (A) для фарби проти налипання

Нова (б)циклоалкенілкарбоксильна кислота та її похідна

Нова циклоалкенілкарбоксильна кислота, нова біциклоалкеніл-карбоксильна кислота (нову циклоалкенілкарбоксильну кислоту та нову біциклоалкенілкарбоксильну кислоту для спрощення разом називають "(бі)циклоалкенілкарбоксильна кислота") або їх похідна є циклічною карбоксильною

кислотою, яку одержують за допомогою реакції приєднання (реакція приєднання Дільса-Альдера) особливої сполученої дієнної сполуки з особливою ненасиченою карбоксильною кислотою, похідною циклічної карбоксильної кислоти (за винятком солі металу), сіллю металу циклічної карбоксильної кислоти або сіллю металу похідної циклічної карбоксильної кислоти.

З наведених вище сполук нова циклоалкенілкарбоксильна кислота [V] або її сіль (кислоту та її сіль разом називають "сполука [V] на основі циклоалкенілкарбоксильної кислоти") представлені наступною формулою [V], а нова біциклоалкенілкарбоксильна кислота [VI] або її сіль (кислоту або її сіль разом називають "сполука [VI] на основі біциклоалкенілкарбоксильної кислоти") представлені наступною формулою [VI].

Вказані вище нові сполуки [V] і [VI] одержують за допомогою такої реакції:

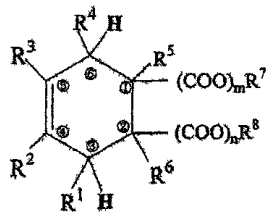
[J] принаймні одну дієнову сполуку на основі терпену (сполучена дієнова сполука), вибрану з групи, яка складається з алооцимену, цимену, мірцену,  $\alpha$ -терпінену та  $\alpha$ -феландрену, які є компонентами дієну, що містяться у природній терпеновій олії, та

[K] принаймні одну ненасичену карбоксильну кислоту, вибрану з  $\alpha,\beta$ -ненасичених монокарбоксильних кислот,  $\alpha,\beta$ -ненасичених дикарбоксильних кислот або їх моноєфірів, піддають реакції приєднання (реакції Дільса-Альдера).

Нові сполуки [V] і [VI] на основі (бі)циклоалкенілкарбоксильної кислоти можуть бути одержані, наприклад, шляхом формування солей нових (бі)циклоалкенілкарбоксильних кислот.

Нова сполука [V] на основі циклоалкенілкарбоксильної кислоти:

[Сполука 6]



У формулі [V]  $R^1$  є атомом водню, групою 3-метил-2-бутеніл (група 2-метил-2-бутен-4-іл) або групою 2-метил-1-пропеніл (група 2-метил-2-пропен-3-іл),

$R^2$  є атомом водню, метиловою групою або групою 4-метил-3-пентеніл (група 2-метил-2-пентен-5-іл),

$R^3$  і  $R^4$  кожний є атомом водню або метиловою групою,

коли  $R^1$  - атом водню,  $R^2$  є групою 4-метил-3-пентеніл (групою 2-метил-пентен-5-іл) та  $R^3$  і  $R^4$  кожний являє собою атом водню,

коли  $R^1$  - група 3-метил-2-бутеніл (група 2-метил-2-бутен-4-іл),  $R^2$  є метиловою групою та  $R^3$  і  $R^4$  кожний являє собою атом водню,

коли  $R^1$  - група 2-метил-1-пропеніл (група 2-метил-2-пропен-3-іл),  $R^2$  є атомом водню та  $R^3$  і  $R^4$  кожний являє собою метилову групу,

$R^5$  і  $R^6$  кожний є атомом водню або алкільною групою з 1-10 атомами вуглецю,

$m$  і  $n$  кожний являє собою число 0 або 1 (за умови, що одночасно  $m$  і  $n$  не повинні дорівнювати 0),

$R^7$  і  $R^8$  кожний є атомом водню або вуглеводневою групою,

коли  $m=0$ ,  $R^7$  - атом водню,

коли  $m=1$ ,  $R^7$  - атом водню або вуглеводнева група,

коли  $n=0$ ,  $R^8$  - атом водню, та

коли  $n=1$ ,  $R^8$  - атом водню або вуглеводнева група

(за умови, що  $R^7$  і  $R^8$  одночасно не є вуглеводневими групами).

Докладніше,  $R^1$  у формулі [V] є атомом водню, групою 3-метил-2-бутеніл (група 2-метил-2-бутен-4-іл) або групою 2-метил-1-пропеніл (група 2-метил-2-пропен-3-іл),

коли  $R^1$  - атом водню,  $R^2$  є групою 4-метил-3-пентеніл (група 2-метил-2-пентен-5-іл), а  $R^3$  і  $R^4$  кожний є атомом водню, як показано у наведених далі формулах [Ve] (5a) або [Vf] (5b).

Коли  $R^1$  є групою 3-метил-2-бутеніл (група 2-метил-2-бутен-4-іл),  $R^2$  є метиловою групою, а  $R^3$  і  $R^4$  кожний є атомом водню, як показано у наведених далі формулах [Vc] (4a) або [Vd] (4b).

Коли  $R^1$  є групою 2-метил-1-пропеніл (група 2-метил-2-пропен-3-іл),  $R^2$  є атомом водню, а  $R^3$  і  $R^4$  кожний є метиловою групою, як показано у наведених далі формулах [Va] (3a) або [Vb] (3b).

$R^5$  і  $R^6$  кожний є атомом водню або алкільною групою з 1-10 атомами вуглецю.

Алкільна група є, наприклад, розгалуженою алкільною групою, ланцюговою алкільною групою або циклічною алкільною групою (6 або більше атомів вуглецю), яка може мати замісника, як згадана вище алкільна група. Крім того, ланцюгова алкільна група має перевагу з точки зору простоти одержання, невисокої вартості, оптимізації швидкості гідролізу покривальної плівки проти налипання, що її містить, оптимізації швидкості вимивання агента проти налипання тощо. Прикладами таких алкільних груп є метил, етил,  $n$ -пропіл,  $i$ -пропіл,  $n$ -бутил,  $t$ -бутил,  $n$ -пентил,  $n$ -гексил і циклогексил. З цих сполук перевагу мають алкільні групи, що задовольняють вказаним вимогам.

$m$  і  $n$  - числа 0 або 1 (за умови, що вони одночасно не дорівнюють 0, як описано далі).

Це означає, що коли  $m$  або  $n$  дорівнює 0,  $-(COO)_m$  і  $-(COO)_n$  кожний є єдиним зв'язком (-), і коли  $m$  або  $n$  дорівнює 1,  $-(COO)_m$  і  $-(COO)_n$  кожний є карбоксильною групою  $-(COO-)$ . (Це також відноситься до  $k$  і  $l$ , які описані далі).

$R^7$  і  $R^8$  кожний є атомом водню або вуглеводневою групою.

Більш докладно,  $R^7$  і  $R^8$  кожний є атомом водню або вуглеводневою групою, такою як алкільна група з 1-10 атомами вуглецю, переважно алкільна група з 1-5 атомами вуглецю.

Згідно з цим винаходом, коли  $m$  у частині  $-(COO)_mR^7$  формули [V] дорівнює 0,  $R^7$  - атом водню (H), а коли  $m$  дорівнює 1,  $R^7$  є атомом водню або вуглеводневою групою (наприклад, алкільною

групою з 1-10 атомами вуглецю, переважно алкільною групою з 1-5 атомами вуглецю).

Іншими словами, коли  $m=0$  і  $R^7=H$  (атом водню),  $-(COO)_mR^7$  у формулі [V] є -H, коли  $m=1$  і  $R^7=H$  (атом водню), це карбоксильна група (-COOH), і коли  $m=1$  і  $R^7$  - вуглеводнева група, це  $-COOR^7$  (складний ефір).

Однак у цьому винаході  $m$  і  $n$  у формулі [V] одночасно не дорівнюють 0, як зазначалося вище. Якщо  $m$  і  $n$  одночасно дорівнюють 0 ( $m=n=0$ ),  $-(COO)_mR^7$  і  $-(COO)_nR^8$  кожний є -H, і сполука [V] не є ані карбоксильною кислотою, ані її похідною (наприклад, ефіром, сіллю). Така сполука не відноситься до сполук формули [V] згідно з цим винаходом.

$-(COO)_mR^8$  у формулі [V] подібний до розглянутого вище  $-(COO)_mR^7$ . Іншими словами, коли  $n=0$ ,  $R^8$  є атомом водню (H), а коли  $n=1$ ,  $R^8$  є атомом водню або такою самою вуглеводневою групою, як описано вище.

Відповідно, коли  $n=0$  і  $R^8$  є H (атом водню),  $-(COO)_nR^8$  є -H, коли  $n=1$ ,  $R^8$  є H (атом водню), це карбоксильна група (-COOH), а коли  $n=1$  і  $R^8$  є вуглеводневою групою, це  $-COOR^8$  (ефір).

Згідно з цим винаходом  $R^7$  і  $R^8$  у формулі [V] одночасно не є вуглеводневими групами.

Таким чином, сполука [V] на основі циклоалкенілкарбоксильної кислоти є карбоксильною кислотою або її похідною, і прикладами карбоксильних кислот є такі монокарбоксильні кислоти, які представлені формулами (3a) - (5b), і такі монокарбоксильні кислоти (моноефіри дикарбоксильних кислот), які представлені формулами (8a) і (8b). Прикладами похідних карбоксильних кислот є солі металів цих карбоксильних кислот.

Переважними втіленнями нових сполук [V] на основі циклоалкенілкарбоксильної кислоти згідно з цим винаходом, які представлені формулою [V], є сполуки, представлені такими формулами:

[Va] (1,5,6-триметил-3-(2-метил-1-пропеніл)-4-циклогексен-1-іл-карбоксильна кислота),

[Vb] (1,4,5-триметил-2-(2-метил-1-пропеніл)-3-циклогексен-1-іл-карбоксильна кислота),

[Vc] (1,4-диметил-3-(3-метил-2-бутеніл)-3-циклогексен-1-іл-карбоксильна кислота),

[Vd] (1,3-диметил-2-(3-метил-2-бутеніл)-3-циклогексен-1-іл-карбоксильна кислота),

[Ve] (1-метил-3-пентил)-4-циклогексен-1-іл-карбоксильна кислота),

[Vf] (1-метил-3-(2-метил-1-пропеніл)-3-циклогексен-1-іл-карбоксильна кислота),

[Vg] (2-метоксикарбоніл-3-(2-метил-1-пропеніл)-5,6-диметил-4-циклогексен-1-іл-карбоксильна кислота), та

[Vh] (метил-2-карбокси-3-(2-метил-1-пропеніл)-5,6-диметил-4-циклогексен-1-іл-карбоксилат).

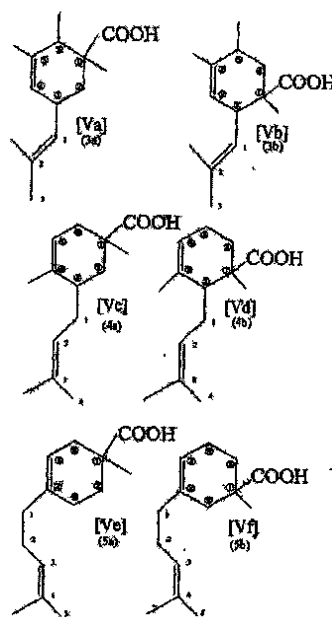
Ці нові сполуки [V] на основі циклоалкенілкарбоксильної кислоти, представлені формулами [Va] - [Vh], просто одержують, їх можна недорого виготовляти при постійній якості, можна додавати до фарби проти налипання як агент, що регулює швидкість вимивання агента проти налипання, і можна використовувати як сполучний агент для фарби проти налипання. Сполуку [V] бажано включати до складу покривальної плівки проти

налипання з точки зору оптимізації швидкості гідролізу покривальної плівки проти налипання, оптимізації швидкості вимивання агента проти налипання та поліпшення властивостей, що перешкоджають налипанню.

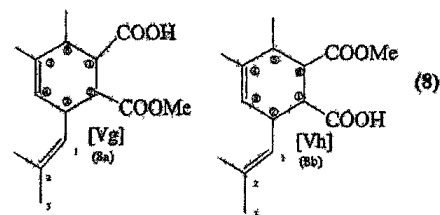
Кожну із розглянутих вище сполук згідно з цим винаходом одержують у вигляді суміші ізомерів у перебігу реакції формування, і їх дуже важко відокремлювати. У суміші присутні різні ізомери, і тому при використанні такої сполуки як сполучного агента для фарби проти налипання є переваги, які полягають у тому, що кристалізацію сполуки у покривальній фарбі або покривальній плівці придушують, і покривальна плівка має відмінну адгезію з поверхнею, на яку її наносять, і гарну пластичність.

Соснова смола, яку широко використовують, являє собою речовину, яка складається з великої кількості ізомерів подібно до нової сполуки [V] на основі циклоалкенілкарбоксильної кислоти (сполучний агент фарби проти налипання) згідно з цим винаходом і має вказані вище переваги. Сполука [V] на основі циклоалкенілкарбоксильної кислоти має схожість із сосною смолою.

#### [Сполука 7]



#### [Сполука 8]



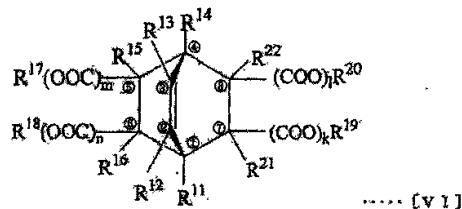
(Me: метилова група)

Нова біциклоалкенілкарбоксильна кислота [VI] (нова сполука [VI] на основі біциклоалкенілкарбок-

сильної кислоти) згідно з цим винаходом представлена наступною формулою [VI].

Нова сполука [VI] на основі біциклоалкенілкарбоксильної кислоти:

[Сполука 9]



У формулі [VI]  $R^{11}$  є атомом водню або ізопропіловою групою,  $R^{12}$  є атомом водню,  $R^{13}$  і  $R^{14}$  кожний є атомом водню або метиловою групою,

$R^{15}$  і  $R^{16}$  кожний є атомом водню або алкільною групою з 1-10 атомами вуглецю (зокрема,  $R^{15}$  є іноді ізопропіловою групою),

$m$ ,  $n$ ,  $k$  та  $l$  кожний дорівнює 0 або 1,

$R^{17}$ ,  $R^{18}$ ,  $R^{19}$  і  $R^{20}$  кожний є атомом водню або вуглеводневою групою (переважно алкільною групою з 1-10 атомами вуглецю, більш переважно алкільною групою з 1-5 атомами вуглецю, особливо переважно алкільною групою з 1-3 атомами вуглецю; ця умова застосовується у подальшому відносно вуглеводневої групи),

коли  $m$ ,  $n$ ,  $k$  або 1 дорівнює 0,  $R^{17}$ ,  $R^{18}$ ,  $R^{19}$  або  $R^{20}$  відповідно є атомом водню,

коли  $m$ ,  $n$ ,  $k$  або 1 дорівнює 1,  $R^{17}$ ,  $R^{18}$ ,  $R^{19}$  або  $R^{20}$  є атомом водню або вуглеводневою групою (переважно вказаною вище групою) відповідно, і виконуються такі вимоги (i) та (ii):

(i) у разі, коли  $R^{11}$  є ізопропіловою групою,  $R^{12}$  і  $R^{13}$  кожний є атомом водню (H),  $R^{14}$  є метиловою групою,  $k=1=0$ , та  $R^{19}$  і  $R^{20}$  кожний є атомом водню (H), та

(ii) у разі, коли  $R^{16}$  є ізопропіловою групою,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  і  $R^{14}$  кожний є атомом водню (H),  $R^{13}$  є метиловою групою, та  $m=n=0$  (у будь-якому втіленні  $R^{17}$  і  $R^{18}$  не є одночасно вуглеводневою групою,  $R^{19}$  і  $R^{20}$  не є вуглеводневою групою одночасно, і  $m$ ,  $n$ ,  $k$  та 1 не дорівнюють 0 одночасно).

$R^{21}$  і  $R^{22}$  кожний є атомом водню або алкільною групою з 1-10 атомами вуглецю.

У переважному втіленні винаходу кожний  $R^{11}$  і  $R^{16}$  у формулі [VI] є ізопропіловою групою, і бажано, щоб  $R^{11}$ - $R^{22}$  (за винятком  $R^{11}$ )/ $m$ ,  $n$ ,  $k$  та  $l$  у формулі [VI] задовольняли наступним взаємовідношенням.

Переважні втілення винаходу у разі [A], коли  $R^{11}$  у формулі [VI] є ізопропіловою групою, та у разі [B], коли  $R^{16}$  у формулі [VI] є ізопропіловою групою, докладно описані далі.

[A] Випадок, коли  $R^{11}$  є ізопропіловою групою

У разі, коли  $R^{11}$  є ізопропіловою групою,  $R^{12}$ ,  $R^{22}$ ,  $m$ ,  $n$ ,  $k$  та  $l$  у формулі [VI] представлені таким чином.

$R^{12}$  і  $R^{23}$  кожний є атомом водню,

$R^{14}$  - метилова група,

$R^{15}$  і  $R^{16}$  кожний є атомом водню або алкільною групою з 1-10 атомами вуглецю подібно до  $R^5$  і  $R^6$  у формулі [V], переважно така сама група, як описана для  $R^5$  і  $R^6$ .

$m$  і  $n$  кожний дорівнює 0 або 1 (за умови, що  $m$  і  $n$  не дорівнюють 0 одночасно), переважно один з них дорівнює 0, а інший дорівнює 1, та

$R^{17}$  і  $R^{18}$  кожний є атомом водню або вуглеводневою групою (переважно групою, вказаною раніше) подібно до  $R^7$  і  $R^8$  у формулі [V] (за умови, що  $R^{17}$  і  $R^{18}$  не є вуглеводневою групою одночасно).

У формулі [VI]  $k$  та  $l$  кожний дорівнює 0, і

$R^{19}$  і  $R^{20}$  кожний є атомом водню.

Таким чином,  $-(COO)_kR^{19}$  і  $-(COO)_lR^{20}$  у формулі [VI] кожний є -H. У зв'язку з цим, враховуючи, що  $m$  і  $n$  не можуть дорівнювати 0 одночасно, як вказано вище, число карбонілокси груп (COO) або карбоксильних груп (COOH), присутніх у формулі [VI], складає 1 або 2, а втілення, яке містить 3 або 4 групи, не включають.

Відповідно, у разі, коли  $R^{11}$  є ізопропіловою групою, сполука [VI], основана на біциклоалкенілкарбоксильній кислоті, є монокарбоксильною кислотою або її сіллю металу подібно до сполуки [V], оснований на циклоалкенілкарбоксильній кислоті.

(У тому разі, коли  $m=n=0$ ,  $-(COO)_mR^{17}$  і  $-(COO)_nR^{18}$  обидва стають -H, і, беручи до уваги, що  $-(COO)_kR^{19}$  і  $-(COO)_lR^{20}$  кожний є -H, як вказано вище, сполука [VI] не є карбоксильною кислотою, і така сполука не відноситься до сполук [VI] згідно з цим винаходом).

$R^{21}$  і  $R^{22}$  кожний є атомом водню або алкільною групою з 1-10 атомами вуглецю подібно до  $R^5$  і  $R^6$  у формулі [V].

Згідно з цим винаходом, коли  $m$  у частині  $-(COO)_mR^{17}$  формули [VI] дорівнює 0,  $R^{17}$  є атомом водню або вуглеводневою групою (переважно вказаною вище групою).

Відповідно, коли  $m=0$  і  $R^{17}$  є H (атом водню),  $-(COO)_mR^{17}$  є -H, коли  $m=1$  і  $R^{17}$  є H (атом водню), це карбоксильна група (-COOH), і коли  $m=1$  і  $R^{17}$  є вуглеводневою групою, це -COO  $R^{17}$  (ефір), подібно до  $-(COO)_mR^7$  у формулі [V]. Коли  $n$  в частині  $-(COO)_nR^{18}$  формули [VI] дорівнює 0,  $R^{18}$  є атомом водню або вуглеводневою групою (переважно вказаною вище групою).

Відповідно,  $-(COO)_nR^{18}$  є -H, карбоксильною групою (-COOH) або ефіром (-COOR<sup>18</sup>), подібно до  $-(COO)_nR^8$  (або  $-(COO)_mR^7$ ) у формулі [V].

(Однак  $R^{17}$  і  $R^{18}$  не є вуглеводневою групою одночасно).

Як описано вище, у разі [A], коли  $R^{11}$  є ізопропіловою групою, частини  $-(COO)_kR^{19}$  і  $-(COO)_lR^{20}$  чотирьох частин  $-(COO)_mR^{17}$ ,  $-(COO)_nR^{18}$ ,  $-(COO)_kR^{19}$  і  $-(COO)_lR^{20}$ , які можуть мати карбонілокси групу (COO) у формулі [VI] кожна є -H, так що сполука [VI], основана на біциклоалкенілкарбоксильній кислоті, може бути монокарбоксильною кислотою або її похідною (сіллю), але вона не стає ди-, три- або тетракарбоксильною кислотою.

Крім того, у формулі [VI]  $R^{17}$  і  $R^{18}$  не можуть бути одночасно вуглеводневими групами, як вказано вище. Тому, коли сполука [VI], основана на біциклоалкенілкарбоксильній кислоті, є складним ефіром, це ефір монокарбоксильної кислоти або моноефір дикарбоксильної кислоти, а діефір (за винятком циклічного діефіру) дикарбоксильної кислоти не включають.

[B] Випадок, коли  $R^{16}$  є ізопропіловою групою  
У тому випадку, коли  $R^{16}$  є ізопропіловою групою,  $R^{12}$ - $R^{22}$  (за винятком  $R^{16}$ ),  $m$ ,  $n$ ,  $k$  та  $l$  у формулі [VI] представлені таким чином.  $R^{11}$  і  $R^{12}$  у формулі [VI] кожний є атомом водню,  $R^{13}$  є метиловою групою,  $R^{14}$  є атомом водню, та

$R^{15}$  є атомом водню або алкільною групою з 1-10 атомами вуглецю подібно до того, як указано вище.

У формулі [VI]  $m$  і  $n$  кожний дорівнює 0, та  $R^{17}$  і  $R^{18}$  кожний є атомом водню.

$k$  та  $l$  кожний дорівнює 0 або 1 (за умови, що  $k$  і  $l$  не дорівнюють 0 одночасно), переважно один з них дорівнює 0, а інший дорівнює 1.

Таким чином, частини  $-(COO)_mR^{17}$  та  $-(COO)_nR^{18}$  у формулі [VI] кожна є -H. Тому, беручи до уваги, що  $k$  та  $l$  не дорівнюють 0 одночасно, як указано вище, число карбонілокси груп (COO) або карбоксильних груп (COOH) у формулі [VI] складає 1 або 2, а втілення, яке містить 3 або 4 групи, не включають не лише у разі, коли  $R^{11}$  є ізопропіловою групою, але також і у разі, коли  $R^{16}$  є ізопропіловою групою.

Відповідно, також у тому разі, коли  $R^{16}$  є ізопропіловою групою, сполука [VI], основана на біциклоалкенілкарбоксильній кислоті, є такою самою сполукою, як описано раніше, як монокарбоксильною кислотою або її сіллю металу.

$R^{19}$  і  $R^{20}$  кожний є атомом водню або такою самою вуглеводневою групою, як розглянуто вище, подібно до  $R^{17}$  і  $R^{18}$  у тому разі, коли  $R^{11}$  є ізопропіловою групою (або  $R^5$  і  $R^6$  у формулі [V]).

$R^{21}$  і  $R^{22}$  кожний є атомом водню або алкільною групою з 1-10 атомами вуглецю, подібно до  $R^{15}$  і  $R^{16}$  у тому разі, коли  $R^{11}$  є ізопропіловою групою (або  $R^5$  і  $R^6$  у формулі [V]).

У цьому винаході, крім того, коли  $k$  у частині  $-(COO)_kR^{19}$  формули [VI] дорівнює 0,  $R^{19}$  є атомом водню або вуглеводневою групою, як описано раніше.

