



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103030733 B

(45) 授权公告日 2014. 12. 10

(21) 申请号 201210552080. 2

(22) 申请日 2012. 12. 06

(73) 专利权人 青岛大学

地址 266071 山东省青岛市崂山区香港东路
7 号

(72) 发明人 张晓东 孙德帅 刘馨 方龙

(51) Int. Cl.

C08F 220/14 (2006. 01)

C08F 220/18 (2006. 01)

C08F 220/38 (2006. 01)

C08F 218/08 (2006. 01)

C09D 133/12 (2006. 01)

C09D 5/16 (2006. 01)

审查员 刘瑶

权利要求书1页 说明书2页

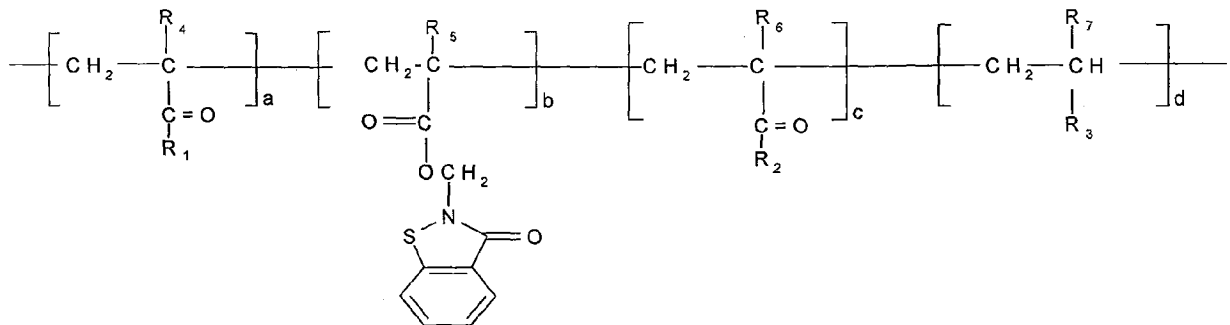
(54) 发明名称

一种侧链含苯并噻唑啉酮的聚丙烯酸酯防污
共聚树脂及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种侧链含苯并噻唑啉酮的聚丙烯酸酯防污共聚树脂及其制备方法。采用N-取代丙烯酰氧基甲基苯并噻唑啉酮功能单体和其它一种或两种或三种含烯基单体,在有机溶剂中发生溶液共聚反应,即可得到澄清透明的侧链含苯并噻唑啉酮的聚丙烯酸酯防污共聚树脂。该杀菌共聚树脂作为防污涂料的成膜剂,具有良好防污性能和自抛光性能,且树脂制备工艺简单易行。

1. 一种侧链含苯并异噻唑啉酮的聚丙烯酸酯防污共聚树脂,其特征就在于其结构用如下通式表示:



式中 R₁, R₂ 为烷氧基,或羟基,或氨基;R₃ 为烷基酰氧基,或苯基,或氰基;R₄, R₅, R₆, R₇ 为氢,或甲基;a 为 0 ~ 12000;b 为 2 ~ 4000;c 为 0 ~ 12000;d 为 0 ~ 5000。

2. 权利要求 1 所述的侧链含有苯并异噻唑啉酮的聚丙烯酸酯防污共聚树脂的制备方法,其特征就在于按下述步骤实施:在适量有机溶剂中加入适量的 N- 取代丙烯酰氧基甲基苯并异噻唑啉酮功能单体和其它一种或两种或三种含烯基单体,再加入适量引发剂,在氮气保护下,升温至 80 ~ 100°C,保温反应 3 ~ 8 小时,即可得到淡黄色澄清透明的侧链含苯并异噻唑啉酮的聚丙烯酸酯防污共聚树脂;上述所述的 N- 取代丙烯酰氧基甲基苯并异噻唑啉酮是 N- 丙烯酰氧基甲基苯并异噻唑啉酮,或 N- 甲基丙烯酰氧基甲基苯并异噻唑啉酮;上述所述的有机溶剂是二氧六环,或二氯乙烷,或 N, N- 二甲基甲酰胺,或甲苯,或二甲苯中的一种,或两种,或三种,或多种混合物;上述所述的引发剂是偶氮二异丁腈,或偶氮二异庚腈,或过氧化二苯甲酰。