Відповідно, коли  $k$  дорівнює 0 і  $R^{19}$  є H,  $-(COO)_kR^{19}$  є -H, коли  $k$  дорівнює 1 і  $R^{19}$  є H, це карбоксильна група (-COOH), а коли  $k$  дорівнює 1 і  $R^{19}$  є вуглеводневою групою, це  $-COOR^{19}$  (ефір), подібно до  $-(COO)_mR^7$  у формулі [V].

Коли  $l$  у частині  $-(COO)_lR^{20}$  формули [VI] дорівнює 0,  $R^{20}$  є атомом водню, а коли  $l$  дорівнює 1,  $R^{20}$  є атомом водню або такою самою вуглеводневою групою, як описано раніше.

Відповідно,  $-(COO)_lR^{20}$  є -H, карбоксильною групою (-COOH) або ефір  $-(COOR^8)$ , подібно до  $-(COO)_mR^{17}$  у формулі [VI] у разі, коли  $R^{11}$  є ізопропіловою групою.

(Також у тому разі, коли  $R^{16}$  є ізопропіловою групою,  $R^{19}$  і  $R^{20}$  у формулі [VI] не можуть бути вуглеводневими групами одночасно).

Як описано вище, також і у разі [B] коли  $R^{16}$  є ізопропіловою групою, частини  $-(COO)_kR^{19}$  і  $-(COO)_lR^{20}$  з чотирьох частин, які можуть мати карбонілокси групу (COO) у формулі [VI], кожна є -H, так що сполука [VI], основана на біциклоалкенілкарбоксильній кислоті, може бути монокарбоксильною кислотою або її похідною (сіллю), але вона не стає ди-, три- або тетракарбоксильною кислотою, подібно до випадку [A], коли  $R^{11}$  є ізопропіловою групою.

Як ясно з наведеного вище опису,  $m$ ,  $n$ ,  $k$  та  $l$  у формулі [VI], коли принаймні один з  $m$  і  $n$  дорівнює 1, обидва  $k$  та  $l$  дорівнюють 0, а коли принаймні один з  $k$  та  $l$  дорівнює 1, обидва  $m$  і  $n$  дорівнюють 0. Відповідно, сполуки формули [VI], монокарбоксильну кислоту та її сіль включають, але полі- (ди- або вище) карбоксильні кислоти, такі як ди-, три- або тетракарбоксильна кислота, не включають.

Крім того, коли сполука [VI], основана на біциклоалкенілкарбоксильній кислоті, представлена формулою [VI], є ефіром дикарбоксильної кислоти, її індукують, як напівефір (моноефір), а діефір не включають.

Переважними втіленнями нових сполук [VI], основаних на біциклоалкенілкарбоксильній кислоті згідно з винаходом, є сполуки, представлені такими формулами:

[VIa] (1-і-пропіл-4-метил-біцикло[2,2,2]октен-5-іл-карбоксильна кислота),

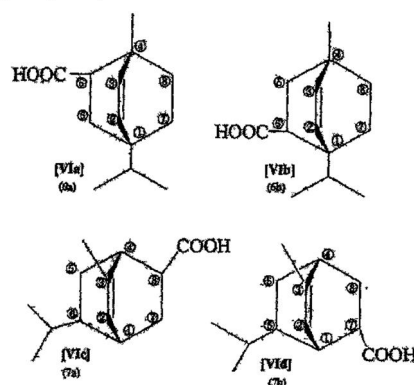
[VIb] (1-і-пропіл-4-метил-біцикло[2,2,2]октен-6-іл-карбоксильна кислота),

[VIc] (6-і-пропіл-3-метил-біцикло[2,2,2]октен-8-іл-карбоксильна кислота), та

[VI d] (6-і-пропіл-3-метил-біцикло[2,2,2]октен-7-іл-карбоксильна кислота).

Нові сполуки [VI], основані на біциклоалкенілкарбоксильній кислоті, які представлені формулами [VIa]-[VI d], мають такі самі переваги, як простота приготування, невисока вартість і постійність якості, і можуть додаватися до фарби проти налипання як сполучний агент, особливо агент, що регулює швидкість вимивання агента проти налипання. Сполуку [VI] бажано включати до складу покривальної плівки з точки зору оптимізації швидкості гідролізу покривальної плівки проти налипання та оптимізації швидкості вимивання агента проти налипання.

[Сполука 10]



Сполучний агент (A) для фарби проти налипання

Сполучний агент (A) для фарби проти налипання згідно з винаходом містить одну або більше речовин, які вибирають з циклічної карбоксильної кислоти, яку одержують реакцією приєднання (реакція приєднання Дільса-Альдера) ненасиченої карбоксильної кислоти зі сполученою дієновою сполукою, та похідними циклічної карбонільної кислоти (тобто ефірами та солями металу циклічної карбоксильної кислоти).

У кращому втіленні сполучного агента для фарби проти налипання згідно з цим винаходом бажано використовувати як циклічну карбоксильну кислоту (наприклад, ефір або сіль металу циклічної карбоксильної кислоти) нову циклоалкенілкарбоксильну кислоту [V], нову біциклоалкенілкарбоксильну кислоту [VI] або їх солі.

Одержання нової циклоалкенілкарбоксильної кислоти [V], нової біциклоалкенілкарбоксильної кислоти [VI] або їх похідних

У способі згідно з цим винаходом одержання циклічних карбоксильних кислот та їх ефірів або солей, у тому числі нової циклоалкенілкарбоксильної кислоти [V], нової біциклоалкенілкарбоксильної кислоти (обидві кислоти разом називають тут "циклічною карбоксильною кислотою"),

[J] принаймні одну дієнову сполуку на основі терпену (сполучену дієнову сполуку, вибрану з групи, яка складається з алооцимену, цимену, мірцену,  $\alpha$ -терпінену та  $\alpha$ -феландрену, та

[K] принаймні одну ненасичену карбоксильну кислоту, її ефір або її сіль (сполуку на основі ненасиченої карбоксильної кислоти), вибрані з  $\alpha,\beta$ -ненасичених монокарбоксильних кислот,  $\alpha,\beta$ -ненасичених дикарбоксильних кислот та їх моно-ефірів, піддають реакції приєднання.

Згідно з цим винаходом допускають, щоб дієнова сполука [J] на базі терпену та ненасичена карбоксильна кислота як сполука [K] на базі ненасиченої карбоксильної кислоти спочатку реагували одна з одною, а потім проводять естерифікацію або формування солі.

Циклічні карбоксильні кислоти, їх ефіри та солі, одержані викладеним вище способом, такі як нові циклічні карбоксильні кислоти та їх солі, можна успішно використовувати як сполучні агенти для фарб проти налипання тощо зі вказаних вище причин.

Згідно з цим винаходом циклічні карбоксильні кислоти, які відрізняються від вказаних вище, та їх ефіри або солі, можна також використовувати як сполучні агенти для фарб проти налипання, і ці сполуки можна також одержувати із використанням реакції приєднання (реакції приєднання Дільса-Альдера) ненасиченої карбоксильної кислоти зі сполученою дієною сполукою.

Прикладами сполучених дієнових сполук, що їх використовують для синтезу циклічних карбоксильних кислот, у тому числі нові сполуки [V] і [VI] згідно з винаходом, є такі ланцюгові сполуки, як бутадієн, 1,3-пентадієн, алооцимен і мірцен, і такі циклічні сполуки, як фуран, циклопентадієн, 1,3-циклогексадієн,  $\alpha$ -терпінен і  $\alpha$ -феландрен.

З наведених вище сполучених дієнових сполук переважними згідно з винаходом є бутадієн, циклопентадієн, алооцимен, мірцен і  $\alpha$ -терпінен.

З точки зору властивостей, що перешкоджають налипанню та ерозії одержуваної покривальної плівки, сполучена дієнова сполука переважно є сполученим дієном, що має молекулярну масу від 54 до 600.

Прикладами ненасичених сполук (дієнофілів), що їх використовують для синтезу циклічних карбоксильних кислот, у тому числі нові сполуки [V] і [VI] згідно з винаходом, і додають до сполученого

дієну, є ненасичені карбоксильні кислоти та різні сполуки ненасичених карбоксильних кислот.

Прикладами ненасичених карбоксильних кислот є: ненасичені монокарбоксильні кислоти, як (мет)акрилова кислота, ліолева кислота, ліоленова кислота, олеїнова кислота та пропіолева кислота ( $\text{HC}\equiv\text{COOH}$ ); моноалкільні ефіри (число атомів вуглецю в алкільній групі: 1-20), які є такими напівефірами ненасичених дикарбоксильних кислот, як монометилmaleат, моноетилmaleат, монопропілmaleат, монобутилmaleат, монофенілmaleат, монометилфумарат, моноетилфумарат, монопропілфумарат, монобутилфумарат, монопентилфумарат, монометилітаконат, моноетилітаконат, монопропілітаконат, монобутилітаконат, монопентилітаконат, монометилцитраконат, моноетилцитраконат та монобутилцитраконат; та моноариллові ефіри, які є напівефірами ненасичених дикарбоксильних кислот, такими як монофенілmaleати монопентахлорофенілфумарат.

З наведених ненасичених карбоксильних кислот переважною є (мет)акрилова кислота.

Як дієнофіл можна використовувати р-бензохінон.

Як дієнофіли для використання у винаході на додаток до вказаних вище ненасичених карбоксильних кислот можна також використовувати сполуки, що мають активні групи, наприклад, карбонільну групу (сполуку, що має цю групу, наприклад, р-бензохінон), нітрильну групу, нітро групу, галогенну групу, ацетокси групу, фенільну групу, сульфонову групу, оксиметиллову групу, амінометиллову групу та ціанометиллову групу, які є суміжними з ненасиченими зв'язками.

Прикладами циклічних карбоксильних кислот, одержуваних реакцією приєднання (реакція приєднання Дільса-Альдера) сполученої дієнової сполуки з ненасиченою карбоксильною кислотою, яка є одним дієнофілом, є:

моноциклічні карбоксильні кислоти, представлені наступною формулою (1) і формовані реакцією приєднання циклопентадієну (CPD) з акриловою кислотою (AA), такі як біцикло[2,2,1]2-гептен-6-іл-карбоксильна кислота (сполука A-1, маса 1 мол. (Mw): 138),

моноциклічні карбоксильні кислоти, представлені наступною формулою (2) і формовані реакцією приєднання циклопентадієну (CPD) з метакриловою кислотою (MAA), такі як 6-метилбіцикло[2,2,1]2-гептен-6-іл-карбоксильна кислота (сполука A-2, (Mw): 152),

моноциклічні карбоксильні кислоти, представлені наступною формулою (3) і формовані реакцією приєднання алооцимену з метакриловою кислотою (MAA), такі як 1,5,6-триметил-3(2-метил-1-пропеніл)4-циклогексен-1-іл-карбоксильна кислота (сполука A-3a, (Mw): 222) і 1,4,5-триметил-2(2-метил-1-пропеніл)3-циклогексен-1-іл-карбоксильна кислота (сполука A-3b, (Mw): 222),

моноциклічні карбоксильні кислоти, представлені наступною формулою (4) і формовані реакцією приєднання оцимену з метакриловою кислотою (MAA), такі як 1,4-диметил-3(3-метил-2-бутеніл)4-циклогексен-1-іл-карбоксильна кислота (сполука A-4a, (Mw): 222) і 1,3-диметил-2(3-метил-2-бутеніл)3-

циклогексен-1-іл-карбоксильна кислота (сполука A-4b, (Mw): 222),

моноциклічні карбоксильні кислоти, представлені наступною формулою (5) і формовані реакцією приєднання мірцену з метакриловою кислотою (MAA), такі як 1-метил-4(4-метил-3-пентеніл)-4-циклогексен-1-іл-карбоксильна кислота (сполука A-5a, (Mw): 222) і 1-метил-3(4-метил-3-пентеніл)-3-циклогексен-1-іл-карбоксильна кислота (сполука A-5b, (Mw): 222),

дициклічні карбоксильні кислоти, представлені наступною формулою (6) та формовані реакцією приєднання  $\alpha$ -терпінену з акриловою кислотою (AA), такі як 1-і-пропіл-4-метил-біцикло[2,2,2]-октен-5-іл-карбоксильна кислота (сполука A-6a, Mw: 208) і 1-і-пропіл-4-метил-біцикло[2,2,2]-октен-6-іл-карбоксильна кислота (сполука A-6b, Mw: 208), та

дициклічні карбоксильні кислоти, які представлені наступною формулою (7) та формовані реакцією приєднання  $\alpha$ -феландрену з акриловою кислотою (AA), такі як 6-і-пропіл-3-метил-біцикло[2,2,2]-октен-8-іл-карбоксильна кислота (сполука A-7a, Mw: 208) і 6-і-пропіл-3-метил-біцикло[2,2,2]-октен-7-іл-карбоксильна кислота (сполука A-7b, Mw: 208).

Крім того, також доступними є моноциклічні карбоксильні кислоти, які представлені наступною формулою (8) та формовані реакцією приєднання алооцимену з метоксикарбоніл-3-(2-метил-1-пропеніл)-5,6-диметил-4-циклогексен-1-іл-карбоксильна кислота (сполука A-8a, Mw (молекулярна маса): 266) і [Vh]: метил-2-карбокси-3-(2-метил-1-пропеніл)-5,6-диметил-4-циклогексен-1-іл-карбоксилат (сполука A-8b, Mw (молекулярна маса): 266)

Ці сполуки (циклічні карбоксильні кислоти) звичайно одержують у вигляді сумішей, які містять різні ізомери. Беручи до уваги складнощі, пов'язані із поділом, а також відмінні властивості, що їх виявляють суміші ізомерів як сполучного агента для фарби проти налипання, у тому числі такі властивості, як запобігання кристалізації у фарбі або покривальній плівці, при цьому покривальна плівка має відмінну адгезію та пластичність, то ці сполуки часто використовують у формі (стані) суміші ізомерів.

Синтез циклічної карбоксильної кислоти можна проводити із використанням широко відомої реакції Дільса-Альдера. У разі необхідності при синтезі використовують відомий каталізатор, наприклад тверду кислоту. Хоча одержаний у результаті продукт можна використовувати без очищення, його можна піддати очищенню відомим способом, наприклад, вакуумною дистиляцією або рекристалізацією.

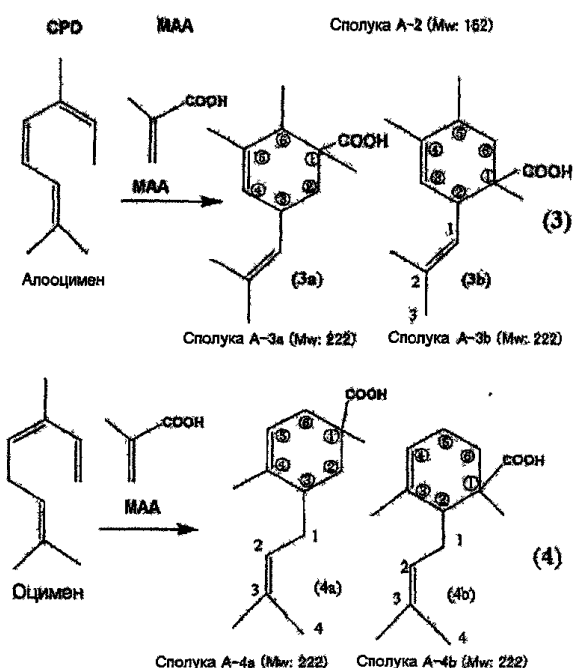
Циклічну карбоксильну кислоту можна синтезувати із застосуванням реакції Дільса-Альдера

сполученої дієнної сполуки із ненасиченою карбоксильною кислотою. У цій реакції сполученої дієнної сполуки з ненасиченою карбоксильною кислотою переважно використовують каталізатор, який може бути, наприклад, твердою кислотою, як активована глина або гетерополярна кислота.

У перебігу реакції до сполученої дієнної сполуки та ненасиченої карбоксильної кислоти додають каталізатор, наприклад, активовану глину у кількості від 0,01 до 2 мас.% до кількості сполученої дієнної сполуки, і реакція проходить за умов, коли температура реакції від 60 до 100°C, переважно від 70 до 90°C, час реакції від 6 до 60 годин, переважно від 12 до 40 годин, і тиск від 0,8 до 10 атм., переважно від 0,9 до 5 атм., і одержують у результаті продукт, який містить циклічну карбоксильну кислоту (звичайно суміш ізомерів) згідно з винаходом.

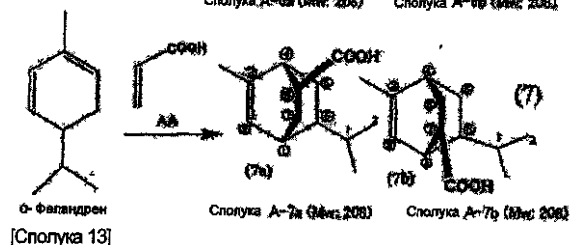
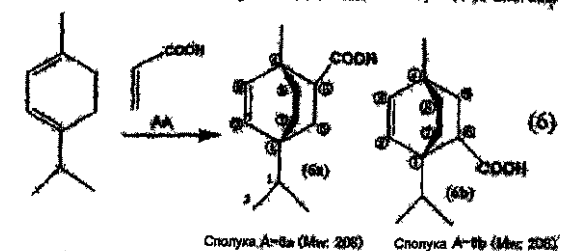
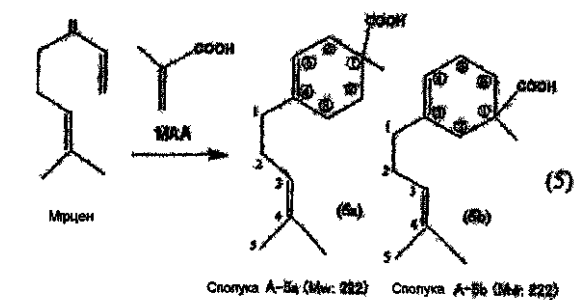
Продукт реакції можна використовувати у тому вигляді, як він одержаний, без очищення, як відзначалось вище, але за необхідності його можна використовувати після видалення нерозчинних часток за допомогою фільтрації або видалення речовин з низькою точкою кипіння, наприклад, речовин, які не прореагували, за допомогою дистиляції (речовини, які не прореагували, звичайно мають більш низьку точку кипіння, ніж потрібна циклічна карбоксильна кислота згідно з винаходом). Продукт реакції можна очистити відомим способом, наприклад, ректифікацією, вакуумною дистиляцією, рекристалізацією або фракційним розчиненням.

[Сполука 11]

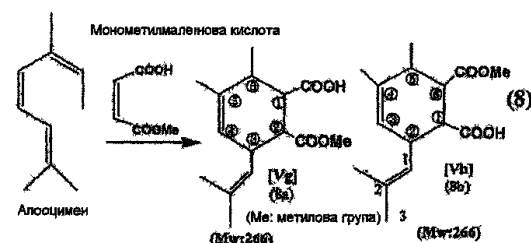




## [Сполука 12]



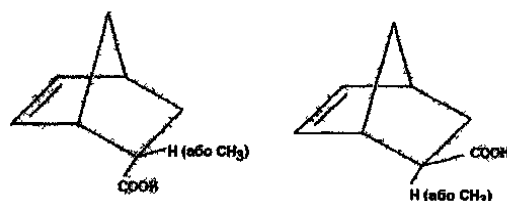
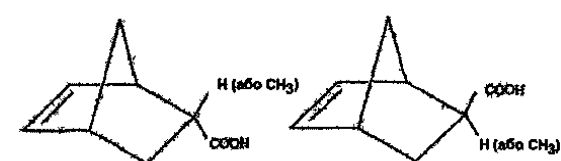
## [Сполука 13]



З наведених вище циклічних карбоксильних кислот сполуки (2), (3), (5) та (8) є особливо кращими з точки зору властивостей протистояти налипанню та прийнятної здатності до ерозії одержуваної покривальної плівки проти налипання.

У тому разі, наприклад, коли карбоксильна кислота представлена формулою (1) або (2) (сполука A-1 або сполука A-2), у продукті присутні такі чотири ізомери залежно від напрямку та положення приєднання (мет)акрилової кислоти до циклопентадієну (CPD), який є вихідним матеріалом, що використовують, або одержання ендо форм/екзо форм.

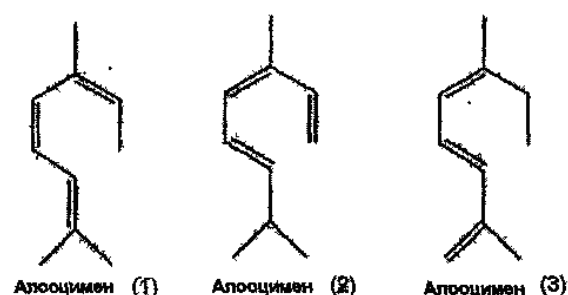
## [Сполука 14]



Те саме має відноситись і до описаних пізніше прикладів одержання карбоксильних кислот (AD-1) і (AD-3).

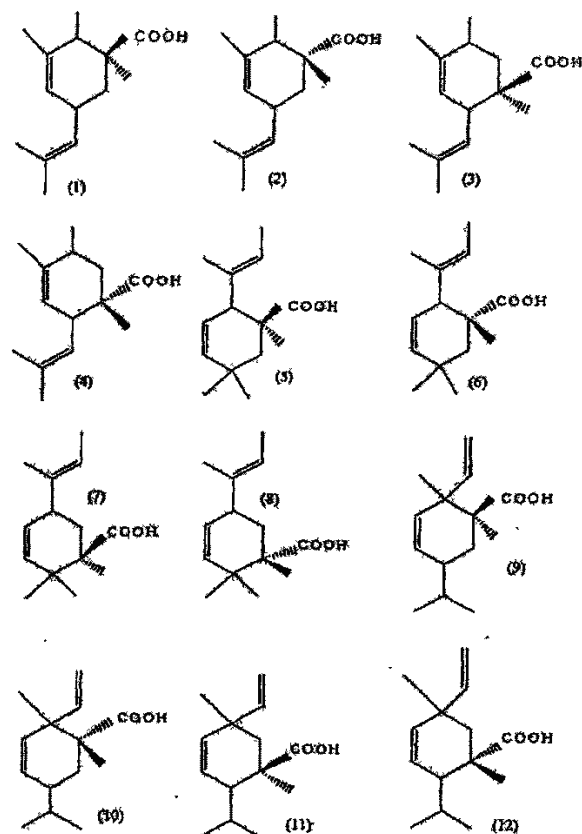
У разі, коли алооцимен використовують як вихідний матеріал для одержання карбоксильної кислоти, сам алооцимен є сумішшю наступних трьох ізомерів.

## [Сполука 15]

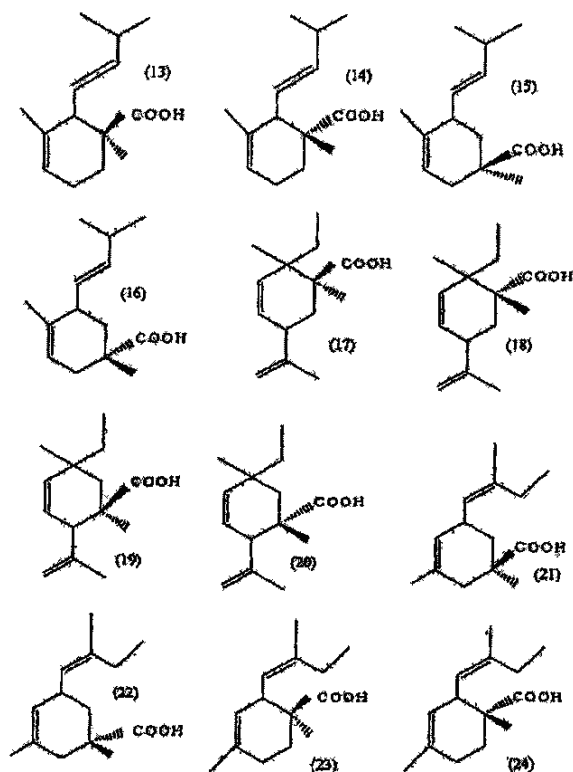


Тому можна передбачати, що наступні 24 ізомери містяться у сполуці A-3 (карбоксильній кислоті). Те саме має відноситись до описаних пізніше прикладів одержання карбоксильних кислот (AD-4) і (AD-5).

## [Сполука 16]



[Сполука 17]



Як описано вище, сполучний агент для фарби проти налипання згідно з винаходом містить одну або більше речовин, які вибирають з циклічної карбоксильної кислоти, одержаної реакцією приєднання ненасиченої карбоксильної кислоти зі сполученою дієнною сполукою, похідною циклічної карбоксильної кислоти (за винятком солі металу), солі металу циклічної карбоксильної кислоти, солі металу похідної циклічної карбоксильної кислоти.

Похідна циклічної карбоксильної кислоти для формування сполучного агента для фарби проти налипання є, наприклад, продуктом естерифікації, продуктом амідування, продуктом гідратування, продуктом диспропорціонування, продуктом теплової обробки, продуктом приєднання вінілового ефіру, продуктом приєднання за Майклом або продуктом приєднання за Дільсом-Альдером циклічної карбоксильної кислоти.

Продукт естерифікації циклічної карбоксильної кислоти (ефір циклічної карбоксильної кислоти) є ефіром, одержаним з циклічної карбоксильної кислоти та спирту з 1-18 атомами вуглецю, переважно з 1-8 атомами вуглецю, та його прикладами є вуглеводневі ефіри циклічних карбоксильних кислот, наприклад алкілові ефіри та арилові ефіри циклічних карбоксильних кислот.

Продукт амідування циклічної карбоксильної кислоти (амід циклічної карбоксильної кислоти) є амідом, спеціально одержаним з циклічної карбоксильної кислоти, та аміном з 1-18 атомами вуглецю, переважно з 1-8 атомами вуглецю, та їх прикладами є аміді, які містять вуглеводневу групу, як, наприклад, алкіламіди та ариламіди.

Продуктом гідратування циклічної карбоксильної кислоти є, наприклад, сполука, одержана приєд-

нанням до подвійного вуглеводневого зв'язку у молекулі циклічної карбоксильної кислоти, або сполука, одержана розщепленням цикловуглецевого кільця шляхом приєднання водню до молекули циклічної карбоксильної кислоти.

Продуктом теплової обробки циклічної карбоксильної кислоти є, наприклад, сполука, яку одержують тепловою обробкою циклічної карбоксильної кислоти при температурі від 250 до 350°C в атмосфері інертного газу.

При проведенні такої теплової обробки іноді відбувається реакція між молекулами циклічної карбоксильної кислоти з формуванням продукту диспропорціонування. У цілому, такий продукт диспропорціонування можна використовувати як похідну циклічної карбоксильної кислоти згідно з винаходом.

Продукт приєднання вінілового ефіру до циклічної карбоксильної кислоти є сполукою, у якій вініловий ефір, що містить вуглеводневу групу, таку як алкільна група з 1-18 атомами вуглецю, переважно з 1-8 атомами вуглецю, або арильна група, приєднується до карбоксильної групи циклічної карбоксильної кислоти. Такий продукт приєднання вінілового ефіру одержують, використовуючи спосіб, розкритий, наприклад, у [японській патентній публікації №262076/2001].

Продукт приєднання за Майклом до циклічної карбоксильної кислоти є, наприклад, сполукою, яку одержують реакцією приєднання активної сполуки метилена з 1-18 атомами вуглецю, переважно з 1-8 атомами вуглецю, такого як ефір малонові кислоти, ефір ацетооцтової кислоти або ефір ціанооцтової кислоти з поляризованим подвійним зв'язком вуглець-вуглець у циклічній карбоксильній кислоті (або її ефірі).

Крім того, можливою є також сполука, в якій карбоксильна група приєднана до подвійного зв'язку ненасиченої циклічної карбоксильної кислоти самоприєднанням за Майклом.

Продукт, одержаний приєднанням за Дільсом-Альдером до циклічної карбоксильної кислоти, є, наприклад, сполукою, одержаною приєднанням дієнового компонента з 4-50 атомами вуглецю, переважно з 4-20 атомами вуглецю, до вуглеводневого подвійного зв'язку циклічної карбоксильної кислоти.

Сіль металу нової (бі)циклоалкенілкарбоксильної кислоти згідно з винаходом одержують реакцією монокарбоксильної кислоти, яка представлена формулою [V] або [VI], з металевою сполукою, та у загальному вигляді представлена формулою (а):  $(\text{RCOO})_x\text{M}$  ( $\text{RCOO}$  є залишком циклічної карбоксильної кислоти,  $\text{M}$  - атом металу, та  $x$  - валентність атому металу).

У формулі (а) такі ліганди, як вода, кислота або основа, можуть бути зв'язані або скоординовані, і сіль металу може бути сіллю металу, яка не складається з металу та карбоксильної кислоти (точніше, карбоксильної групи карбоксильної кислоти) в еквівалентному співвідношенні маси (еквівалентне число металу/еквівалентне число карбоксильної кислоти = 1/1), тобто сіль металу може бути надлишковою сіллю металу карбоксильної

кислоти, в якій кількість металу є більшою, ніж еквівалентне відношення мас (еквівалентне число металу/еквівалентне число карбоксильної кислоти  $>1/1$ ) або може бути, що сіль металу карбоксильної кислоти, в якій кількість металу є меншою, ніж еквівалентне відношення мас (значення терміну "надлишкова сіль металу карбоксильної кислоти" дивись у [японській патентній публікації №97406/2002], що відповідає [японській патентній заявці №290907/2000], раніше запропонованій цим заявником).

Прикладами солей металів циклічних карбоксильних кислот і солей металів похідних циклічних карбоксильних кислот є солі металів, одержані реакцією циклічних карбоксильних кислот або похідних циклічних карбоксильних кислот (виключаючи солі металів) з такими металами, як цинк, кальцій, мідь, магній, стронцій, марганець та нікель, або зі сполуками металів, які містять ці метали. З цих солей металів з точки зору ерозії та властивості перешкоджати налипанню особливо переважними є солі цинку та міді.

Солі металів карбоксильної кислоти можуть бути одержані за допомогою різних відомих способів, таких як процес подвійної декомпозиції, процес плавлення та прямий процес.

Подвійний декомпозиційний процес

Подвійний декомпозиційний процес вміщує в себе введення водного розчину солі металу (сульфату міді або подібної до нього солі) у (водний) розчин натрієвої солі карбоксильної кислоти, її калієвої солі або подібної солі, проведення подвійної декомпозиції для одержання солі металу карбоксильної кислоти та очищення її екстрагуванням розчинником або подібною операцією.

Процес плавлення

Процес плавлення вміщує в себе нагрівання оксиду металу, його солі оцтової кислоти, його гідрооксиду або подібної сполуки разом з карбоксильною кислотою металевого носія для видалення дистиляцією води або оцтової кислоти, і таким чином одержання солі металу карбоксильної кислоти.

У цьому процесі є можливість того, що реакція відбувається в органічному розчиннику, і вода або оцтова кислота видаляються азеотропною дистиляцією або подібною операцією, коли це потрібно.

Прямий процес

Прямий процес вміщує в себе пряму реакцію самого металу з карбоксильною кислотою для одержання солі металу карбоксильної кислоти.

Вказані вище солі металу карбоксильної кислоти можуть бути одержані також у перебігу виробництва фарби із використанням карбоксильних кислот.

Наприклад, сіль цинку карбоксильної кислоти може бути одержана змішуванням білого цинку (оксиду цинку) з карбоксильною кислотою.

У цьому процесі карбоксильну кислоту та оксид цинку перемішують дисперсійним методом із використанням розпилювача або різних млинів у присутності добре відомих розчинників для фарби, якщо потрібно одержати сіль цинку карбоксильної кислоти, а потім з'єднують цю сіль з різними компонентами, які додають до складу фарби для одержання

ржання потрібної композиції (складу фарби проти налипання).

Якщо карбоксильна кислота і оксид цинку присутні у складових інгредієнтах для одержання фарби, сіль металу карбоксильної кислоти формується в одержуваній фарбі.

У розглянутому вище процесі з метою підвищення продуктивності при одержанні солі металу можна додавати воду, а для видалення води, одержаної в результаті реакції, або доданої води можна використовувати добре відомий збезводнювальний агент.

Компонент (A) має відмінну сумісність з описаним далі співполімером (B) для фарби проти налипання самоочисного типу, особливо співполімер силілового ефіру, і склад фарби проти налипання, який містить компоненти (A) і (B), виявляє потрібну поведінку у морській воді і такі відмінні властивості, як уповільнення ерозії покривальної плівки та поліпшення дії проти налипання, коли покривальну плівку виготовляють з цього складу.

Сполучний агент (A) для фарби проти налипання міститься у кількості від 0,1 до 300 частин за масою, переважно 1-200 частин за масою, більш переважно 5-50 частин за масою відносно 100 частин за масою співполімеру, що гідролізується (B), для фарби проти налипання самоочисного типу (нелетучий матеріал), який міститься у складі описаної далі фарби проти налипання самоочисного типу згідно з винаходом, особливо співполімер на основі силілового ефіру (нелетучий матеріал). Коли компонент (A) міститься у такій кількості, швидкість гідролізу покривальної плівки (покривальна плівка проти налипання, смоляна плівка, що гідролізується), сформованої зі складу одержаної фарби проти налипання, регулюється відповідним чином, і у результаті дія проти налипання покривальної плівки, особливо дія проти налипання у місцях з морською водою, які особливо сприяють налипанню, або у статичному оточенні, спостерігається впродовж тривалого часу, що вказує на перевагу такої кількості.

З цих самих причин сполучний агент (A) для фарби проти налипання бажано використовувати у кількості звичайно від 0,1 до 90 частин за масою, переважно від 0,1 до 50 частин за масою, на 100 частин за масою складу фарби проти налипання (за винятком розчинника).

Склад фарби проти налипання

Склад фарби проти налипання згідно з винаходом містить сполучний агент (A) (або (AD)) для фарби проти налипання та співполімер (B) для фарби проти налипання самоочисного типу.

Краще, щоб склад фарби проти налипання істотно не містив такого агента проти налипання, який є значним забруднювачем навколишнього середовища, як, наприклад, сполука олова, і, відповідно, можна одержувати покривальну плівку, яка не має забруднювального впливу на навколишнє середовище. Крім того, покривальна плівка містить сполучний агент (A) для фарби проти налипання, який діє як агент, що регулює гідроліз або впливає на вимивання, так що швидкість гідролізу співполімеру (B) для фарби проти налипання самоочисного типу, яка є у покривальній плівці,

регулюється потрібним чином, і швидкість ерозії покривальної плівки підтримується на стійкому (постійному) рівні впродовж тривалого часу.

Тому швидкість вимивання агента проти налипання залишається постійною, і агент проти налипання виявляє відмінну регульовану властивість вивільнення.

На додаток слід зазначити, що склад фарби проти налипання згідно з винаходом має відмінну властивість протидії налипанню і її можна переважно наносити особливо на кораблі, які ходять у морських водах у територіях, що високою мірою сприяють налипанню, і на підводні конструкції, рибальське приладдя та рибальські тенета, які використовують у статичному навколишньому середовищі.

Сівполімер (B) для Фарби проти налипання самоочисного типу

Як сівполімер (B) для фарби проти налипання самоочисного типу, який є компонентом, що формує плівку, використовують сівполімер, що полімеризується (B-a), оснований на основній солі металу ненасиченої карбоксильної кислоти, та/або використовують "сівполімер, що полімеризується (B-b), оснований на сполуці металу ненасиченої карбоксильної кислоти, який містить композиційний блок, похідний зі сполуки металу ненасиченої карбоксильної кислоти, що не містить гідроксильну групу (-OH), яка безпосередньо зв'язана з атомом металу".

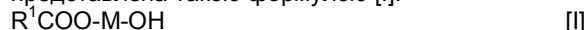
Як вказаний вище сівполімер, що полімеризується (B-a), оснований на основній солі металу ненасиченої карбоксильної кислоти, переважно використовують сівполімер (i), оснований на основній солі металу (мет)акрилової кислоти, а як останній "сівполімер, що полімеризується (B-b), оснований на сполуці металу ненасиченої карбоксильної кислоти, який містить композиційний блок, похідний зі сполуки металу ненасиченої карбоксильної кислоти, що не містить гідроксильної групи (-OH), яка безпосередньо зв'язана з атомом металу", переважно використовують сівполімер (ii), оснований на солі металу ненасиченої карбоксильної кислоти, який не містить гідроксильної групи, зв'язаної з атомом металу.

Як сівполімер (i), оснований на основній солі металу (мет)акрилової кислоти, використовують таку смолу, як  $R_p\text{-COOM-OH}$  ( $R_p$ : базова смола, M: атом цинку або атом міді (атом двовалентного металу)), яка описана у [японській патентній публікації №209005/1996 або у японській патентній публікації №286933/1997].

Як сівполімер (ii), тобто сівполімер (ii) на основі солі металу (мет)акрилової кислоти, який не містить гідроксильної групи, зв'язаної з атомом металу, використовують сівполімер, оснований на солі металу (мет)акрилової кислоти, описаний [в абзацах [0036]-[0049] японської патентної публікації №323209/1999], раніше запропонований цим заявником, або смолу, описану [в абзацах [0015]-[0044] японської патентної заявки №302572/1999].

У цьому винаході сівполімер, що полімеризується (i), оснований на основній солі металу ненасиченої карбоксильної кислоти, переважно є сівполімером, що має у молекулі композиційний блок,

похідний з основної солі, що полімеризується, металу ненасиченої карбоксильної кислоти, яка представлена такою формулою [I]:



де  $R^1$  - ненасичена, яка містить зв'язок, органічна група  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ,  $\text{HOOC-CH=CH-}$  або  $\text{HOOC-CH=C}(\text{CH}_3)-$ ,  $-\text{COOH}$  можуть формувати сіль металу або ефір, і M - атом металу, зокрема Zn або Cu.

З точки зору властивостей одержуваної покривальної плівки більш переважним є, щоб сівполімером (i) був сівполімер, оснований на основній солі металу (мет)акрилової кислоти, який має композиційний блок, похідний з основної солі металу (мет)акрилової кислоти, більш переважно сівполімер, оснований на основній солі металу (мет)акрилової кислоти, який має композиційний блок, похідний з основної солі металу (мет)акрилової кислоти, в якому M є цинком (Zn) або міддю (Cu), особливо переважно сівполімер, оснований на основній солі металу (мет)акрилової кислоти, в якому M є цинком (Zn).

Згідно з винаходом сівполімер (ii), оснований на солі металу (мет)акрилової кислоти, який не містить гідроксильної групи, зв'язаної з атомом металу, є, наприклад, сівполімером, який має у молекулі композиційний блок, одержуваний зі сполуки, що полімеризується, металу ненасиченої карбоксильної кислоти, яка представлена такою формулою [II]:



де  $R^1$  є ненасиченою, яка містить зв'язок, органічною групою, яку вибирають з  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ,  $\text{HOOC-CH=CH-}$  і  $\text{HOOC-CH=C}(\text{CH}_3)-$ ,  $-\text{COOH}$  може формувати сіль металу або ефір,

M - атом металу, переважно атом металу, який не є Si,

L є залишком органічної кислоти  $-\text{OCOR}^2$  ( $R^2$  є алкільною групою з 1-25 атомами вуглецю, циклоалкільною групою, ароматичною вуглеводневою групою, переважно фенільною групою, або алкільною, яка може мати замісника; цей залишок органічної кислоти може бути залишком органічної кислоти, одержаним зі сполуки [V] на основі нової циклоалкенілкарбоксильної кислоти або сполуки [VI] на основі нової біциклоалкенілкарбоксильної кислоти згідно з винаходом, яка є тим самим типом органічної кислоти), L може бути однаковим або відмінним від  $R^1$ , і

n - число, що відповідає "валентності металу M(-)".

Крім того, сівполімер (ii) має велику перевагу, якщо він є сівполімером, що містить композиційний блок, одержаний зі сполуки металу (мет)акрилової кислоти, який не містить гідроксильної групи, зв'язаної з атомом металу, й особливою перевагою, коли сівполімер як атом металу M містить Zn або Cu і композиційний блок, одержаний із солі цинку або солі міді (мет)акрилової кислоти, що не містить гідроксильної групи, зв'язаної з атомом цинку або міді.

Сівполімер (B) для фарби проти налипання самоочисного типу згідно з винаходом є переважно сівполімером, оснований на солі металу (мет)акрилової кислоти, який зберігає тривалий

час незначну розчинність у воді як компонент-носії і який надає покривальній плівці властивості довгочасного протистояння налипання. Такий співполімер, оснований на солі металу (мет)акрилової кислоти, є, наприклад, співполімером, який одержують співполімеризацією сполуки (а) металу (мет)акрилової кислоти (мономер, що полімеризується) та "іншого мономеру" (b), що співполімеризується зі сполукою (а) (мономером (а)) і що містить композиційний блок, одержаний зі сполуки (а) металу (мет)акрилової кислоти звичайно у кількості від 0,01 до 99,99% за масою, переважно 2-50% за масою, і композиційні блоки, одержані з іншого мономеру (b), що співполімеризується з мономером (а) у додаткових кількостях, тобто 99,99-0,01% за масою ((а)+(b)=100% за масою).

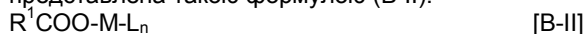
У цьому винаході термін "оснований", "на основі" використовують у таких виразах, як "співполімер на основі сполуки металу (мет)акрилової кислоти" і "співполімер, що полімеризується, оснований на основній солі металу ненасиченої (мет)акрилової кислоти" означає, що при одержанні співполімеру речовина, пов'язана із визначенням "оснований на", "на основі" (наприклад, сполука металу (мет)акрилової кислоти у разі основанийого на сполуці металу (мет)акрилової кислоти або аналогічна до нього сполука, наприклад, його похідна, використовуються як істотний інгредієнт, але не обмежується тими випадками, коли цю речовину використовують у найбільшій кількості серед компонентів або у кількості не менше 50%.

Прикладами металів М, що входять до складу сполуки металу (мет)акрилової кислоти, є метали груп Ib, IIa, IIb, IIIa, IIb, IVa, IVb, Va, Vb, VIb, VIIb і VIII періодичної системи, особливо двовалентні або більше метали, як Cu, Zn, Ni, Co, Pb, Al, Sn і Mg. З цих металів переважними є Cu і Zn.

Сполука (а) металу (мет)акрилової кислоти є сіллю, складним ефіром або комплексом.

Співполімер, що полімеризується (BI), на основі солі металу ненасиченої (мет)акрилової кислоти

Коли М у формулі (II) є атомом металу, який відрізняється від Si, такого як Cu, Zn або Mg, сполука (мономер) металу (мет)акрилової кислоти представлена такою формулою (B-II).



У формулі (B-II)  $R^1$ , М, L і n здебільшого такі самі, як у формулі [II]. Зокрема, у цій формулі (B-II)  $R^1$  є такою самою органічною групою, як у формулі [II], М є вказаним вище атомом металу, який відрізняється від Si, таким як Cu, Zn або Mg, L є вказаною вище органічною кислотою, яка може бути такою самою або відрізнятися від  $R^1$ , переважно вказаним вище залишком карбоксильної кислоти ( $-OCOR^2$ ), і n такий самий, як вказаний вище.

Коли L у формулі (B-II) є залишком карбоксильної кислоти ( $-OCOR^2$ ), карбоксильна кислота ( $HOCOR^2$ ), з якої така група може бути одержана, може бути ланцюговою карбоксильною кислотою або може мати ациклічне або ароматичне кільце, і їх прикладами є одновалентні карбоксильні кислоти, такі як пропіонова кислота, валеріанова кисло-

та, олеїнова кислота, лінолева кислота, стеаринова кислота, версатова кислота, абієтинова кислота (кислота, яка є у смолі), нафтенова кислота, (мет)акрилова кислота, бензойна кислота, нова сполука [V] на основі циклоалкенілкарбоксильної кислоти згідно з винаходом і нова сполука [VI] на основі біциклоалкенілкарбоксильної кислоти згідно з винаходом.

Прикладами сполуки металу (мет)акрилової кислоти, представленої формулою (B-II), є метакрилат цинку  $[(CH_2=C(CH_3)-COO)_2Zn]$ , акрилат цинку  $[(CH_2=CH-COO)_2Zn]$ , метакрилат магнію  $[(CH_2=C(CH_3)-COO)_2Mg]$ , акрилат магнію  $[(CH_2=CH-COO)_2Mg]$ , метакрилат міді  $[(CH_2=C(CH_3)-COO)_2Cu]$ , акрилат міді  $[(CH_2=CH-COO)_2Cu]$ , версататметакрилат цинку  $[(CH_2=C(CH_3)-COO)((C_3H_7)_3C-COO)Zn]$ , версататакрилат цинку  $[(CH_2=CH-COO)((C_3H_7)_3C-COO)Zn]$ , нафтенатметакрилат цинку  $[(CH_2=C(CH_3)-COO)(\text{залишок нафтенової кислоти})Zn]$ , нафтенатакрилат цинку  $[(CH_2=CH-COO)(\text{залишок нафтенової кислоти})Zn]$ , бензоатметакрилат цинку  $[(CH_2=C(CH_3)-COO)(C_6H_5COO)Zn]$ , бензоатакрилат цинку  $[(CH_2=CH-COO)(C_6H_5COO)Zn]$ , бензоатметакрилат магнію  $[(CH_2=C(CH_3)-COO)(C_6H_5COO)Mg]$ , версататакрилат магнію  $[(CH_2=CH-COO)((C_3H_7)_3C-COO)Mg]$ , версататметакрилат міді  $[(CH_2=C(CH_3)-COO)(C_5H_7)_3C-COO)Cu]$ , бензоатметакрилат міді  $[(CH_2=C(CH_3)-COO)(C_6H_5COO)Cu]$ , нафтенатметакрилат міді  $[(CH_2=C(CH_3)-COO)(\text{залишок нафтенової кислоти})Cu]$ , нафтенатакрилат міді  $[(CH_2=CH-COO)(\text{залишок нафтенової кислоти})Cu]$  та їх гідрати.

"Іншим мономером (b)", що співполімеризується зі сполукою (а) металу (мет)акрилової кислоти, може бути будь-яка сполука аліфатичного типу, аліциклічного типу та ароматичного типу, наприклад складний ефір (мет)акрилової кислоти або вініловий мономер, що має гідроксильну групу та/або аміногрупу.

Прикладами ефірів (мет)акрилової кислоти, які використовують як "інший мономер (b)", є мономери аліфатичного типу, такі як метил(мет)акрилат, етил(мет)акрилат, n-пропіл(мет)акрилат, n-бутил(мет)акрилат, i-бутил(мет)акрилат, t-бутил(мет)акрилат, 2-етилгексил(мет)акрилат, лаурил(мет)акрилат, стеарил(мет)акрилат, гліцидил(мет)акрилат та 2-метоксietил(мет)акрилат; мономери аліциклічного типу, такі як циклогексил(мет)акрилат та ізоборніл(мет)акрилат; та мономери ароматичного типу, такі як феніл(мет)акрилат і бензил(мет)акрилат.

Вініловий мономер (b), що має гідроксильну групу та/або аміногрупу, який використовують як "інший мономер (b)", що співполімеризується зі сполукою металу (а) (мет)акрилової кислоти, повинен мати лише одну з гідроксильних груп та аміногрупу, і може бути мономером, димером, тримером тощо, і його прикладами є сполуки, які мають одну гідроксильну групу, такі як 2-гідроксietил(мет)акрилат, 2-гідроксипропіл(мет)акрилат, 2-гідроксибутил(мет)акрилат. Крім того, адукти 2-гідроксietил(мет)акрилату з етиленоксидом, пропіленоксидом, γ-бутиролактоном, ε-капролактоном

тощо; димери або тримери, такі як 2-гідроксietил(мет)акрилат і 2-гідроксипропіл(мет)акрилат, 2-гідроксибутил(мет)акрилат; використовують також мономери, які мають декілька гідроксильних груп, такі як гліцерол(мет)акрилат та ін.