一种侧链含苯并噻唑啉酮的聚丙烯酸酯防污共聚树脂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种聚丙烯酸酯防污共聚树脂,特别是涉及一种侧链含苯并噻唑啉酮的聚丙烯酸酯防污共聚树脂及其制备方法。

背景技术

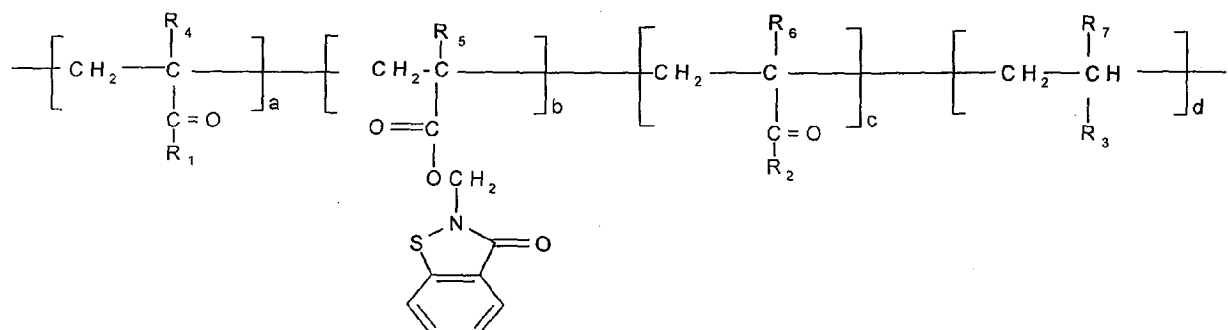
[0002] 海洋污损生物的附着对船舶和海洋设施造成严重危害,给人类带来巨大的经济损失,解决这一问题的最直接的途径是涂刷防污涂料。异噻唑啉酮类杀菌剂杀菌活性强,在大约 0.5 ~ 1ppm 的浓度下便可广泛地抑制各类微生物的生长,且能快速生物降解,对环境安全,因此广泛地应用于工业循环冷却水、纺织、涂料、农林环保等领域。20 世纪 90 年代,美国 Rohrnhaas 公司成功开发出 4,5-二氯-2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮 (Seanine 911),并作为高效防污剂以添加方式应用于美国海军舰艇用防污涂料。由于 Seanine 911 是以小分子添加到涂料当中,因此按照费克扩散定律,涂装初期,涂层中的防污剂释放速度过快,当船舶航行一段时间后,涂层的防污效果就会下降,防污涂层很难像含锡自抛光防污涂料一样达到防污剂的均匀控制释放,从而导致防污期限相对较短。本发明提供一种侧链含苯并噻唑啉酮的聚丙烯酸酯防污共聚树脂及其制备方法,这种具有杀菌功能的聚丙烯酸酯防污共聚树脂分子量较大,因此在应用过程中不易扩散流失,同时又可以通过酯基的水解而均匀地释放杀菌剂,从而使杀菌剂得到高效利用,可以克服上述防污涂料的不足。

发明内容

[0003] 本发明提供一种侧链含苯并噻唑啉酮的聚丙烯酸酯防污共聚树脂及其制备方法,防污共聚树脂的制备工艺简单易行,防污涂料具有良好防污性能和自抛光性能。

[0004] 一种侧链含苯并噻唑啉酮的聚丙烯酸酯防污共聚树脂,其特征在于其结构用如下通式表示:

[0005]



[0006] 式中 R_1, R_2 为烷氧基,或羟基,或氨基; R_3 为烷基酰氧基,或苯基,或氰基; R_4, R_5, R_6, R_7 为氢,或甲基; a 为 0 ~ 12000; b 为 2 ~ 4000; c 为 0 ~ 12000; d 为 0 ~ 5000。