Мономер (b), що має аміногрупу, може бути будь-яким від первинних до третинних мономерів, і їх прикладами є такі, що містять аміногрупу, первинні та подвійні мономери, такі як (мет)акриламід і бутиламіноетил(мет)акрилат; і диметиламіноетил(мет)акрилат, діетиламіноетил(мет)акрилат, диметиламінопропіл(мет)акрилат, диметиламінобутил(мет)акрилат, дибутиламіноетил(мет)акрилат, дибутиламіноетил(мет)акриламід і диметиламінопропіл(мет)акриламід.

Далі, також можуть бути використані гетероциклічні базові мономери, такі як вінілпіролідон, вінілпіридин і вінілкарбазол.

Крім того, також можуть бути використані карбоксильні кислоти, такі як (мет)акрилова кислота, ітаконова кислота, малеїнова кислота і бурштинова кислота, складні ефіри, одержувані з цих карбоксильних кислот, стирол, вінілтолуол,  $\alpha$ -метил стирол, (мет)акрилонітрил, вінілацетат, вінілпропіонат та ін.

Сполука металу (мет)акрилової кислоти (мономер (a)) та "інший мономер (b)" кожний можуть бути використані окремо або у комбінації з двома або більше типами.

Мономери (a) і (b) співполімеризуються на боці ненасиченого зв'язку вуглець-вуглець із формуванням співполімеру, оснований на сполуці металу (мет)акрилової кислоти. У цьому співполімері композиційні блоки (a) і (b), одержувані з цих мономерів (a) і (b), можуть бути розташовані у випадковому порядку або блок до блоку, але частіше вони розташовуються у випадковому порядку.

Співполімер, оснований на сполуці металу (мет)акрилової кислоти, одержаний співполімеризацією таких мономерів (a) і (b), звичайно має середню молекулярну масу ( $M_w$ ) від близько 1000 до 100000 і температуру скловання  $T_d$  від близько -20°C до +100°C.

У складі фарби проти налипання співполімер, оснований на сполуці металу (мет)акрилової кислоти, переважно міститься як складовий твердої смоли у кількості звичайно 1-99мас.%, переважно 10-70мас.%, більш переважно 15-50мас.%. Коли співполімер, оснований на сполуці металу (мет)акрилової кислоти, міститься у такій кількості у фарбі проти налипання, композиція має задовільний ефект проти налипання і виявляє стійку протидію ерозії, так що така кількість є кращою.

Бажано, щоб співполімер, оснований на сполуці металу (мет)акрилової кислоти, містився у кількості звичайно 1-99мас.%, переважно 10-70мас.%

відносно повних 100 частин за масою компонентів складу фарби проти налипання, за винятком розчинника. Коли співполімер, оснований на сполуці металу (мет)акрилової кислоти, міститься у такій кількості у складі фарби проти налипання, поверхня покривальної плівки має відмінну стій-

кість проти ерозії та властивість протистояти налипанню впродовж тривалого часу.

Співполімер, оснований на сполуці металу (мет)акрилової кислоти, може бути одержаний згідно зі способами, розкритими, наприклад, у таких публікаціях:

[Японська патентна публікація №64985/1995; Японська патентна публікація №80205/1995; Японська патентна публікація №80269/1992; Японська патентна публікація №80205/1995; Японська патентна публікація №80270/1992; Японська патентна публікація №128008/1988; Японська патентна публікація №128084/1995; Японська патентна публікація №16809/1989; Японська патентна публікація №171066/1993; Японська патентна публікація №158547/1998; Японська патентна публікація №302572/1989].

Співполімер, оснований на сполуці металу (мет)акрилової кислоти, можна одержати, наприклад, одним із таких способів (1) - (4).

(1) У першому способі сполуку (a) (мономер (a)) металу (мет)акрилової кислоти та інший мономер (b), що співполімеризується зі сполукою металу (мономер (a)), такий як 2-метоксиметил(мет)акрилат або метил(мет)акрилат, змішують з органічним розчинником, і проводять співполімеризацію у розчині при температурі 60-180°C впродовж 5-14 годин у присутності ініціатора радикальної полімеризації, такого як t-бутилпероксіоктоат або азобісизобутиронітрил (AIBN), з одержанням у результаті співполімеру.

(2) У другому способі сполуку (a-1) металу (мет)акрилової кислоти, інший мономер (b), що співполімеризується з мономером (a-1), і сполуку металу насиченої аліфатичної карбоксильної кислоти або сполуку металу насиченої аліциклічної карбоксильної кислоти або ароматичну сполуку металу ароматичної карбоксильної кислоти змішують з органічним розчинником і піддають полімеризації у розчині при температурі 60-180°C впродовж 5-14 годин у присутності ініціатора радикальної полімеризації, такого як t-бутилпероксіоктоат або азобісизобутиронітрил (AIBN), з одержанням у результаті співполімеру.

(3) У третьому способі ненасичену, яка містить подвійний зв'язок, карбоксильну кислоту (a-1), як, наприклад, (мет)акрилова кислота, та інший мономер (b), що співполімеризується з мономером (a-1), змішують з органічним розчинником і піддають полімеризації у розчиннику при температурі 60-180°C впродовж 5-14 годин у присутності ініціатора радикальної полімеризації, такого як t-бутилпероксіоктоат або азобісизобутиронітрил (AIBN), з одержанням у результаті співполімеру, що має на кінці бокового ланцюга карбоксильну групу, одержану з ненасиченої, яка містить подвійний зв'язок, карбоксильної кислоти (a-1).

У подальшому одержаний співполімер, сполуку металу карбоксильної кислоти, здатну вводити атом металу, такого як мідь (Cu), у карбоксильну групу співполімеру, наприклад, ацетат міді, карбоксильна кислота ( $\text{HOCOR}^2$ ,  $\text{R}^2$ : як наведено вище), пов'язана з атомом M металу і здатна ввести кінцеву групу (L), таку як залишок карбоксильної кис-

лоти ( $-\text{OCOR}^2$ ,  $\text{R}^2$ : як наведено вище) у вказаний ланцюговий кінець, наприклад, пропіонової кислоти, валеріанової кислоти, олеїнової кислоти або лінолевої кислоти, і вода (очищена вода) кладуть у реактор, і реакцію проводять при температурі від 60 до 180°C впродовж 1-10 годин, після цього температуру підвищують до 120-140°C для відокремлення та видалення оцтової кислоти або подібної сполуки, одержаної як побічний продукт, у результаті одержують співполімер, який гідролізують, оснований на сполуці металу (мет)акрилової кислоти, в якому в боковий ланцюг введений  $-\text{COO}-\text{M}-\text{L}_n$  ( $\text{M}$ ,  $\text{L}_n$ : як наведено вище).

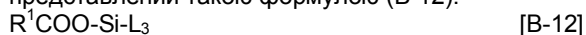
(4) У четвертому способі ненасичену, яка містить подвійний зв'язок, карбоксильну кислоту (а-1), як, наприклад, (мет)акрилова кислота, та інший мономер (б), що співполімеризується з мономером (а-1), змішують з органічним розчинником і піддають полімеризації у присутності ініціатора радикальної полімеризації, такого як *t*-бутилпероксіоктоат або AIBN, з одержанням у результаті співполімеру, що має на кінці бокового ланцюга карбоксильну групу, одержану з ненасиченої, яка містить подвійний зв'язок, карбоксильної кислоти (а-1) подібно до третього способу.

Після цього одержаний співполімер, оксид металу, здатний ввести атом  $\text{M}$  металу, такий як цинк ( $\text{Zn}$ ), у карбоксильну групу співполімеру, наприклад, оксид цинку (білий цинк), карбоксил, зв'язаний з атомом  $\text{M}$  металу і здатний вводити кінцеву групу ( $\text{L}$ ), таку як залишок карбоксильної кислоти, у боковий кінцевий ланцюг, наприклад, пропіонової кислоти, валеріанової кислоти, олеїнової кислоти або лінолевої кислоти, і воду кладуть у реактор, і реакцію проводять при температурі від 60 до 180°C впродовж 1-10 годин, після цього температуру підвищують до 110-120°C для відокремлення та видалення реакційної води та ін., одержаних як побічний продукт, в результаті одержують співполімер, який гідролізують, оснований на сполуці металу (мет)акрилової кислоти, в якій у боковий ланцюг введений  $-\text{COO}-\text{M}-\text{L}_n$  ( $\text{M}$ ,  $\text{L}_n$ : як наведено вище).

Співполімер, що полімеризується (В2). оснований на силіловому ефірі ненасиченої карбоксильної кислоти

Далі описаний випадок, коли співполімер (В) являє собою співполімер, що полімеризується, оснований на силіловому ефірі ненасиченої карбоксильної кислоти.

Коли  $\text{M}$  являє собою  $\text{Si}$ , як описано вище,  $n$  у формулі [II] дорівнює 3, і у такому разі співполімер стає силіловим ефіром, що полімеризується (мономер), ненасиченої карбоксильної кислоти, який представлений такою формулою (В-12):



де  $\text{R}^1$  є такою самою органічною групою, як у формулі [II], і кожний  $\text{L}$  може бути однаковим або різним і представлений будь-який з ланцюгових алкільних груп з 1-25 атомами вуглецю, переважно з 1-20 атомами вуглецю, більш переважно з 1-10 атомами вуглецю, яка може мати відгалуження, циклоалкільною групою, ароматичною вуглеводневою групою, переважно фенільною групою, та алкілсилілокси групою, в якій алкільна група така

сама, як описана вище, кожна з яких може мати замісника.

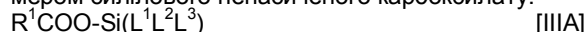
У зв'язку з цим співполімер, що полімеризується, оснований на силіловому ефірі ненасиченої карбоксильної кислоти, є співполімером, який має у молекулі композиційний блок, одержаний із силілового ефіру, що полімеризується, ненасиченої карбоксильної кислоти.

Кажучи іншими словами,  $\text{R}^1$  є ненасиченою, яка містить зв'язок, органічною групою, яка представлена  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ,  $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-$  або  $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-$ , і  $-\text{COOH}$  може формувати сіль металу або складний ефір.

Три  $\text{L}$ , а саме  $\text{L}^1$ ,  $\text{L}^2$  і  $\text{L}^3$ , можуть бути однаковими або різними і кожний є атомом водню або будь-якою сполукою з ланцюговою алкільною групи з 1-25 атомами вуглецю, переважно з 1-20 атомами вуглецю, більш переважно з 1-10 атомами вуглецю, яка може мати відгалуження, циклоалкільною групи, ароматичної вуглеводневої групи, переважно фенільною групи, та алкілсилілокси групи, в якій алкільна група така сама, як розглянута вище, кожна з них може мати замісника.

Переважно  $\text{L}^1$ ,  $\text{L}^2$  і  $\text{L}^3$  можуть бути однаковими або різними та є однією з груп: ланцюговою алкільною групою з 1-25 атомами вуглецю, переважно з 1-20 атомами вуглецю, більш переважно з 1-18 атомами вуглецю, ще переважніше з 1-10 атомами вуглецю, особливо переважно з 1-6 атомами вуглецю, яка може мати відгалуження, циклоалкільною групою переважно з 3-10 атомами вуглецю, більш переважно з 3-8 атомами вуглецю, і фенільною групою, яка може мати замісника. Ці  $\text{L}$  можуть бути однаковими або різними з  $\text{R}^1$ .

Такий співполімер (В) являє собою співполімер, що має у молекулі композиційний блок, одержаний з мономеру силілового ненасиченого карбоксилату, представленого наступною формулою [IIIA], і композиційний блок, одержаний з ненасиченого мономеру, що співполімеризується з мономером силілового ненасиченого карбоксилату.



У формулі [IIIA]  $\text{R}^1$ ,  $\text{L}^1$ ,  $\text{L}^2$  і  $\text{L}^3$  такі самі, як було наведено вище, і три  $\text{L}$ , а саме  $\text{L}^1$ ,  $\text{L}^2$  і  $\text{L}^3$ , такі самі, як  $\text{R}^{12}$ ,  $\text{R}^{13}$  і  $\text{R}^{14}$  в описаній нижче формулі [III] відповідно.

Співполімер, що полімеризується (В2), оснований на силіловому ефірі ненасиченої карбоксильної кислоти (яким також називають "сполука силілового ефіру"), який містить композиційний блок, одержаний із силілового ефіру, що полімеризується (В-12), ненасиченої карбоксильної кислоти, детально описаний далі.

Сполука (В2) силілового ефіру, яке використовують у цьому винаході, містить композиційний блок, одержаний із силілового ефіру, що полімеризується, ненасиченої карбоксильної кислоти.

Композиційний блок (а), одержуваний із силілового ефіру, що полімеризується, ненасиченої карбоксильної кислоти

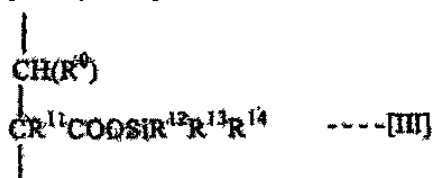
Прикладами силілових ефірів, що полімеризуються, ненасиченої карбоксильної кислоти є силілові ефіри ненасичених монокарбоксильних кислот, таких як акрилова кислота та метакрилова кислота, силілові ефіри  $\alpha, \beta$ -ненасичених дикарбо-



кислих кислот, таких як ітаконова кислота, малеїнова кислота, фумарова кислота і цитраконова двоосновна кислота, і силілові ефіри, які є напівефірами  $\alpha, \beta$ -ненасичених дикарбоксильних кислот.

Композиційний блок, одержаний із силілового ефіру, що полімеризується, ненасиченої карбоксильної кислоти, переважно є композиційним блоком силіл(мет)акрилату, який представлений такою формулою [III]:

[Сполука 18]



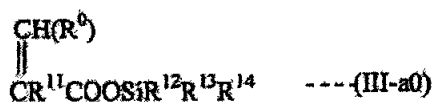
де  $\text{R}^0$  є атомом водню або  $-\text{COOH}$ , переважно атомом водню (H),  $-\text{COOH}$  може формувати сіль металу або ефір,  $\text{R}^{11}$  є атомом водню або метиловою групою,  $\text{R}^{12}$ ,  $\text{R}^{13}$  і  $\text{R}^{14}$  можуть бути однаковими або різними, і кожний може бути атомом водню, алкільною групою з тією самою кількістю атомів вуглецю, як наведено раніше (тобто ланцюговою алкільною групою з 1-25 атомами вуглецю, переважно з 1-20 атомами вуглецю, більш переважно з 1-18 атомами вуглецю, ще переважніше з 1-10 атомами вуглецю, особливо переважно з 1-6 атомами вуглецю, яка може мати відгалуження), циклоалкільною групою з тією самою кількістю атомів вуглецю, як наведено раніше (тобто циклоалкільною групою переважно з 3-10 атомами вуглецю, більш переважно з 3-8 атомами вуглецю), ароматичною вуглеводневою групою з 6-12 атомами вуглецю, яка може мати замісника, переважно фенільна група, або алкілсилілокси групою, в якій алкільна група має таку саму кількість атомів вуглецю, як указано вище.

Прикладами замісників, якими може бути заміщений атом водню в ароматичній вуглеводневій групі, такий як фенільна група, є алкіл, арил і галоген.

Силіл(мет)акрилат(и), з яких такий композиційний блок силіл(мет)акрилату може бути одержаний, представлені такою формулою (III-a0):

Формула (III-a0):

[Сполука 19]



де  $\text{R}^0$  такий самий, як  $\text{R}^0$  у формулі [III] і є атомом водню або  $-\text{COOH}$ , переважно атомом водню (H),  $\text{R}^{11}$  такий самий, як  $\text{R}^{11}$  у формулі [III] і є атомом водню або метиловою групою,  $\text{R}^{12}$ ,  $\text{R}^{13}$  і  $\text{R}^{14}$  такі самі, як  $\text{R}^{12}$ ,  $\text{R}^{13}$  і  $\text{R}^{14}$  у формулі [III] і можуть бути однаковими або різними, і кожний може бути атомом водню, алкільною групою, циклоалкільною, фенільною групою, яка може мати замісника, або алкілсилілокси групою, як указано раніше.

Прикладами силіл(мет)акрилатів (III-a0) є силіл(мет)акрилати, у яких  $\text{R}^{12}$ ,  $\text{R}^{13}$  і  $\text{R}^{14}$  однакові і можуть бути такими сполуками, як триметилсиліл(мет)акрилат, тріетилсиліл(мет)акрилат, трипропілсиліл(мет)акрилат, триізопропілси-

ліл(мет)акрилат, трибутилсиліл(мет)акрилат, трисек-бутилсиліл(мет)акрилат і

тріізобутилсиліл(мет)акрилат; і силіл(мет)акрилати, у яких  $\text{R}^{12}$ ,  $\text{R}^{13}$  і  $\text{R}^{14}$  частково або повністю відрізняються один від іншого і можуть бути такими сполуками, як ди-сек-бутилметилсиліл(мет)акрилат, сек-бутилметилсиліл(мет)акрилат, диметилпропілсиліл(мет)акрилат, монометилдипропілсиліл(мет)акрилат і метилетилпропілсиліл(мет)акрилат.

Наведені вище силіл(мет)акрилати можуть бути використані у комбінації.

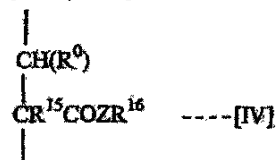
З цих силіл(мет)акрилатів переважно використовують такі, у яких  $\text{R}^{12}$ ,  $\text{R}^{13}$  і  $\text{R}^{14}$  являють собою кожний незалежно алкільну групу з 1-18 атомами вуглецю, таку як метил, етил, пропіл, ізопропіл, сек-бутил, трет-бутил або ізобутил, і більш переважно такі, у яких  $\text{R}^{12}$  - розгалужена алкільна група або циклоалкільна група.  $\text{R}^{13}$  і  $\text{R}^{14}$  можуть бути кожний таким самим, як  $\text{R}^{12}$ . Переважними є також такі, у яких число атомів вуглецю у  $\text{R}^{12}$ ,  $\text{R}^{13}$  і  $\text{R}^{14}$  дорівнює 5-21. З таких силіл(мет)акрилатів більш переважно використовують тріізопропілсиліл(мет)акрилат, тріізобутилсиліл(мет)акрилат і трисек-бутилсиліл(мет)акрилат, беручи до уваги простоту одержання співполімеру силіл(мет)акрилату та властивості формування плівки, стійкість при зберіганні та простоту регулювання властивості самоочищення складу фарби проти налипання, який містить співполімер силіл(мет)акрилату.

Композиційний блок (b), який одержують з (мет)акрилату, що містить полярну групу.

У цьому винаході бажано, щоб композиційний блок (b), одержуваний з (мет)акрилату, що містить полярну групу, перебував разом із композиційним блоком (a), одержуваним із силілового ефіру, що полімеризується, ненасиченої карбоксильної кислоти. Композиційний блок (b) не повинен обов'язково бути у співполімері силілового ефіру.

Композиційний блок (b), який одержують з (мет)акрилату, що містить полярну групу, не має особливого обмеження за умови, що він є композиційним блоком, одержуваним з мономеру на основі (мет)акрилату, що має полярну групу, але переважно він є композиційним блоком, який представлений такою формулою [IV]:

[Сполука 20]



де  $\text{R}^0$  є атомом водню або  $-\text{COOH}$ , переважно атомом водню (H),  $\text{R}^{15}$  є атомом водню або метиловою групою, Z є атомом кисню або  $-\text{NR}^{17}$ ,

коли Z є атомом кисню,  $\text{R}^{16}$  є гідрооксилкільною групою, яка може мати замісника, гідрооксидциклоалкільною групою, поліалкіленглікольною групою, яка представлена формулою  $(\text{R}^{18}\text{O})_n\text{H}$  ( $\text{R}^{18}$  - алкіленова група, а n - ціле число від 2 до 50), або алкоксиполіалкіленглікольною групою, яка представлена формулою  $-(\text{R}^x\text{O})_n\text{R}^y$  ( $\text{R}^x$  - алкілено-

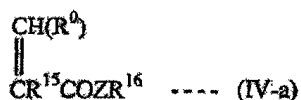
ва група,  $R^y$  - алкільна група і  $n$  - ціле число від 1 до 100), та

коли  $Z$  є  $-NR^{17}$ ,  $R^{17}$  є алкільною групою, яка може бути заміщеною галогеном, гідроксильною групою, аміногрупою, заміщеною аміногрупою, ацильною групою та алкокси групою, і  $R^{16}$  - атом водню.

У формулі [IV] число атомів вуглецю гідроксіалкільної групи переважно 1-18, більш переважно 2-9, і число атомів вуглецю гідроксикіклоалкільної групи переважно 3-10, більш переважно 3-8. Число атомів вуглецю алкіленової групи в алкоксиполіалкіленглікольній групі переважно від 1 до 8, більш переважно від 2 до 4. Число атомів вуглецю алкільної групи переважно 1-8, більш переважно 2-4, і ця алкільна група може утворювати циклічну структуру. Заміщена аміногрупа є, наприклад, моно- або діалкіламіно групою з 1-6 атомами вуглецю, і ацильна група є, наприклад, алканойльною групою з 1-6 - атомами вуглецю або алкокси групою з 1-8 атомами вуглецю.

Ненасичений мономер, з якого можна одержувати композиційний блок (б) ненасиченого мономера, який представлений такою формулою (IV-a):

[Сполучка 21]



де  $R^0$  є атомом водню або  $-\text{COOH}$ , переважно атомом водню (H),  $R^{15}$  є так само, як  $R^{15}$  у формулі [IV], атомом водню або метиловою групою,  $Z$  є так само, як у формулі [IV], атомом кисню або  $-\text{NR}^{17}$ .

коли  $Z$  є атомом кисню,  $R^{16}$  є гідроксіалкільною групою, яка може мати замісника, гідроксикіклоалкільною групою, поліалкіленглікольною групою, яка представлена формулою  $(R^{18}\text{O})_n\text{H}$  ( $R^{18}$  - алкіленова група, а  $n$  - ціле число від 2 до 50) або алкоксиполіалкіленглікольною групою, яка представлена формулою  $-(R^x\text{O})_nR^y$  ( $R^x$  - алкіленова група,  $R^y$  - алкільна група і  $n$  - ціле число від 1 до 100), та

коли  $Z$  є  $-NR^{17}$ ,  $R^{17}$  є алкільною групою, яка може бути заміщена галогеном, гідроксильною групою, аміногрупою, ацильною групою та алкокси групою, і  $R^{16}$  - атом водню.

У тому випадку, коли  $Z$  у формулі (IV-a) є атомом кисню, прикладами ненасичених мономерів (IV-a) є 2-гідроксіетилакрилат, 2-гідроксіетилметакрилат, 2-гідроксипропілакрилат, 2-гідроксипропілметакрилат, 3-хлор-2-гідроксипропілметакрилат, 3-феноксипропілметакрилат, 4-гідроксибутилакрилат, 2-гідроксибутилакрилат, 2-гідроксибутилметакрилат, 6-гідроксигексилакрилат, 1,4-циклогександиметанолмоноакрилат, поліетиленглікольмонометакрилат ( $n=2$ ), поліетиленглікольмонометакрилат ( $n=4$ ), поліетиленглікольмонометакрилат ( $n=5$ ), поліетиленглікольмонометакрилат ( $n=8$ ), поліетиленглікольмонометакрилат ( $n=10$ ), поліетиленглікольмонометакрилат ( $n=15$ ), поліпропіленглікольмонометакрилат ( $n=5$ ), поліпропіленглікольмонометакрилат ( $n=9$ ), поліпропіленглікольмонометакрилат ( $n=12$ ), 2-метоксіетилакрилат і метоксиполіетиленглікольмонометакрилат ( $n=45$ ).

У тому випадку, коли  $Z$  у формулі (IV-a) являє собою  $-\text{NR}^{17}$ , прикладами таких мономерів є N-метилолакриламід, N-метоксиметилакриламід, N-етоксиметилакриламід, N,N-диметиламінопропілакриламід, N,N-диметиламінопропілметакриламід, діацетонакриламід.

Ці ненасичені мономерні (IV-a) можуть бути використані окремо або у комбінації двох або більше типів.

З цих ненасичених мономерів (IV-a) кращими є мономерні, які містять гідроксильні групи. З мономерів, які містять гідроксильні групи, кращими є 2-гідроксипропілакрилат, 2-гідроксибутилметакрилат і подібні сполуки, тому що з ними можна одержувати покривальну плівку проти налипання, яка має гарну властивість протистояти вимиванню.

Композиційний блок (с) ненасичених мономерів

Співполімер силілового ефіру звичайно містить композиційний блок (с) ненасичених мономерів на додаток до композиційного блоку (а) і композиційного блоку (б). Композиційний блок (с) ненасичених мономерів являє собою композиційний блок, який відрізняється від обох складових блоків (а) і (б).

Прикладами ненасичених мономерів (с-1), з яких можна одержувати композиційний блок (с) ненасичених мономерів, є:

складні ефіри (мет)акрилової кислоти, такі як метил(мет)акрилат, етил(мет)акрилат і октил(мет)акрилат;

стироли, такі як стирол, вінілтолуол і  $\alpha$ -метилстирол;

вінілові ефіри, такі як вінілацетат, вінілбензоат, вінілпропіонат і вінілбутират; та

складні ефіри кротонової кислоти, ітаконової кислоти, фумарової кислоти та малеїнової кислоти. З них ефіри (мет)акрилової кислоти, стироли та вінілові ефіри є кращими, тому що одержують покривальну плівку проти налипання, яка має потрібну міцність.

Вказані вище ненасичені мономерні використовують окремо або у комбінації.

У цьому винаході бажано, щоб у співполімері (B2) силілового ефіру композиційні блоки (а) силілового ефіру, що полімеризується, ненасиченої карбоксильної кислоти містились у кількості від 20 до 80мас.%, переважно 30-70мас.%, композиційні блоки (б) (мет)акрилату, який містить полярні групи, містились у кількостях від 0 до 40мас.%, переважно 0,01-20мас.%, та інші ненасичені мономерні композиційні блоки (с) містились у кількості від 5 до 80мас.%, переважно від 10 до 60мас.% ((а)+(б)+(с)=100мас.%) з точки зору міцності та протистояння ерозії.

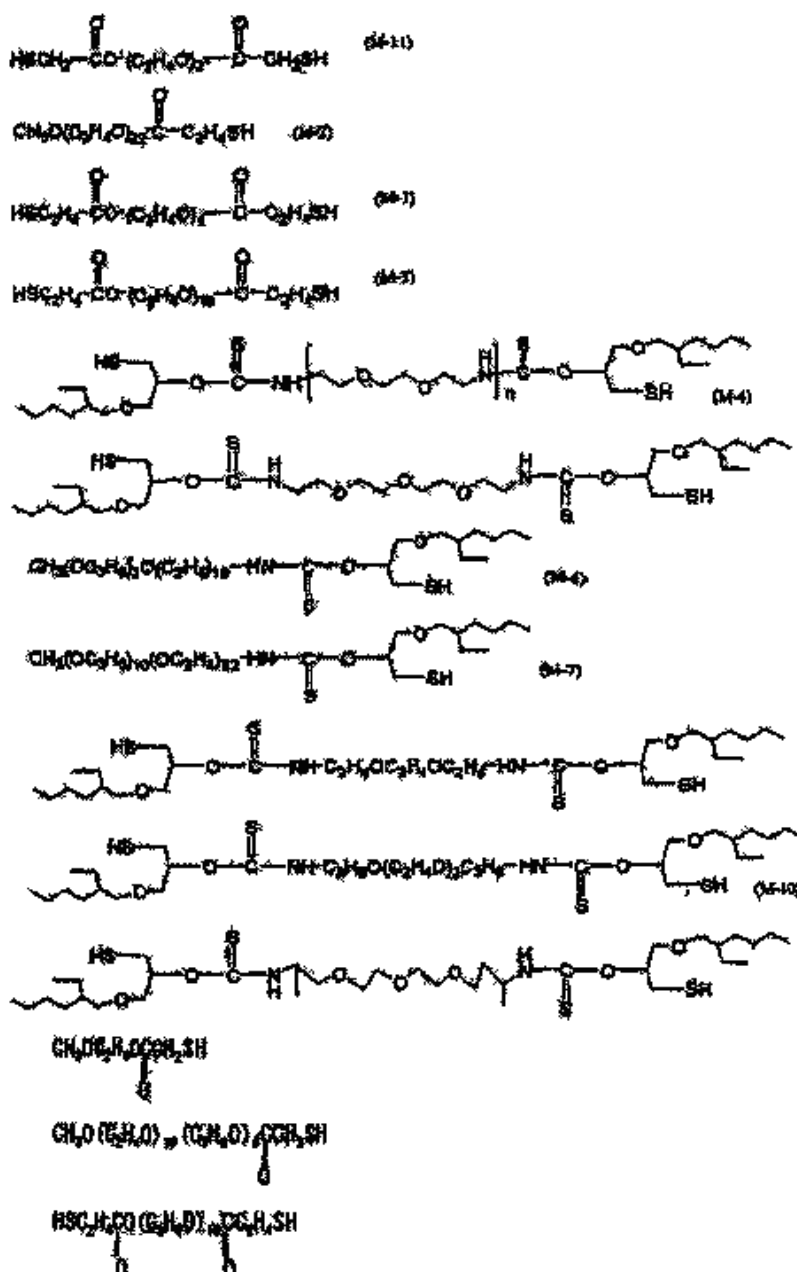
Середня молекулярна маса ( $M_w$ ) співполімеру силілового ефіру, вимірювана хроматографією з проникним гелем (GPC), повинна бути не більше 200000, переважно 5000-100000, з точки зору простоти виробництва фарби проти налипання, яка містить співполімер (B2) силілового ефіру, стійкості при зберіганні та зручності забарвлення одержуваної фарби проти налипання, а також процесу ерозії та опірності розтріскуванню покривальної плівки проти налипання.

Одержання співполімеру (B2) силілового ефіру  
Для одержання співполімеру (B2) силілового (мет)акрилату, 20-80мас.% силілового (мет)акрилату (a1), який представлений формулою (III-a0), 0-40мас.% ненасиченого мономеру (b1), який представлений формулою (IV-a), та 5-80мас.% іншого ненасиченого мономеру (c1), що співполімеризується з мономером (III-a0), і мономером (IV-a) ((a1)+(b1)+(c1)=100мас.%) слід співполімеризувати за допомогою різних процесів, як полімеризація у розчині, полімеризація у масі, полімеризація в емульсії та полімеризація у суспензії в присутності ініціатора полімеризації. При полімеризації може бути використаний агент перенесення ланцюга.

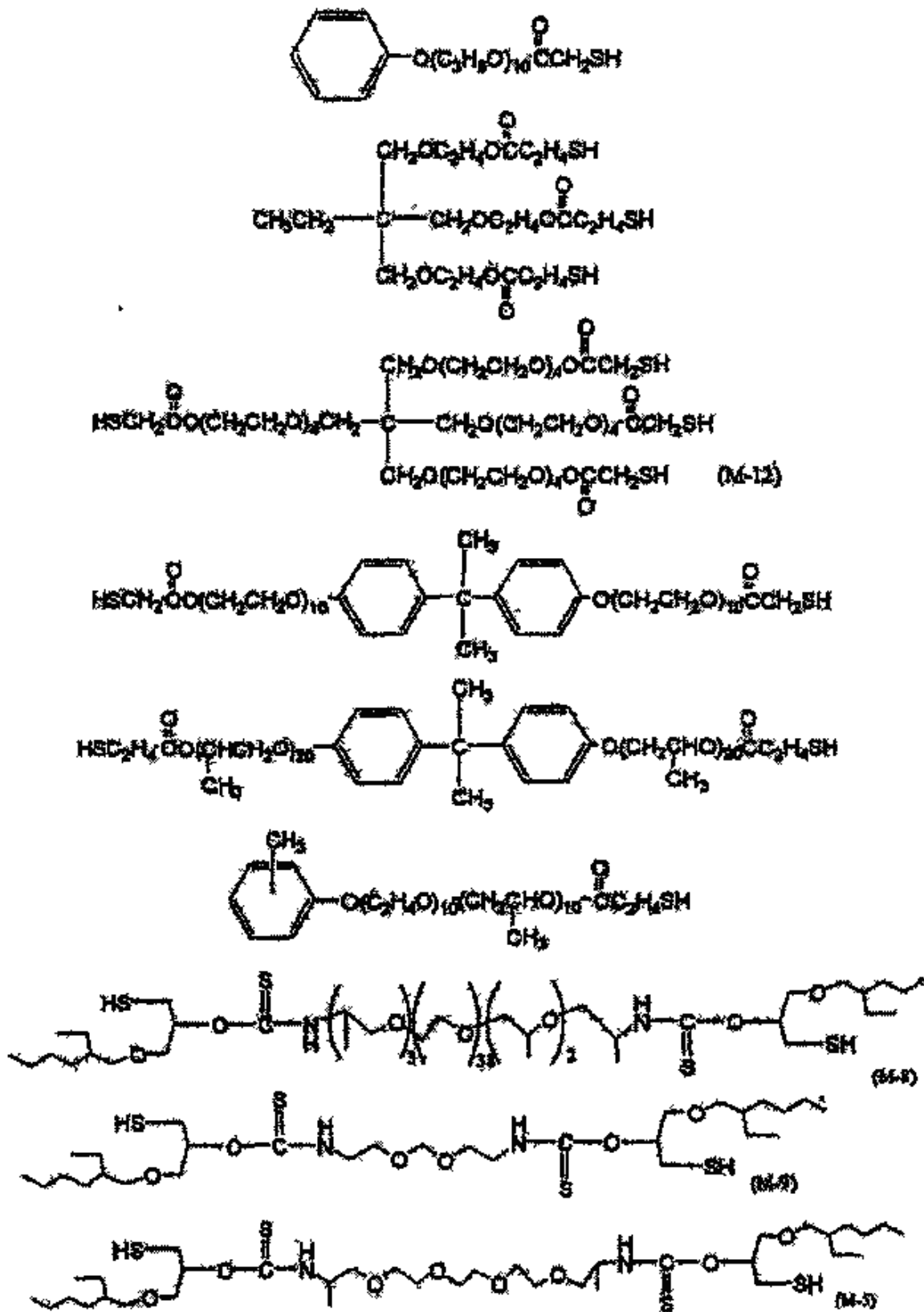
Як ініціатор полімеризації можуть бути широко використані сполуки, відомі під назвою азо-сполуки, пероксиди тощо. Прикладами азо-сполук є 2,2'-азобіеизобутиронітрил, 2,2'-азобіс(2-метилбутиронітрил) і 2,2'-азобіс(2,4-диметилвалеронітрил). Прикладами пероксидів є бензоїлпероксид, треутилпероксіацетат, третбутилпероксіоктоат, кураенгідропероксид, третбутилпероксид, третбутилпероксібензоат, третбутилпероксіізопропілкарбонат, третбутилгідропероксид і солі надсірчаної кислоти (сіль калію, сіль амонію).

Агенти перенесення ланцюга, які знаходять застосування, містять такі меркапто сполуки, які описані [в абзацах [0077]-[0086] японської патентної публікації №206069/2002].

## [Сполука 22]



**[Сполука 23]**



В описаному далі Прикладі (S-8) одержання полімеру (співполімеру) використовували агент

перенесення ланцюга, який представлений наве-

деною вище формулою (M-I) (полі(п=4)етилєнєлїколь-бїс(3-меркаптопроїонат).

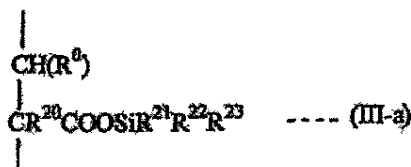
У тому разї, коли вказаний полімер використовують у фарбі проти налипання, зі способі полімеризації у розчині або способів полімеризації у масі перевагу порівняно із вказаними різними способами полімеризації має полімеризація, яку проводять в органічному розчиннику.

Прикладами органічних розчинників, які використовують у полімеризації у розчині, є: ароматичні вуглеводні, як ксилен і толуол; алїфатичні вуглеводні, як гексан і гептан; складні ефіри, як етилацетат і бутилацетат; спирти, як ізопропіловий спирт і бутиловий спирт; ефіри, як діоксан і діетиловий ефір; та кетони, як метилетилкетон, метилізобутилкетон.

Співполімер силілового ефіру (B2-1)

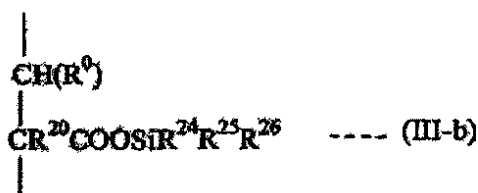
У цьому винаході як співполімер силілового ефіру (B2) використовують також співполімер силїл(мет)акрилату, який містить: композиційний блок (d) силїл(мет)акрилату, представлений формулою (III-a):

[Сполука 24]



де  $R^0$  є атомом водню або -COOH, переважно атомом водню (H),  $R^{20}$  є атомом водню або метиловою групою,  $R^{21}$  і  $R^{22}$  кожний незалежно є нерозгалуженою алкільною групою з 1-10 атомами вуглецю, фенільною групою, яка може бути заміщена, або триметилсилілокси групою, і  $R^{23}$  є алкільною групою з 1-18 атомами вуглецю, яка може мати кільцеву структуру або бути розгалуженою, фенільною групою з 6-10 атомами вуглецю, які можуть бути заміщеними, або триметилсилілокси групою; і композиційний блок (e) силїл(мет)акрилату, який представлений формулою (III-b):

[Сполука 25]



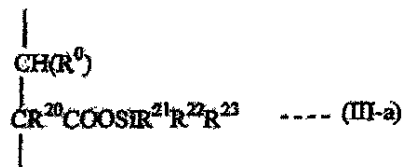
де  $R^0$  є атомом водню або -COOH, переважно атомом водню (H),  $R^{20}$  є атомом водню або метиловою групою,  $R^{24}$  і  $R^{25}$  кожний незалежно є розгалуженою алкільною або циклоалкільною групою з 3-10 атомами вуглецю, і  $R^{26}$  є нерозгалуженою алкільною групою з 1-10 атомами вуглецю, фенільною групою, яка може бути заміщеною, або триметилсилілокси групою, і  $R^{23}$  є алкільною групою з 1-18 атомами вуглецю, розгалуженою алкільною або циклоалкільною групою з 3-10 атомами вуглецю, фенільною групою з 6-10 атомами вуглецю, які можуть бути заміщеними, або триметилсилілокси групою.

Композиційні блоки (d), (e) та (f) для складу співполімеру (B2-1) силїл(мет)акрилату описані далі по порядку.

Композиційний блок (d) силїл(мет)акрилату

Композиційний блок (d) силїл(мет)акрилату представлений такою формулою (III-a).

[Сполука 26]



У формулі (III-a)  $R^0$  є атомом водню або -COOH, переважно атомом водню (H),  $R^{20}$  є атомом водню або метиловою групою,  $R^{21}$  і  $R^{22}$  кожний незалежно є нерозгалуженою алкільною групою з 1-10 атомами вуглецю, переважно з 1-8 атомами вуглецю, і більш переважно з 1-6 атомами вуглецю, фенільною групою, яка може бути заміщеною, або триметилсилілокси групою. Прикладами нерозгалужених алкільних груп є метил, етил, n-пропіл, n-бутил, n-пентил, n-гексил, n-гептил, n-октил, n-ноніл і n-децил.

Прикладами замісників, які можуть замінити атом водню у фенільній групі, є алкіл, арил і галоген.

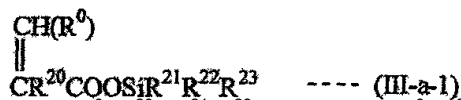
$R^{23}$  є алкільною групою з 1-18 атомами вуглецю, переважно з 1-12 атомами вуглецю, і більш переважно з 1-9 атомами вуглецю, яка може мати кільцеву структуру або бути розгалуженою, фенільною групою з 6-10 атомами вуглецю, переважно з 6-8 атомами вуглецю, або триметилсилілокси групою ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiO-).

Прикладами таких алкільних груп є наведені вище нерозгалужені алкільні групи; розгалужені алкільні групи, як ізопропіл, ізобутил, сек-бутил, трет-бутил і неопентил; та алїкїпїчні алкїльні групи, які мають алїкїкїпїчну структуру (циклогексанове кільце, норборненове кільце, як циклогексил та етилїдененорборнїл).

$R^{21}$ ,  $R^{22}$  і  $R^{23}$  можуть бути однаковими або різними і кожний переважно є метилом, етилом, n-пропілом, n-бутилом, n-гексилом, триметилсилілокси, особливо переважно є метилом, n-пропілом, n-бутилом або n-гексилом з наведених вище груп.

Силїл(мет)акрилат (d1), з якого можна одержати композиційний блок (d), представлений формулою (III-a-1):

[Сполука 27]



де  $R^0$ ,  $R^{20}$  і  $R^{21}$ - $R^{23}$  такі самі, як  $R^0$ ,  $R^{20}$  і  $R^{21}$ - $R^{23}$  у формулі (III-a), що представляє композиційний блок (d).

Прикладами силїл(мет)акрилатів (III-a-1) є:

Алїфатичні силїл(мет)акрилати, де  $R^{21}$ ,  $R^{22}$  і  $R^{23}$  є однаковими, такі як триметилсилїл(мет)акрилат, трїетїлсилїл(мет)акрилат, три-n-пропілсилїл(мет)акрилат, три-n-бутилсилїл(мет)акрилат, три-n-пентїлсилїл(мет)акрилат, три-n-гексилсилїл(мет)акрилат,

октилсиліл(мет)акрилат, три-п-ноніл-силіл(мет)акрилат і три-п-децилсиліл(мет)акрилат;

Ароматичні або основані на силоксани силіл(мет)акрилати, у яких  $R^{21}$ ,  $R^{22}$  і  $R^{23}$  є однаковими або такими, як трифенілсиліл(мет)акрилат і трис(триметилсилілокси)силіл(мет)акрилат; та

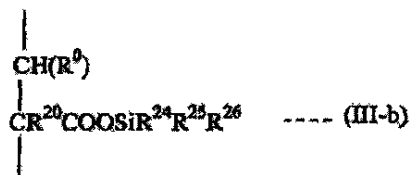
Аліфатичні силіл(мет)акрилати, де  $R^{21}$ ,  $R^{22}$  і  $R^{23}$  є частково або повністю різними, такі як диметил-п-пропілсиліл(мет)акрилат, ізопропілдиметилсиліл(мет)акрилат, ди-п-бутил-ізобутилсиліл(мет)акрилат, п-гексилдиметилсиліл(мет)акрилат, сек-бутилдиметилсиліл(мет)акрилат, монометил-ди-п-пропілсиліл(мет)акрилат, метилетил-п-пропілсиліл(мет)акрилат, етиліденнорборнілдиметилсиліл(мет)акрилат і триметилсилілоксидиметилсиліл(мет)акрилат ( $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)$ ,  $\text{CH}_2=\text{CHCOOSi}(\text{CH}_3)_2(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)$ ).

У цьому винаході силіл(мет)акрилат (III-a-1) може бути використаний окремо або у комбінації з двома або більше типами.

Композиційний блок (е) силіл(мет)акрилату

Композиційний блок (е) силіл(мет)акрилату представлений такою формулою (III-b).

[Сполука 28]



У формулі (III-b)  $\text{R}^0$  є атомом водню або -COOH, переважно атомом водню (H),  $\text{R}^{20}$  є атомом водню або метиловою групою,  $\text{R}^{24}$  і  $\text{R}^{25}$  кожний незалежно є розгалуженою алкільною групою з 3-10 атомами вуглецю, переважно з 3-8 атомами вуглецю, або циклоалкільною групою з 3-10 атомами вуглецю, переважно з 3-9 атомами вуглецю.

Прикладами розгалужених алкільних груп є ізопропіл, ізобутил, сек-бутил, трет-бутил і неопентил, подібно до таких самих речовин у формулі (III-a).

Прикладами циклоалкільних груп є циклогексил та етиліденнорборніл.

$\text{R}^{26}$  є нерозгалуженою алкільною групою з 1-10 атомами вуглецю, переважно з 1-8 атомами вуглецю, і більш переважно з 1-6 атомами вуглецю, розгалуженою алкільною або циклоалкільною групою з 3-10 атомами вуглецю, переважно з 3-9 атомами вуглецю, фенільною групою з 6-10 атомами вуглецю, переважно з 6-8 атомами вуглецю, які можуть бути заміщені, або триметилсилілокси групою.

Прикладами нерозгалужених алкільних груп, розгалужених алкільних або циклоалкільних груп і фенільних груп є ті самі групи, які були наведені вище.

$\text{R}^{24}$ ,  $\text{R}^{25}$  і  $\text{R}^{26}$  можуть бути однаковими або різними, і коли вони є однаковими, кожний переважно є ізопропілом, сек-бутилом або ізобутилом, особливо переважно з представлених вище груп ізопропілом або сек-бутилом.

Коли  $\text{R}^{24}$ ,  $\text{R}^{25}$  і  $\text{R}^{26}$  є частково або повністю відмінними один від одного,  $\text{R}^{24}$  і  $\text{R}^{25}$  можуть бути однаковими або різними, переважно є ізопропілом, ізобутилом, сек-бутилом або трет-бутилом, і  $\text{R}^{26}$  переважно є метилом, етилом, пропілом, п-бутилом, ізобутилом або триметилсилілокси.

Силіл(мет)акрилат (e1), з якого можна одержати композиційний блок (е), представлений такою формулою (III-b-1):

[Сполука 29]



де  $\text{R}^0$ ,  $\text{R}^{20}$ ,  $\text{R}^{24}$ ,  $\text{R}^{25}$  і  $\text{R}^{26}$  є такими самими, як  $\text{R}^0$ ,  $\text{R}^{20}$ ,  $\text{R}^{24}$ ,  $\text{R}^{25}$  і  $\text{R}^{26}$  у формулі (III-b), що представляє композиційний блок (е).

Прикладами силіл(мет)акрилатів (III-b-1) є:

силіл(мет)акрилати, в яких  $\text{R}^{24}$ ,  $\text{R}^{25}$  і  $\text{R}^{26}$  є однаковими і представлені такими сполуками, як тріізопропілсиліл(мет)акрилат, тріізобутилсиліл(мет)акрилат і три-сек-бутилсиліл(мет)акрилат; та силіл(мет)акрилати, в яких  $\text{R}^{24}$ ,  $\text{R}^{25}$  і  $\text{R}^{26}$  є частково або повністю відмінними один від одного, і представлені такими сполуками, як діізопропілциклогексилсиліл(мет)акрилат, діізопропілфенілсиліл(мет)акрилат, діізопропілтриметилсилохісиліл(мет)акрилат, ди-сек-бутилметилсиліл(мет)акрилат, ди-сек-бутилметилсиліл(мет)акрилат, ди-сек-бутилтриметилсилілоксисиліл(мет)акрилат та ізопропіл-сек-бутилметилсиліл(мет)акрилат.

У цьому винаході силіл(мет)акрилат (III-b-1) може бути використаний окремо або у комбінації з двома або більше типами.

Беручи до уваги простоту синтезу співполімеру силіл(мет)акрилату і властивість формування плівки, стійкість при зберіганні та простоту регулювання властивості самоочищення композицій для фарби проти налипання, яка містить співполімер силіл(мет)акрилату, вважається переважним використовувати комбінацію з однієї або більше сполук, вибраних з триметилсиліл(мет)акрилату, тріетилсиліл(мет)акрилату, три-п-пропілсиліл(мет)акрилату, три-п-бутилсиліл(мет)акрилату, п-гексилдиметилсиліл(мет)акрилату, п-октилдиметилсиліл(мет)акрилату, ізопропілдиметилсиліл(мет)акрилату, етиліденнорборнілдиметилсиліл(мет)акрилату, триметилсилілохідиметилсиліл(мет)акрилату, біс(триметилсилілохі)метилсиліл(мет)акрилату і трис(триметилсилілохі)силіл(мет)акрилату серед силіл(мет)акрилатів (III-b-1) та одну або більше сполук, вибраних з тріізопропілсиліл(мет)акрилату, тріізобутилсиліл(мет)акрилату, три-сек-бутилсиліл(мет)акрилату, ди-сек-бутилсиліл(мет)акрилату, діізопропілтриметилсилілоксисиліл(мет)акрилату та ди-сек-бутилтриметилсилілоксисиліл(мет)акрилату серед силіл(мет)акрилатів (III-b-1).