[0007] 一种侧链含苯并噻唑啉酮的聚丙烯酸酯防污共聚树脂的制备方法,其特征在于

按下述步骤实施：在适量有机溶剂中加入适量的 N-取代丙烯酰氧基甲基苯并异噻唑啉酮功能单体和其它一种或两种或三种含烯基单体，再加入适量引发剂，在氮气保护下，升温至 80 ~ 100℃，保温反应 3 ~ 8 小时，即可得到淡黄色澄清透明的侧链含苯并异噻唑啉酮的聚丙烯酸酯防污共聚树脂；上述所述的 N-取代丙烯酰氧基甲基苯并异噻唑啉酮是 N-丙烯酰氧基甲基苯并异噻唑啉酮，或 N-甲基丙烯酰氧基甲基苯并异噻唑啉酮；上述所述的有机溶剂是二氧六环，或二氯乙烷，或 N, N-二甲基甲酰胺，或甲苯，或二甲苯中的一种，或两种，或三种，或多种混合物；上述所述的引发剂是偶氮二异丁腈，或偶氮二异庚腈，或过氧化二苯甲酰。将该树脂作为防污涂料的基础树脂配置防污涂料，防污涂料具有良好的成膜性能和物理机械性能，具有优异的自抛光性能和防污性能。

[0008] 下面通过实例予以进一步说明。

[0009] 实施例 1

[0010] 在装有回流冷凝器和温度计的 500ml 四口烧瓶中加入 150g N, N-二甲基甲酰胺，加入 15g N-丙烯酰氧基甲基苯并异噻唑啉酮、65g 甲基丙烯酸甲酯，20g 丙烯酸丁酯，1g 偶氮二异丁腈，边通氮气边搅拌升温至 80℃，在 82±2℃ 保温反应 5 小时，降温，即得淡黄色澄清透明的侧链含苯并异噻唑啉酮聚丙烯酸酯防污共聚树脂 1。

[0011] 实施例 2

[0012] 在装有回流冷凝器和温度计的 500ml 四口烧瓶中加入 150g N, N-二甲基甲酰胺，加入 15g N-甲基丙烯酰氧基甲基苯并异噻唑啉酮、61g 甲基丙烯酸甲酯，24g 丙烯酸丁酯，1 克偶氮二异丁腈，边通氮气边搅拌升温至 80℃，在 82±2℃ 保温反应 5 小时，降温，即得淡黄色澄清透明的侧链含苯并异噻唑啉酮聚丙烯酸酯防污共聚树脂 2。

[0013] 实施例 3

[0014] 在装有回流冷凝器和温度计的 500ml 四口烧瓶中加入 150g N, N-二甲基甲酰胺，加入 15g N-甲基丙烯酰氧基甲基苯并异噻唑啉酮、55g 甲基丙烯酸甲酯，20g 丙烯酸丁酯，10g 醋酸乙烯，1.5g 偶氮二异丁腈，边通氮气边搅拌升温至 80℃，在 82±2℃ 保温反应 5 小时，降温，即得淡黄色澄清透明的侧链含苯并异噻唑啉酮聚丙烯酸酯防污共聚树脂 3。

[0015] 实施例 4

[0016] 将 120g 侧链含苯并异噻唑啉酮聚丙烯酸酯防污共聚树脂、10g 氧化铁红、10g 钛白粉，20g 滑石粉、50g 甲苯、10g 邻苯二甲酸二辛脂，放入篮式分散研磨机中，以 2000r/min 的转速研磨，使涂料的颗粒粒径小于 20 μm，即可得侧链含苯并异噻唑啉酮聚丙烯酸酯防污共聚树脂涂料。将聚丙烯酸酯树脂商品涂料和侧链含苯并异噻唑啉酮聚丙烯酸酯防污共聚树脂涂料分别涂刷在 250×150×1.5mm 的低碳钢板上，参考 GB5370-2007《防污漆样板浅海浸泡试验方法》的要求固定后置于青岛麦岛海域水下 1m 处，然后分别于 1 个月，3 个月和 6 个月对其进行观察，结果表明涂有聚丙烯酸酯树脂商品涂料的样板在海水中浸泡 1 个月，3 个月和 6 个月后，污损物附着面积率分别达到 20%，42% 和 95%；而涂有侧链含苯并异噻唑啉酮聚丙烯酸酯防污共聚树脂 1 涂料（防污共聚树脂 3 涂料）的样板在对应时间内污损物附着面积率分别为 0(0)，3% (2.6%) 和 12% (8.9%)，说明防污树脂具有很好的防污效果。

[0017] 当然，上述说明并非是对本发明的限制，本发明也并不限于上述举例，本技术领域的普通技术人员，在本发明的实质范围内，做出的变化、添加或替换，都应属于本发明的保护范围。