Більш переважно використовувати комбінацію три-п-бутилсиліл(мет)акрилату серед силіл(мет)акрилатів (III-b-1) і тріізопропілси-

ліл(мет)акрилату серед силіл(мет)акрилатів (III-b-1).

Композиційний блок (f) ненасиченого мономеру

Композиційний блок (f) ненасиченого мономеру є основою співполімеру силіл(мет)акрилату цього винаходу разом із композиційними блоками (d) та композиційним блоком (e), але відрізняється від композиційних блоків (d) і (e).

Ненасичений мономер (f1), з якого може бути виділений композиційний блок (f) ненасиченого мономеру, є, наприклад, таким, що містить полярну групу, (мет)акрилатом (b), який представлений формулою (IV-a), або ненасиченим мономером (c-1), з якого може бути виділений композиційний блок (c) ненасиченого мономеру.

Прикладами таких мономерів є:

гідрофобні ефіри (метил)акрилової кислоти, такі як метил(мет)акрилат, етил(мет)акрилат, n-, ізо-, -трет-бутил(мет)акрилат, 2-етилгексил(мет)акрилат і циклогексил(мет)акрилат;

гідрофільні ефіри (метил)акрилової кислоти, такі як 2-гідроксietил(мет)акрилат, 2-гідроксипропіл(мет)акрилат, 2-гідроксибутил(мет)акрилат, 4-гідроксибутил(мет)акрилат, 2-метоксietил(мет)акрилат, алкоксиполіетиленгліколь моно(мет)акрилат та алкоксиполіпропіленгліколь моно(мет)акрилат;

стироли, такі як стирол, вінілтолуол і D-метилстирол;

вінілові ефіри, такі як вінілацетат, вінілбензоат, вінілпропіонат і вінілбутират; та

складні ефіри органічних карбоксильних кислот, таких як ефіри ітаконової кислоти та ефіри малеїнової кислоти.

З цих сполук складні ефіри (мет)акрилової кислоти, стироли та складні ефіри органічних карбоксильних кислот є кращими, тому що одержують покривальні плівки, які мають потрібну міцність.

При використанні гідрофільних ефірів (мет)акрилової кислоти ерозія покривальної плівки може зростати, і з цією метою використовують також сомомери, які мають гідрофільність, такі як похідні акриламідів.

Ненасичені мономер (f1) використовують окремо або в комбінації двох або більше типів.

У цьому винаході бажано, щоб у співполімері силіл(мет)акрилату композиційні блоки (d) силіл(мет)акрилату містились у кількості 0,5-50мас.%, переважно 0,5-25мас.%, композиційні блоки (e) силіл(мет)акрилату у кількості 10-70мас.%, переважно 30-65мас.%, і композиційні блоки (f) окремо від композиційних блоків (d) і (e) містяться у кількості 20-70мас.%, переважно 30-60мас.% ((d)+(e)+(f)=100мас.%) з точки зору запобігання появи тріщин на покривальній плівці та її відшарування, міцності та протидії ерозії.

Бажано, щоб середня молекулярна маса (Mw) співполімеру (B2-1) силіл(мет)акрилату, яку вимірюють за допомогою хроматографії з проникним гелем (GPC), була не більше 200000, переважно 3000-100000, більш переважно 5000-100000, особливо переважно 5000-80000 з точки зору простоти приготування фарби проти налипання, яка міс-

ить співполімер силіл(мет)акрилату, стійкості у зберіганні та здатності до нанесення одержуваної фарби проти налипання, а також швидкості ерозії та супротиву розтріскуванню покривальної плівки проти налипання.

Одержання співполімеру (B2-1) силіл(мет)акрилату

Для одержання співполімеру (B2-1) силіл(мет)акрилату 0,5-50мас.% силіл(мет)акрилату (d1), представленого формулою (III-a-1), 10-70мас.% силіл(мет)акрилату (e1), представленого формулою (III-b-1) і 20-70мас.% ненасиченого мономеру (f1), що співполімеризується з мономерами (d1) і (e1) ((d1)+(e1)+(f1)=100мас.%) повинні зазнавати статистичної співполімеризації за допомогою різних процесів, таких як полімеризація у розчині, полімеризація у масі, полімеризація в емульсії та полімеризація у суспензії у присутності ініціатора радикальної полімеризації. При полімеризації може бути використаний згаданий вище агент перенесення ланцюга.

Як ініціатор полімеризації можуть бути широко використані сполуки, відомі під назвою азо-сполуки, пероксиди та ін. Прикладами азо-сполук є 2,2'-азобісизобутиронітрил, 2,2'-азобіс(2-метилбутиронітрил) та 2,2'-азобіс(2,4-диметилвалеронітрил). Прикладами пероксидів є бензоїлпероксид, третбутилпероксіяцетат, третбутилпероксіоктоат, кумолгідропероксид, тертбутилпероксид, третбутилпероксіябензоат, третбутилпероксіізопропілкарбонат, третбутилгідропероксид і солі надсірчаної кислоти (сіль калію, сіль амонію).

У тому разі, коли вказаний полімер використовують у фарбі проти налипання, зі способів полімеризації у розчині або способів полімеризації у масі перевагу порівняно із вказаними різними способами полімеризації має полімеризація, яку проводять в органічному розчиннику.

Прикладами органічних розчинників, які використовують у полімеризації в розчині, є:

ароматичні вуглеводні, як ксилен і толуол; аліфатичні вуглеводні, як гексан і гептан;

складні ефіри, як етилацетат і бутилацетат;

спирти, як ізопропіловий спирт і бутиловий спирт;

прості ефіри, як діоксан і діетиловий ефір; і

кетони, як метилетилкетон, метилізобутилкетон. Ці розчинники використовують окремо або у комбінації з двома або більше типами.

У складі фарби проти налипання згідно з винаходом сполучний агент (A) для фарби проти налипання та співполімер (B) для самоочисної фарби проти налипання містяться як істотні компоненти, і бажано, щоб компонент (A) містився у кількості звичайно від 0,01 до 80мас.%, переважно 0,01-50мас.%, і компонент (B) містився звичайно від 1 до 60мас.%, переважно 3-40мас.%.

Коли компоненти (A) і (B) містяться у таких кількостях у фарбі проти налипання або покривальній плівці проти налипання, швидкість гідролізу уміщеного компонента (A) успішно регулюють, і в результаті одержують покривальну плівку проти налипання з відмінними властивостями тривалого зберігання ефекту проти налипання, особливо протистояння налипанню у територіях з підвище-



ним ризиком налипання або на об'єктах у статичному стані.

Крім того, бажано, щоб сполучний агент (А) для фарби проти налипання містився у кількості від 0,01 до 90 частин за масою, переважно від 0,1 до 75 частин за масою, а співполімерний компонент (В) (нелетуча речовина) містилась у решті кількості, тобто звичайно від 10 до 99,9 частин за масою, переважно від 25 до 99,9 частин за масою у загальних 100 частинах за масою компонентів (А) і (В) ((А)+(В)) з точки зору властивості протистояти налипанню покривальної плівки, належної ерозії покривальної та властивостей плівки, пов'язаних з нанесенням покриття.

При використанні сполуки фарби проти налипання, яка містить компоненти (А) і (В), фарба має відмінну стійкість при зберіганні. Крім того, у покривальній плівці проти налипання рідко з'являються тріщини, її швидкість гідролізу успішно регулюється і вона має відмінні властивості проти налипання, особливо у середовищах, які високою мірою сприяють налипанню, і зберігає ці властивості впродовж тривалого часу.

Склад фарби проти налипання згідно з цим винаходом може додатково містити різні добавки.

Можна сказати, що композиція фарби проти налипання згідно з цим винаходом, яка містить сполучний агент (А) для фарби проти налипання і співполімер (В) для фарби проти налипання самоочисного типу як істотні компоненти, на додаток до компонентів (А) і (В) може містити різні добавки, наприклад, агент проти налипання (С) (особливо (С1) - мідь і/або сполуку міді, (С2) - органічний агент проти налипання), оксид цинку (білий цинк) (D), дегідруючий агент (Е), агент проти короблення та осідання, компонент (F), що прискорює вимивання, такий як соснова смола, різні пігменти, такі як фарбувальні пігменти та наповнювальні пігменти, різні смоли, такі як акрилова смола та поліалкільвініловий ефір (G) (співполімер, оснований на вініловому ефірі), пластифікатор (H), такий як хлорований парафін, протисліплювальний агент, агент, що запобігає поділу компонентів, вирівнювальний агент і розчинник.

Далі описані ці різні добавки.

Агент (С) проти налипання

Агент (С) проти налипання може бути будь-яким неорганічним агентом проти налипання або органічним агентом проти налипання, і можуть бути широко використані відомі агенти проти налипання. Згідно з цим винаходом переважно використовують (С1)- мідь і/або сполуку міді або (С2) - органічний агент проти налипання.

Мідь і/або сполука (С1) міді (за винятком органічної сполуки міді, як піритіон, яку буде розглянуто далі) можуть міститись у складі фарби проти налипання згідно з цим винаходом, як зазначено нижче.

Як сполука (С1) міді згідно з цим винаходом може бути використана будь-яка сполука міді, і прикладами неорганічних сполук міді є оксид одновалентної міді, тіоціанат міді (тіоціанат одновалентної міді, роданід міді), основний сульфат міді, хлорид міді та оксид міді.

З цих сполук переважно використовують оксид одновалентної міді та тіоціанід міді.

Ці сполуки міді можуть бути використані окремо або у комбінації, замість міді або разом із міддю.

Бажано, щоб загальний вміст міді та/або сполуки (С1) міді звичайно складав 1-70мас.%, переважно 3-65мас.%, у 100мас.% сполуки фарби проти налипання згідно з цим винаходом. Крім того, бажано, щоб на основі 100 частин за масою співполімеру (В) (нелетуча речовина) для самоочисного типу фарби проти налипання, переважно співполімеру (В) (нелетуча речовина), оснований на силіловому ефірі, мідь і/або сполука (С1) міді містилась у загальній кількості звичайно від 3 до 1400 частин за масою, переважно від 10 до 1300 частин за масою.

Коли мідь і/або сполука (С1) міді міститься у вказаній кількості у фарбі проти налипання, формується покривальна плівка проти налипання, яка має відмінні властивості, що дозволяють протистояти налипанню.

У цьому винаході органічний агент (С1) проти налипання може бути використаний спільно із міддю та/або сполукою (С1) міді або замість міді та/або сполуки (С1) міді. Прикладами агентів проти налипання (С2), що використовуються, є металеві піритіони та органічні сполуки міді. Зокрема, переважними є металеві піритіони.

Прикладами металевих піритіонів є металеві піритіони натрію, магнію, кальцію, барію, алюмінію, міді, цинку, заліза та свинцю. З цих металевих піритіонів переважно використовують піритіон міді та піритіон цинку, особливу перевагу має піритіон міді.

Прикладами органічних сполук міді є основний ацетат міді, оксин-мідь, нонілфенолсульфонат міді, біс(етилендіамін)-біс(додецилбензолсульфонат) міді, нафтенат міді, розинат міді та біс(пентахлорофенолат) міді.

У складі фарби проти налипання згідно з винаходом бажано, щоб органічний агент проти налипання містився у кількості звичайно 0,1-50мас.%, переважно 0,5-25мас.%. Крім того, бажано, щоб на основі 100 частин за масою співполімеру (В) (нелетуча речовина) для самоочисного типу фарби проти налипання, переважно співполімеру (В) (нелетуча речовина), основана на силіловому ефірі, органічний агент проти налипання містився у кількості звичайно від 0,3 до 300 частин за масою, переважно від 2 до 200 частин за масою.

Згідно з цим винаходом такі агенти проти налипання (інші агенти проти налипання) можуть бути включені спільно з піритіоновою сполукою або замість піритіонової сполуки. Як два інші агенти проти налипання використовують відомі різні агенти проти налипання, їх прикладами є тетраметиледіурамдисульфід, карбаматні сполуки (наприклад, диметилдитіокарбамат цинку, 2-етиленбісдитіокарбамат магнію), 2,4,5,6-тетрахлоризофталонітрил, N,N-диметилдихлорфенілсечовина, 2-метилтіо-4-трет-бутиламіно-6-циклопропіламіно-с-тріазин, 4,5-дихлор-2-п-октил-4-ізотріазолін-3-он, 3,4,6-

трихлорфенілмалеїмід, піридин- та амін-трифенілборан.

У цьому винаході такі агенти проти налипання можуть бути використані окремо або у комбінації двох або більше типів разом із піритіоновими сполуками (металеві піритіони), такими як піритіон цинку і піритіон міді. Наприклад, піритіон міді та/або піритіон цинку і 4,5-дихлор-2-п-октил-4-ізотіозолін-3-он можуть бути використані у комбінації.

Загальна кількість різних агентів проти налипання, які містяться у складі фарби проти налипання, таких як мідь і/або сполука (C1) міді та органічні агенти (C2) проти налипання, залежить від типів агентів проти налипання і співполімеру, що формує плівку, використаних при приготуванні складу фарби проти налипання, або від типів кораблів (тобто чи призначені вони для океанських маршрутів або прибережних вод, для яких районів морів, для дерев'яних або сталевих кораблів), які піддають покриттю, і не можуть встановлюватись незалежно від цих факторів. Однак істотним є, щоб такі агенти проти налипання містились у загальній кількості звичайно 10-1400 частин за масою, переважно 20-1300 частин за масою, відносно 100 частин за масою співполімеру (B) (нелетуча речовина) для фарби проти налипання самоочисного типу, переважно співполімеру (B) (нелетуча речовина), оснований на силіловому ефірі.

Коли загальна кількість агента проти налипання перебуває у вказаному діапазоні, властивості протидії розтріскуванню та налипанню стають відмінними.

У тому разі, коли піритіон міді та окис одновалентної міді ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) використовують у комбінації як агентів проти налипання у складі фарби проти налипання, бажано, щоб піритіон міді містився у кількості 2-100 частин за масою відносно 100 частин за масою співполімеру (B) (нелетуча речовина) для фарби проти налипання самоочисного типу, переважно співполімеру (B) (нелетуча речовина), оснований на силіловому ефірі, а окис одновалентної міді містився у кількості звичайно близько 10-1300 частин за масою відносно 100 частин за масою співполімеру (B) (нелетуча речовина).

Оксид цинку (білий цинк) (D)

У складі фарби проти налипання згідно з цим винаходом може міститись оксид цинку (білий цинк) (D). При використанні складу фарби проти налипання, який містить оксид цинку, може зростати міцність одержуваної покривальної плівки, а властивість самоочищення покривальної плівки можна ефективно контролювати.

З точки зору контролювання ерозії та твердості покривальної плівки бажано, щоб оксид цинку містився у складі фарби проти налипання у кількості звичайно 0,5-35мас.%, переважно 1-25мас.%. Крім того, бажано, щоб на основі 100 частин за масою співполімеру (B) (нелетуча речовина) для самоочисного типу фарби проти налипання, переважно співполімеру (B) (нелетуча речовина), основаному на силіловому ефірі, оксид цинку містився у складі фарби проти налипання у кількості зви-

чайно від 1,5 до 1200 частин за масою, переважно від 4 до 600 частин за масою.

Неорганічний дегідрувальний агент (E)

До складу фарби проти налипання згідно з винаходом може бути включений дегідрувальний агент неорганічного або органічного типу, переважно дегідрувальний агент неорганічного типу (неорганічний дегідрувальний агент (E)). При додаванні дегідрувального агента до складу фарби проти налипання додатково підвищується стійкість складу при зберіганні.

Прикладами дегідрувальних агентів є безводний гіпс ( $\text{CaSO}_4$ ), адсорбенти синтетичного цеолітного типу (торговельні марки: Молекулярні Сита та ін.), ортоєфіри, як метилортоформат і метилортоацетат, ефіри ортоборної кислоти, силікати та ізоціанати (торговельна марка: Additive TI та ін.). Зокрема, переважно використовують як неорганічні дегідрувальні агенти (D) безводний гіпс і молекулярні сита. Ці неорганічні дегідрувальні агенти (D) можуть бути використані окремо або у комбінації двох або більше типів.

Дегідрувальні агенти, особливо неорганічні дегідрувальні агенти, бажано додавати у загальній кількості звичайно 0,02-100 частин за масою, переважно 0,2-50 частин за масою, у розрахунку на 100 частин за масою співполімеру (B) (нелетуча речовина) для фарби проти налипання самоочисного типу, переважно співполімеру (B) (нелетуча речовина), оснований на силіловому ефірі.

Неорганічні дегідрувальні агенти бажано додавати до складу фарби проти налипання у кількості звичайно 0,01-20мас.%, переважно 0,1-8мас.%. Коли неорганічні дегідрувальні агенти містяться у складі фарби проти налипання у вказаній вище кількості, підвищується стійкість при зберіганні.

Компонент (F) прискорення вимивання

У складі фарби проти налипання згідно з винаходом може міститись компонент (F) прискорення вимивання (компонент (B) не включений до компонента (F) прискорення вимивання), і його прикладами є деревинна смола, похідні смоли, органічні карбоксильні кислоти та солі металів органічних карбоксильних кислот.

Що стосується смоли, можна згадати живичну каніфоль, деревинну смолу, смолу толового масла тощо, і в цьому винаході можна використовувати будь-яку з них. Прикладами похідних смоли є диспропорційована каніфоль, диспропорційована каніфоль з низькою точкою плавлення, малеїнова каніфоль, каніфоль, модифікована альдегідом, поліоксіалкіленовий ефір каніфолі, відновлена каніфоль (каніфольний спирт), солі металів каніфолі (наприклад, сіль міді, сіль цинку і сіль магнію) та каніфольамід. Ці смоли та похідні каніфолі можуть бути використані окремо або у комбінації двох або більше типів.

Прикладами органічних карбоксильних кислот є аліфатичні кислоти з 5-30 атомами вуглецю, синтетичні аліфатичні кислоти та нафтенова кислота. Прикладами солей металів органічних карбоксильних кислот є сіль Cu, сіль Zn, сіль Mg і сіль Ca. Як сіль металу карбоксильної кислоти може бути використана надлишкова сіль металів органічної

карбоксильної кислоти або сіль, яка складається з органічної кислоти і металу у рівному еквівалентному відношенні або нижче.

Наведені вище компоненти прискорення вимивання можуть бути використані окремо або у комбінації двох і більше типів.

У разі, коли склад фарби проти налипання містить ці компоненти, що прискорюють вимивання, бажано, щоб ці компоненти містились у загальній кількості 0,1-30мас.%, переважно 0,1-20мас.%, більш переважно 0,5-15мас.% у 100 частинах за масою складу фарби проти налипання. З точки зору протистояння налипанню та опору одержуваної покривальної плівки бажано, щоб кількість компонентів прискорення вимивання була у вказаному вище діапазоні.

Крім того, бажано, щоб у розрахунку на 100 частин за масою співполімеру (В) (нелетуча речовина) для фарби проти налипання самоочисного типу, що міститься у складі фарби проти налипання, переважно співполімеру (В) (нелетуча речовина), основаного на силіловому ефірі, компоненти, що прискорюють вимивання, містились у загальній кількості звичайно 0,3-600 частин за масою, переважно 2-300 частин за масою.

Коли компоненти, що прискорюють вимивання, містяться в вказаній вище кількості, одержувана плівка проти налипання має відмінні властивості протистояти налипанню та ерозії.

(Спів)полімер (G), оснований на вініловому ефірі

(Спів)полімер, оснований на вініловому ефірі, містить композиційний блок вінілового ефіру, який робить свій внесок у поліпшення опору розтріскуванню та відлипанню, стабільності швидкості вимивання одержуваної плівки проти налипання, а також діє як компонент, що формує плівку.

Прикладами (спів)полімерів, основаних на вініловому ефірі, є полівінілметиловий ефір, полівінілетиловий ефір, полівінілізопропіловий ефір і полівінілізобутиловий ефір.

Бажано, щоб ці (спів)полімери (G), основані на вініловому ефірі, містились у загальній кількості звичайно 0,1-10 частин за масою, переважно 0,2-5 частин за масою, у 100 частинах за масою складу фарби проти налипання. Крім того, бажано, щоб у розрахунку на 100 частин за масою співполімеру (В) (нелетуча речовина) для фарби проти налипання самоочисного типу, що міститься у складі фарби проти налипання, переважно співполімеру (В) (нелетуча речовина), основаного на силіловому ефірі, (спів)полімери (G), основані на вініловому ефірі, містились у загальній кількості звичайно 0,3-60 частин за масою, переважно 0,6-40 частин за масою.

Коли (спів)полімери, основані на вініловому ефірі, містяться у вказаній вище кількості, одержувана плівка проти налипання має відмінні властивості протистояти розтріскуванню та відлипанню і зберігати стабільність швидкості вимивання.

Замість (спів)полімеру, основаного на вініловому ефірі, або спільно зі (спів)полімером, основаним на вініловому ефірі, можуть бути використані різні полімери, які містять гідрофільні групи. Прикладами полімерів, які містять гідрофільні групи, є

різні співполімери (алкокси)поліалкіденглікольмоно(мет)акрилатів, як співполімер (метокси)поліетиленглікольмоно(мет)акрилат. При використанні такого полімеру стає можливим одержати такі самі результати, як при використанні (спів)полімеру, основаного на вініловому ефірі.

Пластифікатор (H)

Як пластифікатор може бути використаний будь-який пластифікатор, який звичайно застосовують для фарб, такий як ефір ортофосфорної кислоти, хлорований парафін, ефір фталієвої кислоти або ефір адипінової кислоти. Ці пластифікатори можуть бути використані окремо або у комбінації з одним або більше типами.

У тому разі, коли використовують такий пластифікатор, кількість пластифікатора, що додається до складу фарби проти налипання, складає, наприклад, 0,1-10мас.%.

Пластифікатор робить свій внесок у підвищення опору розтріскуванню покривальної плівки (яку також називають у цьому описі "покривальною плівкою проти налипання"), яку одержують зі складу фарби проти налипання. З наведених вище пластифікаторів переважно використовують хлорований парафін або ефір ортофосфорної кислоти, як, наприклад, трикрезилфосфат (TCP).

Хлорований парафін може бути із нерозгалуженим ланцюгом або може мати відгалуження, і він може бути рідким або твердим (порошок) при кімнатній температурі. Можна згадати хлоровані парафіни "Тоуорагах 150" або "Тоуорагах А-70", які випускає компанія Tosoh Corporation. У цьому винаході може бути використані два або більше типів хлорованих парафінів із різним вмістом хлору, числом атомів вуглецю та ін.

У тому разі, коли як пластифікатор (H) використовують хлорований парафін, бажано, щоб він містився у кількості звичайно 0,05-20 частин за масою, переважно 0,1-15 частин за масою, у 100 частинах за масою фарби проти налипання. Крім того, бажано, щоб у розрахунку на 100 частин за масою співполімеру (В) (нелетуча речовина) для фарби проти налипання самоочисного типу, що міститься у складі фарби проти налипання, переважно співполімеру (В) (нелетуча речовина), основаного на силіловому ефірі, хлорований парафін містився у кількості 1-50 частин за масою, переважно 2-40 частин за масою. Коли хлорований парафін міститься у вказаних межах, одержувана покривальна плівка проти налипання має відмінні властивості протистояти розтріскуванню, міцність та опірність пошкодженням (ударам).

У тому разі, коли як пластифікатор (H) використовують ефір ортофосфорної кислоти, бажано, щоб він містився звичайно у кількості 0,05-20мас.%, переважно 0,1-15мас.% у 100мас.% складу фарби проти налипання.

Крім того, бажано, щоб у розрахунку на 100 частин за масою співполімеру (В) (нелетуча речовина) для фарби проти налипання самоочисного типу, який міститься у складі фарби проти налипання, переважно співполімеру (В) (нелетуча речовина), основаного на силіловому ефірі, який містить композиційний блок, одержаний із силіло-

вого ефіру, що полімеризується, ненасиченої карбоксильної кислоти, ефір ортофосфорної кислоти містився у кількості 1-50 частин за масою, переважно 2-40 частин за масою.

Коли ефір ортофосфорної кислоти міститься як пластифікатор (Н) у вказаній вище кількості, покривальна плівка мало підвергається розтріскуванню та відлипанню, а протистояння ерозії покривальної плівки може зростати.

Інші компоненти

Склад фарби проти налипання згідно з винаходом крім розглянутих вище компонентів може містити різні добавки, такі як агенти проти напливів і розшаровування, різні пігменти (наприклад, фарбувальні пігменти та пігменти-наповнювачі), різні смоли, за винятком розглянутого вище (спів)полімеру, основанийого на вініловому ефірі (наприклад, акрилова смола), агент проти спінювання, агент, що запобігає поділу компонентів, вирівнювальний агент і розчинник, які розглянуті далі.

Агент проти напливів/розшаровування

Як агент проти напливів і розшаровування може бути доданий будь-який відомий агент такого роду у довільній кількості.

Прикладами агентів проти напливів і розшаровування є стеарати Al, Ca і Zn, сіль лецитину і сіль алкілсульфонової кислоти, поліетиленовий віск, гідрогенізований віск касторового масла, поліамідний віск, синтетичний порошок оксиду кремнію, віск поліоксіетилену. З них переважно використовують гідрогенізований віск касторового масла, поліамідний віск, синтетичний порошок оксиду кремнію та віск поліоксіетилену. З відомих на ринку агентів проти напливів і розшаровування можна навести агенти під торговими марками "Disperon A-603-20X" або "Disperon 4200-20" фірми Kusumoto Chemicals, Ltd.

Пігмент, розчинник

Прикладами пігментів, які використовують у цьому винаході, є різні відомі органічні або неорганічні пігменти, такі як титановий білий пігмент, червоний оксид заліза, червоний органічний пігмент і тальк.

Можна включати також різні барвники.

Використання пігментів у голковій, пластинчастій або лускатій формі додатково підвищує опірність покривальної плівки розтріскуванню.

Прикладами розчинників, які використовують у цьому винаході, є різні розчинники, які звичайно додають до фарб проти налипання, такі як аліфатичні розчинники (наприклад, ксилол, толуол), розчинники на основі кетонів, розчинники на основі складних ефірів і розчинники на основі простих ефірів.

Крім того, розчинник, який використовують для одержання співполімеру, що полімеризується, основанийого на сполуці металу ненасиченої карбоксильної кислоти, може бути включений до розчинника, який міститься у складі фарби проти налипання згідно з винаходом.

Різні смоли

Прикладами різних смол є акрилові смоли, що є компонентами інших смол, таких як (спів)полімер акрилової кислоти, (спів)полімер ефіру матакри-

лової кислоти та співполімер 2-гідроксіетилакрилату. (Спів)полімери, основанийі на силіловому ефірі, які можуть міститись у складі фарби проти налипання згідно з винаходом, описані, наприклад, у таких джерелах:

[Японська патентна публікація №264170/1992, Японська патентна публікація №264169/1992, Японська патентна публікація №264168/1992, Японська патентна публікація №196869/1990, Національна японська патентна публікація міжнародних патентів №500452/1985,

Японська патентна публікація №215780/1988, Національна японська патентна публікація міжнародних патентів №500452/1985 (Японська патентна публікація №32433/1993) і

Японська патентна публікація №18216/1995].

Одержання складу Фарби проти налипання

Склад фарби проти налипання згідно з винаходом може бути одержаний за допомогою відомого способу. Наприклад, сполучний агент (А) для фарби проти налипання, співполімер (В) для фарби проти налипання самоочисного типу і, за необхідності, агент (С) проти налипання (особливо мідь або сполука міді (С1), органічний агент (С2) проти налипання), оксид цинку (D), дегідрувальний агент (Е) (наприклад, безводний гіпс, Молекулярні Сита), компонент (F), що прискорює вимивання, (спів)полімер (G), основанийий на вініловому ефірі, пластифікатор (H), агент проти напливів і розшаровування, пігмент і розчинник змішують одночасно або у довільному порядку, перемішують і диспергують.

Склад фарби проти налипання є однокомпонентним, має відмінну стійкість при зберіганні та відповідає різним вимогам, що висуваються до фарб проти налипання, таким як гарна адгезія, витривалість і властивість протистояти налипанню.

При покритті поверхонь різних об'єктів (основних матеріалів), таких як підводні і такі, що перебувають на водній поверхні, конструкції, тобто морські конструкції (наприклад, водозабори або дренажні зливи атомних електростанцій), захисні покриття проти дифузійного забруднення у різних морських інженерних пристроях прибережних доріг, підводні тунелі, портові установки, канали та протоки, кораблі, рибальське приладдя (наприклад, троси, рибальські тенети), складом фарби проти налипання одним шаром або декілька разів звичайним способом і при затвердінні складу можна одержати кораблі, морські конструкції тощо, покриті плівкою фарби проти налипання, які мають відмінну стійкість до розтріскування та властивість протистояти налипанню.

Склад фарби проти налипання може бути безпосередньо нанесений на поверхні вказаних кораблів або морських конструкцій або може бути нанесений на поверхні вказаних кораблів або морських конструкцій, попередньо покриті іншим матеріалом, наприклад, антикорозійним агентом або ґрунтувальним шаром. Крім того, поверхні кораблів або морських конструкцій, раніше покриті звичайними фарбами проти налипання або складом фарби проти налипання згідно з винаходом, можна покрити зверху складом фарби проти нали-

пання згідно з винаходом при поновленні покриття. Товщина покривальної плівки проти налипання, що формується на поверхні кораблів або морських конструкцій, не має особливих обмежень, але вона складає приблизно 30-150мкм за один прохід.

Результат, який досягають за допомогою винаходу

Згідно з цим винаходом можна одержувати склад фарби проти налипання, який має високу стійкість при зберіганні та здатність формувати покривальну плівку проти налипання, яка має контрольовану швидкість гідролізу, відмінне протистояння налипанню (активність проти налипання), особливо якість протистояти налипанню у морських територіях, що сприяють сильному налипанню, або у статичному оточенні впродовж тривалого часу, яка рідко розтріскується, має достатню твердість та відмінне співвідношення цих властивостей.

Далі, згідно з цим винаходом запропонована покривальна плівка, яка має вказані вище відмінні властивості, а також запропоновані корабель, підводна конструкція, рибальське приладдя та рибальські тенети, покриті вказаною плівкою.

Крім того, згідно з цим винаходом запропонований спосіб запобігання налипанню із використанням складу фарби проти налипання, при цьому існує дуже мала небезпека забруднення навколишнього середовища.

#### Приклади

Далі цей винахід розкрито із посиланням на подальші приклади, але необхідно вказати на те, що винахід жодною мірою не обмежується цими прикладами.

У подальших прикладах та порівнювальних прикладах термін "частина (частини)" означає "частину (частини) за масою", якщо не вказано іншого застосування терміна.

Вимірювання ІЧ і МС спектрів проводиться у таких умовах.

Умови вимірювання ІЧ спектру

Спектрометр Perkin-Elmer FT-IR Spectrum One

Метод вимірювання: прямий метод із використанням пластин KBr

Умови вимірювання МС спектру

Мас-спектрометр Agilent 5973MSD

Метод вимірювання: EL метод

Одержання циклопентадієну шляхом термічної декомпозиції дициклопентадієну

У реакційну посудину, обладнану мішалкою, дегідратором, холодильником і нагрівальною або охолоджувальною сорочкою, клали 600 частин дициклопентадієну, і дициклопентадієн нагрівали до 160-170°C впродовж 8 годин із перемішуванням, і в результаті одержували 400 частин циклопентадієну.

Приклади одержання сполучних агентів для Фарби проти налипання

Одержання сполучного агента (AD-1) для фарби проти налипання

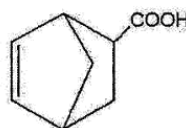
У реакційну посудину, обладнану мішалкою, дегідратором, холодильником і нагрівальною або охолоджувальною сорочкою, клали 720 частин акрилової кислоти (AA), і до них крапельним методом додавали 660 частин циклопентадієну (CPD)

впродовж 2 годин при перемішуванні при 25-35°C. Після крапельного додавання здійснювали перемішування при кімнатній температурі впродовж 2 годин з одержанням у результаті сполучного агента (AD-1) для фарби проти налипання, який мав чистоту 93%, визначену GC (газовою хроматографією).

ІЧ спектр сполучного агента (AD-1) для фарби проти налипання показаний на Фіг.1.

Цей сполучний агент (AD-1) для фарби проти налипання відповідає циклічній карбоксильній кислоті (сполука A-1), яка представлена наведеною раніше формулою (1), і є вказаною вище сумішшю ізомерів.

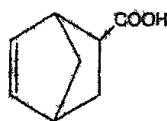
[Сполука 30]



..... Сполука A-1

Одержання сполучного агента (AD-2) для фарби проти налипання У реакційну посудину, обладнану мішалкою, холодильником і нагрівальною або охолоджувальною сорочкою, клали 1380 частин сполучного агента (AD-1) для фарби проти налипання і 2,7 частини активованої глини як кислотного каталізатора.

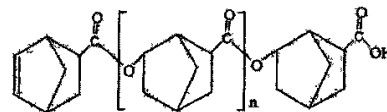
[Сполука 31]



..... (AD-1)

Потім їх нагрівали при 170°C впродовж 40 годин із перемішуванням для одержання коричневого твердого сполучного агента (AD-2) для фарби проти налипання, молекулярна маса якого близько 1600, тобто полієфірмонокарбоксильна кислота, одержана самододаванням за реакцією Michael сполуки (AD-1) у присутності кислотного каталізатора.

[Сполука 32]

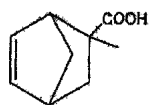


n: число повторюваних блоків ..... (AD-2)

ІЧ спектр сполучного агента (AD-2) для фарби проти налипання показаний на Фіг.2.

Одержання сполучного агента (AD-3) для фарби проти налипання У реакційну посудину, обладнану мішалкою, холодильником і нагрівальною або охолоджувальною сорочкою, клали 860 частин метакрилової кислоти і 792 частини циклопентадієну, і їх нагрівали при 40°C впродовж 24 годин при перемішуванні для одержання сполучного агента (AD-3 (A-2)) для фарби проти налипання, який мав чистоту 80%, визначену GC (газовою хроматографією).

[Сполука 33]



.....Сполука А-2

ІЧ спектр сполучного агента (AD-2) для фарби проти налипання показаний на Фіг.3, а його МС спектр показаний на Фіг.4.

Цей сполучний агент (AD-3) для фарби проти налипання відповідає циклічній карбоксильній кислоті (сполука А-2), яка представлена наведеною раніше формулою (2) і яка є вказаною вище сумішшю ізомерів. У разі цієї суміші одержують такий самий ІЧ спектр, який добре відтворюється.

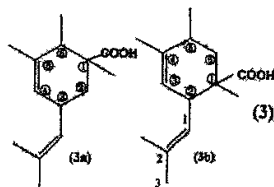
Одержання сполучного агента (AD-4) для фарби проти налипання

У реакційну посудину, обладнану мішалкою, холодильником і нагрівальною або охолоджувальною сорочкою, клали 960 частин алооцимену, 525 частин метакрилової кислоти і 0,5 частини гідроксінонмонометилового ефіру, і їх нагрівали при 40°C впродовж 24 годин при перемішуванні. Після цього матеріали, які не прореагували, видаляли дистилюванням при зниженому тиску для одержання 220 частин коричневого в'язкого рідкого сполучного агента (AD-4) для фарби проти налипання.

ІЧ спектр сполучного агента (AD-4) для фарби проти налипання показаний на Фіг.5.

Цей сполучний агент (AD-4) для фарби проти налипання відповідає циклічній карбоксильній кислоті (сполука А-3), яка представлена наведеною вище формулою (3), (тобто наступній формулі (3)), і являє собою згадану вище суміш ізомерів.

[Сполука 34]



Сполука А-3а (Mw: 222) Сполука А-3b (Mw: 222)

Одержання сполучного агента (AD-5) для фарби проти налипання

У реакційну посудину, обладнану мішалкою, холодильником і нагрівальною або охолоджувальною сорочкою, клали 1016 частин алооцимену, 540 частин метакрилової кислоти, 0,9 частини активованої глини і 1,0 частину гідроксінонмонометилового ефіру, і їх нагрівали при 90°C впродовж 24 годин при перемішуванні для завершення реакції. Після цього потрібний продукт очищували (160-170°C/2мм Hg) вакуумною дистиляцією з одержанням 1055г жовтого прозорого рідкого сполучного агента (AD-5) для фарби проти налипання.

Потім сполучний агент (AD-5) для фарби проти налипання робили твердим кристалізацією при кімнатній температурі. Точку плавлення одержаного таким способом кристалічного сполучного агента (AD-5) вимірювали за допомогою DSC і вона дорівнювала 58°C.

ІЧ спектр сполучного агента (AD-5) для фарби проти налипання показаний на Фіг.6, і його МС спектр показаний на Фіг.7.

Цей сполучний агент (AD-5) для фарби проти налипання відповідає циклічній карбоксильній кислоті (сполука А-3), представлений наведеною вище формулою (3), і являє собою згадану вище суміш ізомерів.

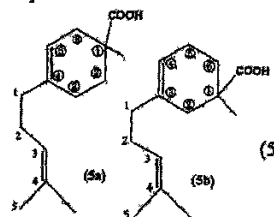
Одержання сполучного агента (AD-6) для фарби проти налипання

У реакційну посудину, обладнану мішалкою, холодильником і нагрівальною або охолоджувальною сорочкою, клали 1030 частин мірцену, 470 частин метакрилової кислоти і 0,5 частини гідроксінонмонометилового ефіру, і їх нагрівали при 90°C впродовж 8 годин при перемішуванні для завершення реакції. Після цього матеріали, що не прореагували, видаляли дистилюванням при зниженому тиску для одержання 890 частин коричневого в'язкого рідкого сполучного агента (AD-6) для фарби проти налипання.

ІЧ спектр сполучного агента (AD-6) для фарби проти налипання показаний на Фіг.8.

Цей сполучний агент (AD-6) для фарби проти налипання відповідає циклічній карбоксильній кислоті (сполука А-5), представлений наведеною вище формулою (5), (тобто наступній формулі (5)), і являє собою згадану вище суміш ізомерів.

[Сполука 35]



Сполука А-5а (Mw: 222) Сполука А-5b (Mw: 222)

Одержання сполучного агента (AD-7) для фарби проти налипання

У реакційну посудину, обладнану мішалкою, холодильником і нагрівальною або охолоджувальною сорочкою, клали 1070 частин мірцену, 506 частин метакрилової кислоти, 0,9 частини активованої глини і 1,0 частину гідроксінонмонометилового ефіру, і їх нагрівали при 90°C впродовж 16 годин при перемішуванні для завершення реакції. Після цього потрібний продукт очищували (180-170°C/2мм Hg) вакуумною дистиляцією з одержанням 861 частини жовтого прозорого рідкого сполучного агента (AD-7) для фарби проти налипання.

ІЧ спектр сполучного агента (AD-7) для фарби проти налипання показаний на Фіг.9, а його МС спектр показаний на Фіг.10.

Цей сполучний агент (AD-7) для фарби проти налипання відповідає циклічній карбоксильній кислоті (сполука А-5), представлений наведеною вище формулою (5), і являє собою вказану вище суміш мономерів.

Одержання сполучного агента (AD-8) для фарби проти налипання

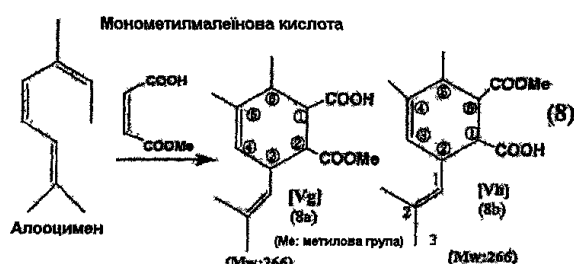
У реакційну посудину, обладнану мішалкою, холодильником і нагрівальною або охолоджувальною сорочкою, клали 953 частини алооцимену, 867 частин монометилмалеїнової кислоти та 1,0 частину гідроксінонмонометилового ефіру, і їх нагрівали при 40°C впродовж 24 годин при перемі-

шуванні для завершення реакції. Після цього матеріали, які не прореагували, видаляли дистиляцією при зниженому тиску для одержання 1450 частин жовтого прозорого рідкого сполучного агента (AD-8) для фарби проти налипання.

ІЧ спектр сполучного агента (AD-8) для фарби проти налипання показаний на Фіг.11, а його МС спектр показаний на Фіг.12.

Цей сполучний агент (AD-8) для фарби проти налипання відповідає циклічній карбоксильній кислоті, представлений наступною формулою (8), і являє собою вказану вище суміш мономерів.

[Сполука 36]



Приклади одержання співполімерів

Одержання співполімеру (S-1)

У реакційну посудину, обладнану мішалкою, холодильником і термометром, крапельним пристроєм, трубою для подачі азоту та нагрівальною або охолоджувальною сорочкою, подавали 100 частин ксилолу, який нагрівали у потоці азоту при температурі 85°C з перемішуванням. При підтриманні вказаної температури подавали краплями за допомогою крапельного пристрою впродовж 2 годин суміш 50 частин тріізопропілсилілакрилату, 50 частин метилметакрилату та 1 частину 2,2'-азобісизобутиронітрилу як ініціатора полімеризації. Після цього перемішування продовжували при тій самій температурі впродовж 4 годин, потім додавали 0,4 частини 2,2'-азобісизобутиронітрилу, і перемішування продовжували при тій самій температурі впродовж 4 годин для одержання безбарвного прозорого розчину співполімеру (S-1).

Нагрітий залишок одержаного співполімеру (S-1) (нагрівання залишку після сушіння впродовж 3 годин у гарячому повітрі при 105°C) складав 51,2мас.%, його в'язкість при 25°C складала 408спс, а середня числова молекулярна маса (Mn), виміряна GPC, 6618, а середня масова молекулярна маса (Mw) 19434.

Умови вимірювання GPC є такими.

Умови вимірювань за допомогою гел'є-проникної хроматографії (GPC)

Прилад: гел'є-проникний хроматограф HLC-8120GPC, виготовлений компанією Tosoh Corporation.

Колона: Super H2000+H4000, виготовлена компанією Tosoh Corporation.

6mm I.D., 15cm

Елюювальний розчин: THF (тетрагідрофуран)

Швидкість потоку: 0.500мл/хв.

Детектор: RI

Температура бані з постійною температурою у колоні: 40°C

Одержання співполімерів (S-2) - (S-8)

Співполімери (S-2) - (S-8) одержували тим самим шляхом, який описаний вище, за винятком того, що мономерні компоненти, які додавали крапельним методом для співполімеризації при одержанні співполімеру (S-1), були змінені, як показано у Таблиці 1.

Потім властивості співполімерів (розчинів) вимірювали таким самим способом, як описано вище.

Результати показані у Таблиці 1.

Одержання співполімеру (S-9)

Одержання мономеру (K-1)

У реакційну посудину, обладнану мішалкою, холодильником, термометром, крапельним пристроєм та нагрівальною або охолоджувальною сорочкою, подавали 85,4 частин монометилового ефіру пропіленгліколю (розчинник) і 40,7 частин оксиду цинку, і їх нагрівали до температури 75°C з перемішуванням. Після цього за допомогою крапельного пристрою додавали краплями суміш 43,1 частин метакрилової кислоти, 36,1 частин акрилової кислоти і 5,0 частин води при тій самій температурі впродовж 3 годин. Потім перемішування продовжували при тій самій температурі впродовж 2 годин, і після цього додавали 36,0 частин монометилового ефіру пропіленгліколю для завершення реакції, таким способом був одержаний розчин мономеру (K-1).

Одержання співполімеру (S-9)

У реакційну посудину, обладнану мішалкою, холодильником і термометром, крапельним пристроєм, трубою для подачі азоту та нагрівальною або охолоджувальною сорочкою, подавали 15,0 частин монометилового ефіру пропіленгліколю, 57,0 частин ксилолу і 4 частини етилакрилату, і їх нагрівали у потоці азоту при температурі 100°C з перемішуванням. При підтриманні вказаної температури подавали краплями за допомогою крапельного пристрою впродовж 6 годин суміш 1,0 частини метилметакрилату, 66,2 частин етилакрилату, 5,4 частин 2-метоксіетилакрилату, 52 частини розчину мономеру (K-1), приготованого як описано вище, 10 частин ксилолу, 1,0 частину а-метилстиролдимеру, 2,5 частини 2,2'-азобісизобутиронітрилу як ініціатора полімеризації і 7,0 частин 2,2'-азобісметилбутиронітрилу як ініціатора полімеризації. Після цього краплями додавали суміш 0,5 частини t-бутилпероктоату і 7,0 частин ксилолу, після чого перемішування тривало при тій самій температурі впродовж 1,5 годин, потім додавали 4,4 частини ксилолу і одержали жовтуватий прозорий розчин співполімеру (S-9).

Нагрітий залишок одержаного розчину співполімеру (S-9) (нагрівання залишку після сушіння впродовж 3 годин у сушильному пристрої у гарячому повітрі з температурою 105°C) складав 45,6мас.%, і його в'язкість за Гарднером при 25°C була Y. (Співполімер був адсорбований у колоні, і було неможливо провести точне вимірювання молекулярної маси співполімеру).

Приклади одержання складів Фарби проти налипання

Приклади 1-24, порівняльні приклади 1-7

Сполучні інгредієнти у їх співвідношеннях, показаних у таблицях 2-4, класи у вібраційний змі-



шувач для фарби, який містив скляні кульки як середовище (середовище для перемішування), піддавали вібрації впродовж 2 годин і потім фільтрували крізь фільтр зі 100 вічками на дюйм з одержанням складів потрібних фарб проти налипання.

Після того, як склади фарб проти налипання зберігали впродовж 2 місяців при звичайній температурі, оцінювали їхню стійкість при зберіганні.

Результати оцінок показані в Таблицях 2-4

Стойкість при зберіганні

Оцінку стійкості при зберіганні проводили таким способом. В'язкість (значення  $K_u$ , вимірюване віскозиметром за Стормером при 25°C) фарби (складу фарби) вимірювали негайно після її одержання і після зберігання впродовж 2 місяців при звичайній температурі. Значення порівнювали, і оцінювали збільшення в'язкості за такими критеріями.

Критерії оцінювання

5: Збільшення в'язкості менше 10.

4: Збільшення в'язкості не менше 10, але менше 20.

3: Збільшення в'язкості не менше 20, але менше 30.

2: Збільшення в'язкості не менше 30.

1: У зв'язку з поганою текучістю вимірювання значення  $K_u$  є неможливим.

Крім того, властивість протистояти налипанню у статичному стані, ерозію зовнішнього вигляду покривальної плівки, сформованої зі складу фарби проти налипання, оцінювали таким чином.

Результати показані у Таблицях 2-4.

Статичний тест протидії налипанню

Сталеву пластину, яку піддали піскоструминній обробці, що має розміри 100мм×300мм×2мм (товщина), покривали ґрунтовкою типу епоксидної смоли, збагаченої цинком, до одержання товщини сухої плівки 20мкм. Наступного дня сталеву пластину покривали складом модифікованої епоксидного типу антикорозійної фарби до одержання товщини сухої плівки 200мкм. Наступного дня сталеву пластину знову покривали складом фарби проти налипання у тесті, показаному у Таблицях 2-4, до одержання товщини сухої плівки 100мкм, одержавши таким чином пластину для випробування.

Випробовану пластину підвішували на глибині близько 1м з випробувального плоту в бухті Нагасакі, і після перебування у воді впродовж 24 місяців вивчали поверхню випробованої пластини, на якій поналипали мікроорганізми (вусоногі рачки, мушлі та ін.).

Критерії оцінювання

5: Немає налипання.

4: Площа налипання менше 5%.

3: Площа налипання не менше 5%, але менше 15%.

2: Площа налипання не менше 15%, але менше 40%.

1: Площа налипання не менше 40%.

Оцінювання ерозії та зовнішнього виду покривальної плівки

(I) Оцінювання ерозії покривальної плівки

Сталеву пластину у формі диску діаметром 300мм і товщиною 3мм, яку піддали піскострумин-

ній обробці, покривали ґрунтовкою типу епоксидної смоли, збагаченої цинком, до одержання товщини сухої плівки 20мкм. Наступного дня сталеву пластину покривали складом модифікованої епоксидного типу антикорозійної фарби до одержання товщини сухої плівки 200мкм з подальшим сушінням поза межами приміщення впродовж 7 днів.

Наступного дня сталеву пластину знову покривали складом фарби проти налипання у тесті, показаному в Таблицях 2-4, до одержання товщини сухої плівки 100мкм, одержавши таким чином пластину для випробування.

Після цього сталевий диск, який піддали піскоструминній обробці, покривали радіально складом фарби проти налипання при тестуванні у радіальному напрямку від центру дискової пластини за допомогою аплікатора, що має зазор у 500мкм, з одержанням у результаті пластини для випробувань. (Цей аплікатор являє собою пристрій для нанесення фарби у вигляді контейнера з ніжками, які мають довжину (величина зазору) 500мкм, а у дна вказаного контейнера є вихід для фарби. При розташуванні контейнера з фарбою на сталеву пластину, що є об'єктом для покриття, та потім пересуванні його по сталевій пластині у заданому напрямку з фарбою, що надходить крізь вихід, одержують забарвлення (покриття), товщина якого відповідає довжині ніжок (зазору)).

Випробовану пластину кріпили до двигуна і безперервно обертали впродовж 2 місяців із круговою швидкістю 15 морських вузлів у бані з постійною температурою, яка містить морську воду при температурі 25°C, а потім вимірювали ерозію (зменшення товщини плівки) поблизу окружності диску.

Потім зовнішній вигляд покривальної плівки у тесті вимірювання зменшення товщини плівки розглядали візуально та оцінювали на підставі таких критеріїв.

Критерії оцінювання

5: На покривальній плівці не спостерігаються будь-які зміни.

4: Дрібні тріщини спостерігаються на частині поверхні покривальної плівки.

3: Дрібні тріщини спостерігаються на усій поверхні покривальної плівки.

2: Помітні тріщини спостерігаються на частині поверхні покривальної плівки.

1: Помітні тріщини спостерігаються на усій поверхні покривальної плівки.

Найменування сполук і компаній, які виробляють або продають інгредієнти, наведені у наступному списку з їх торговельними назвами.

(1) каніфоль WW: каніфоль WW, виготовлена в Китаї

(2) смола толового масла: торгова назва "Hartall R-X" (постачає компанія Harima Chemicals, Inc.)

(3) роданід міді: постачає компанія Nihon Kagaku Sangyo Co., Ltd.

(4) безводний гіпс D-I: постачає компанія Noritake Co., Ltd.,  $\text{IIICaSO}_4$ , білий порошок, середній діаметр часток 15мкм

(5) Disperon 4200-20: смола поліетиленоксиду, постачає компанія Kusumoto Chemicals, Ltd., 20% ксилолова паста

(6) Disperon A630-20X: смола аліфатичного амід, постачає компанія Kusumoto Chemicals, Ltd., 20% ксилолова паста.

### Таблица 1

Тип полімеру	Складові інгредієнти, частини за масою	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	S-6	S-7	S-8
Розчинник	Ксилол	100	100	100	100	100	100	100	100
Введений інгредієнт	Тріізопропілсилілакрилат	50	50	40	50	65	50	50	40
	Три-п-бутилсилілметакрилат						5		
	Метилметакрилат	50	45	55	45	30	45	45	55
	2-метоксіетилакрилат		5						
	Етилакрилат			5	5	5			
	2-гідроксибутилакрилат							5	
	Полі(п=4)етиленгліколь-біс(3-меткапто пропіонат)								5
	22'-азобісизобутиронітрил (почат. стадія)	1	1	1	1	1	1	1	1
	Разом								
	Разом	201	201	201	201	201	201	201	201
Додатковий інгредієнт	2,2'-азобісизобутиронітрил (пізня стадія)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
Властивості продукту	Нагрітий залишок (мас. %)		51,2	50,1	49,5	50,8	50,1	50,7	50,5
	В'язкість (спс/25°C)		408	111	364	343	335	264	297
	Одержане значення GPC	Mn	6618	4449	4998	4596	5113	5223	5167
		Mw	19434	15773	16229	16049	16038	19196	17963
		Mw/Mn	2,9	3,5	3,2	3,5	3,1	3,7	3,5

### Таблиця 2

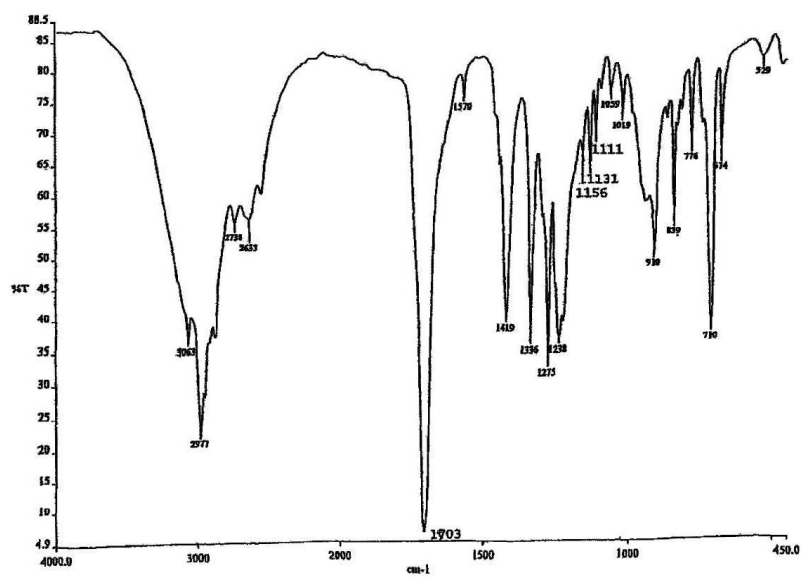
[illegible]



Таблиця 4

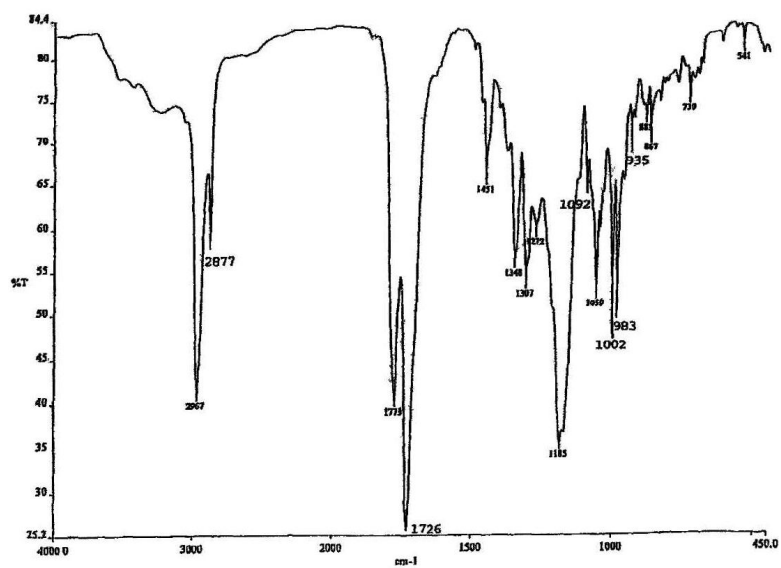
Сполучні інгредієнти (частина, частини) за масою			Приклади				Порівнювальні приклади						
			21	22	23	24	1	2	3	4	5	6	7
Розчин співполімеру	S-1						26						
	S-2							26					
	S-3								26	22	22		
	S-4					22							
	S-5			22	30								
	S-6												
	S-7		18										
	S-8												
	S-9											40	35
Сполучний агент для фарби проти налипання	AD-1												
	AD-2												
	AD-4												
	AD-5			2	6	2							
	AD-6												
	AD-7		4										
WW каніфоль										2			2
Смола толового масла											2		
Агент Проти Налипання	Оксид міді		45	45		50	45	45	45	45	45	40	40
	Сіль міді 2-піридинетіол-1-оксиду					1	3	3	3	3	3		
	4,5-дихлор-2-п-октилізотіазолін-3-один					2						3	3
	2,4,5,6-тетрахлоризофталонитрил												
	2-метилтіо-4-і-бутиламіно-6-циклопропіламіно-s-тіазин		5										
	N-(2,4,6-трихлорофеніл) малеймід			5									
	Піридинтрифенілборан				5								
	Роданід міді				15								
Білий титан (оксид титану)			2	2	2	1	2	2	2	2	2	2	2
Червоний оксид заліза						2	1						
Безводний гіпс D-1			1	1	1	1	1	1	1	1	1		
Білий цинк			6	6	6		6	6	6	6	6	6	6
Тальк						2							
Disperon 4200-20			1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Disperon A-603-20X			4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Ксилон			13, 5	11, 5	25, 5	14, 5	11, 5	11, 5	11, 5	13, 5	13, 5	3,5	6,5
Разом			100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Результати Оцінювання	Стійкість при зберіганні		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	Властивість проти налипання		5	5	5	5	1	1	1	3	2	1	2
	Ерозія		25	18	39	14	4	5	5	7	6	17	20
	Зовнішній вигляд покривальної плівки		5	5	5	5	5	5	5	4	3	5	5

ИЧ спектр AD-1

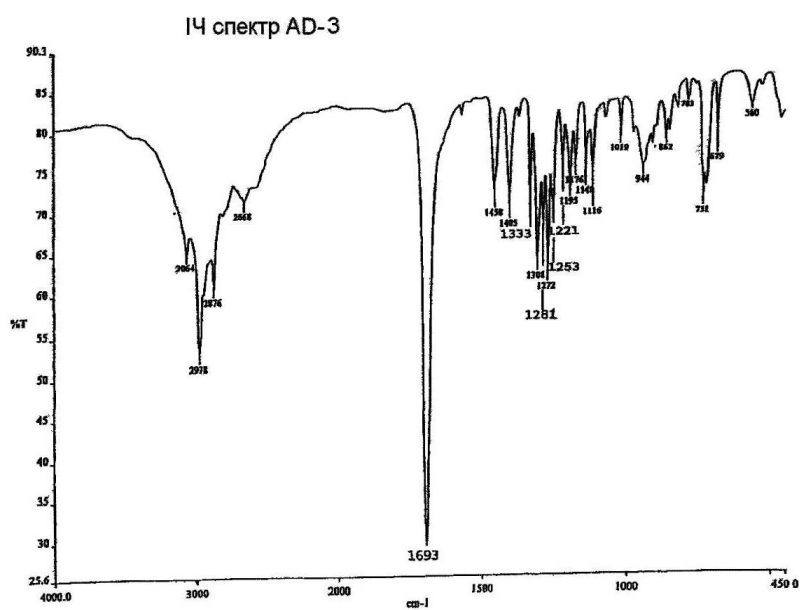


ФИГ. 1

ИЧ спектр AD-2

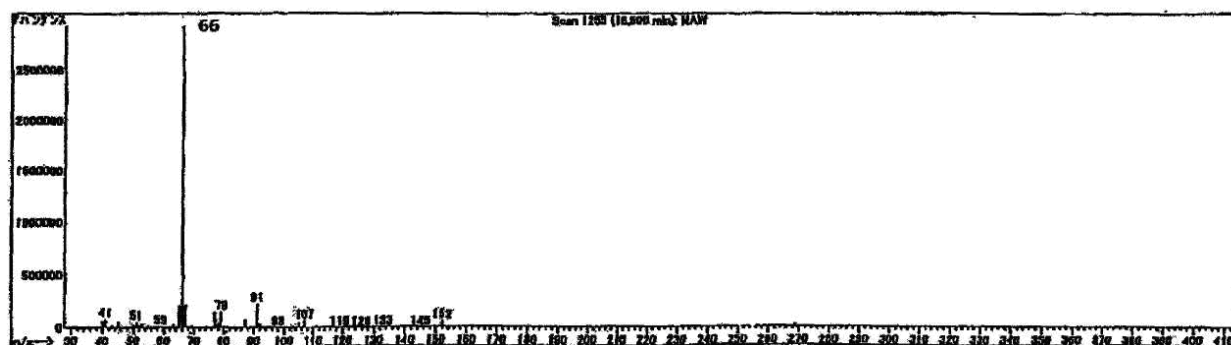


ФИГ. 2



ФИГ. 3

МС спектр AD-3

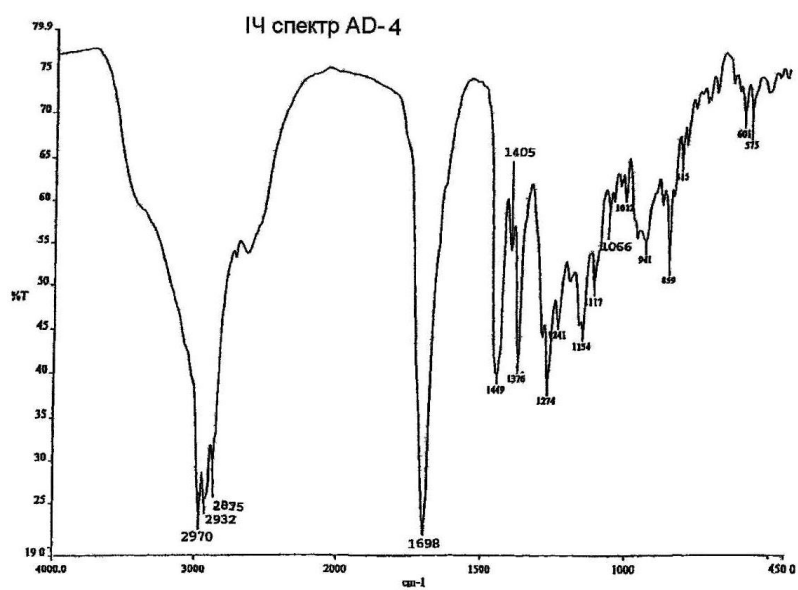


ФИГ. 4

85

86217

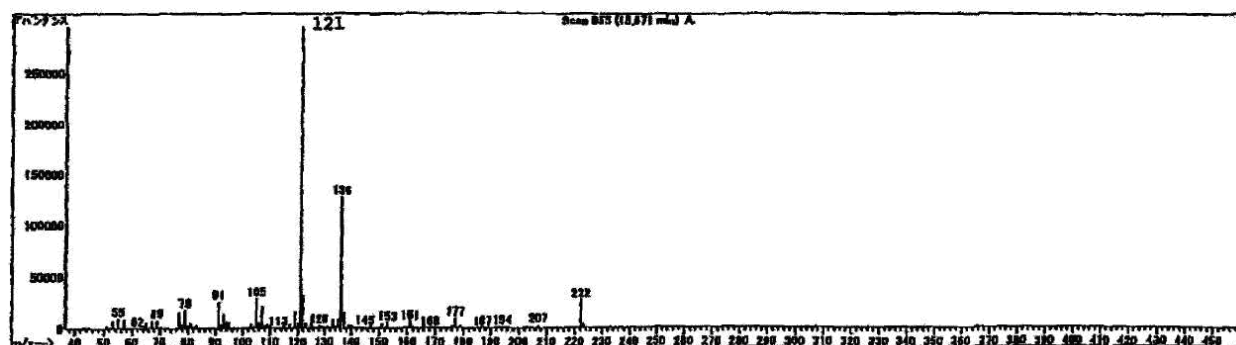
86



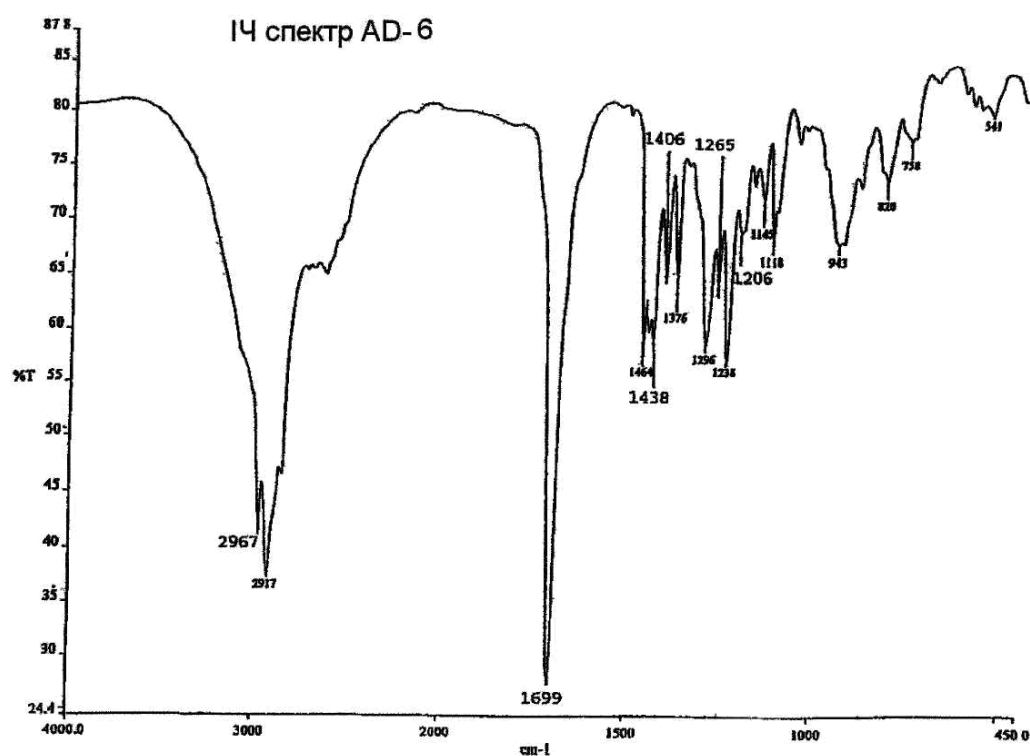
ФІГ. 5



## МС спектр AD-5 (сполука А-3)

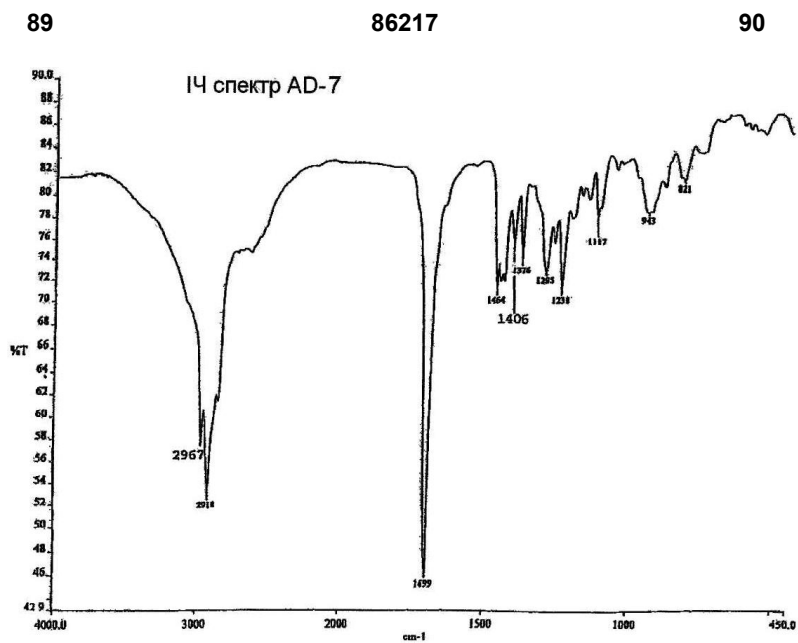


ФИГ. 7



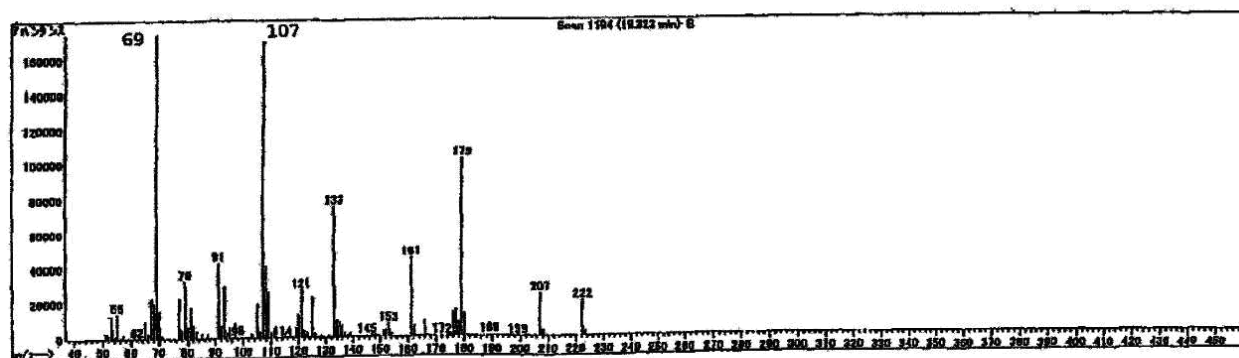
ФИГ. 8



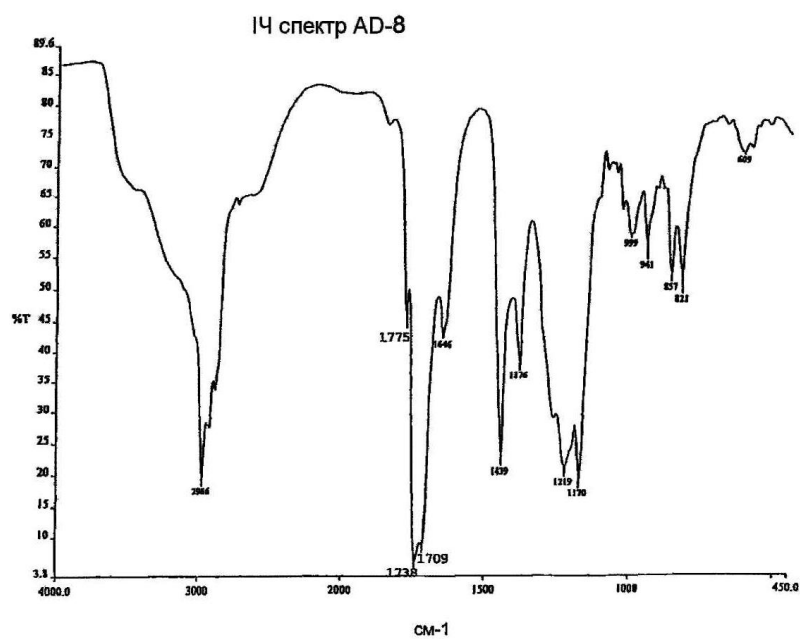


ФИГ. 9

МС спектр AD-7

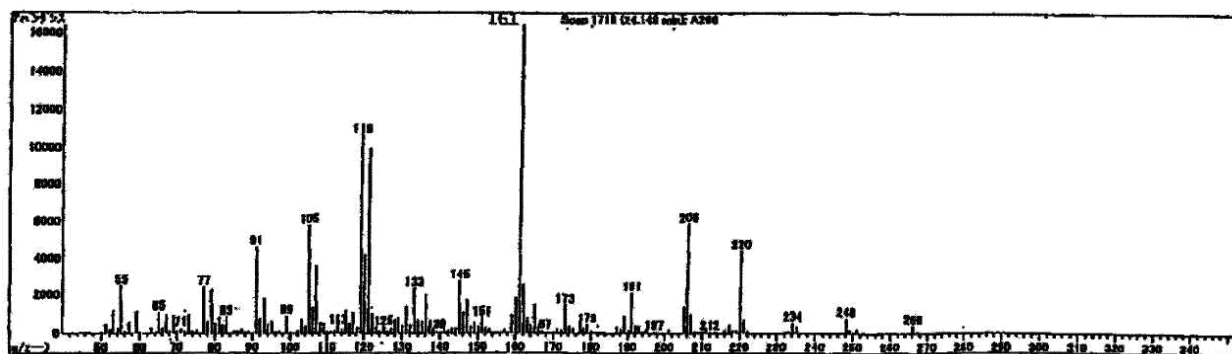


ФИГ. 10



ФІГ. 11

МС спектр AD-8



ФІГ. 12