



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104761667 B

(45)授权公告日 2017.01.04

(21)申请号 201510084390.X

C08F 8/42(2006.01)

(22)申请日 2015.02.16

C08F 8/34(2006.01)

C09D 5/16(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104761667 A

(56)对比文件

CN 103897092 A, 2014.07.02,

WO 20130/88188 A1, 2013.06.20,

CN 103030733 A, 2013.04.10,

审查员 周勇

(43)申请公布日 2015.07.08

(73)专利权人 中国船舶重工集团公司第七二五研究所

地址 471023 河南省洛阳市洛龙区滨河南路169号

(72)发明人 谢志鹏 马红圳 王晶晶 任润桃

(74)专利代理机构 洛阳市凯旋专利事务所

41112

代理人 符继超

(51)Int. Cl.

C08F 20/06(2006.01)

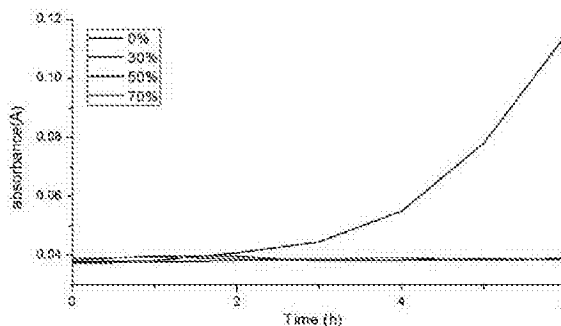
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

一种由改性苯并异噻唑啉酮接枝制备丙烯酸锌树脂的方法

(57)摘要

一种由改性苯并异噻唑啉酮接枝制备丙烯酸锌树脂的方法,该方法包括改性苯并异噻唑啉酮衍生物的制备、丙烯酸锌树脂的制备,在改性苯并异噻唑啉酮衍生物的制备过程中使用到苯并异噻唑啉酮、二元酸酐、溶剂、去离子水,在丙烯酸锌树脂的制备过程中使用到含锌物质、丙烯酸树脂,通过该方法可以获得含有改性苯并异噻唑啉酮的丙烯酸锌树脂,该丙烯酸锌树脂具有类似三丁基锡侧链的防污结构,通过海洋细菌生长抑制试验表明,该丙烯酸锌树脂不仅具有抑菌功能,而且能够抑制海洋生物的附着和生长,除具有水解抛光功能外,还可延缓防污剂的释放,有效延长涂层的防污寿命。



1. 一种由改性苯并异噻唑啉酮接枝制备丙烯酸锌树脂的方法,该方法包括改性苯并异噻唑啉酮衍生物的制备、丙烯酸锌树脂的制备,在改性苯并异噻唑啉酮衍生物的制备过程中使用到苯并异噻唑啉酮、二元酸酐、溶剂、去离子水,在丙烯酸锌树脂的制备过程中使用到含锌物质、丙烯酸树脂,其特征是:

I 改性苯并异噻唑啉酮衍生物的制备:

按摩尔比取苯并异噻唑啉酮:二元酸酐=1:{1~1.2}并放于250mL的三口烧瓶中,加入200mL的溶剂并在低温下搅拌分散10~15min,之后对三口烧瓶升温至60~90℃并搅拌0.5~1h使三口烧瓶内的反应物得到充分溶解,再之后对三口烧瓶缓慢升温至90~130℃并反应5~9h得到淡黄色物体或是深棕色物体,将所述淡黄色物体或是深棕色物体通过研磨机研磨至粉末态,再用微量去离子水去除未反应的二元酸酐即可制备出改性苯并异噻唑啉酮衍生物;

II 丙烯酸锌树脂的制备:

先在一烧瓶内加入含锌物质,然后向一烧瓶内加入溶剂,溶剂以完全溶解含锌物质为准;将改性苯并异噻唑啉酮衍生物加入盛有丙烯酸质量浓度在15~35%的丙烯酸树脂的另一烧瓶中,此时改性苯并异噻唑啉酮衍生物与丙烯酸树脂按摩尔比的加入比例是:丙烯酸树脂:改性苯并异噻唑啉酮衍生物=1:{0.7~1},含锌物质的加入重量={改性苯并异噻唑啉酮衍生物+丙烯酸树脂}的总重量,将完全溶解的含锌物质在1~2h内缓慢滴加至另一烧瓶中,滴加完毕后将另一烧瓶升温至80~95℃并继续反应,待另一烧瓶内的反应物逐渐变澄清透明后继续对其升温至100℃以上并进行脱水分馏,脱水分馏反应结束后即可接枝制备出含有改性苯并异噻唑啉酮衍生物的丙烯酸锌树脂;

上述二元酸酐或是戊二酸酐,或是丁二酸酐,或是马来酸酐,或是己二酸酐;

上述溶剂是甲苯、二甲苯、环己烷、苯乙酮、DMF、DMSO中的任一种单一溶剂,或是其任两种的混合溶剂,或是其任三种的混合溶剂;

上述含锌物质是氢氧化锌、氧化锌、氯化锌中的任一种,或是其任两种的混合物。

一种由改性苯并异噻唑啉酮接枝制备丙烯酸锌树脂的方法

技术领域

[0001] 本发明属于材料接枝技术领域,尤其涉及到一种由改性苯并异噻唑啉酮接枝制备丙烯酸锌树脂的方法。

背景技术

[0002] 现有防污涂料所用的树脂多为丙烯酸酯树脂、氯化橡胶、氯醚等,这类材料自身不具有防污效果,仅靠物理添加防污剂来实现抑制海生物污损,如添加氧化亚铜等,导致当前以丙烯酸锌、硅、铜树脂为基料的自抛光防污涂料的实际应用效果远低于有机锡自抛光防污涂料,主要原因是因为这类材料不具有类似有机锡树脂侧链丁基锡的防污结构,降低了防污剂和树脂之间的协同防污作用。

[0003] 针对此问题,研究人员试图将防污剂直接接枝于树脂,赋予树脂具有一定防污功能。日本专利H9-255646报道通过对伯胺(如辛基胺、十二烷基胺等)与乙烯基醛(如4-乙烯基苯甲醛)反应生成Schiff碱,再与丙烯酸酯共聚获得可用于海洋防污涂料的接枝Schiff碱树脂。

[0004] 国内研究人员也相应开展防污功能树脂的研究,如中船七二五所通过丙烯酰氯与草甘膦的仲胺反应得到含有双键的草甘膦衍生物,再与乙二醇脱水得到丙烯酰草甘膦羟乙酯,最后与丙烯酸酯等双键单体共聚获得了侧链接枝草甘膦的丙烯酸树脂。

[0005] 中国专利CN 103113528也报道了将N-取代丙烯酰氧基甲基苯并异噻唑啉酮功能单体与多种含双键单体反应,再与双酚A型环氧树脂接枝得到含苯并异噻唑啉酮结构的丙烯酸接枝环氧树脂。

[0006] 但是利用苯并异噻唑啉酮的改性并接枝到丙烯酸树脂来得到丙烯酸锌树脂的方法还未见到相关报道。

发明内容

[0007] 为解决上述问题,本发明提供一种由改性苯并异噻唑啉酮接枝制备丙烯酸锌树脂的方法,通过该方法可以获得含有改性苯并异噻唑啉酮的丙烯酸锌树脂,该丙烯酸锌树脂具有类似三丁基锡侧链的防污结构,不仅具有抑菌功能,而且能够抑制海洋生物的附着和生长,除具有水解抛光功能外,还可延缓防污剂的释放,有效延长涂层的防污寿命。

[0008] 为实现上述发明目的,本发明采用如下技术方案:

[0009] 一种由改性苯并异噻唑啉酮接枝制备丙烯酸锌树脂的方法,该方法包括改性苯并异噻唑啉酮衍生物的制备、丙烯酸锌树脂的制备,在改性苯并异噻唑啉酮衍生物的制备过程中使用到苯并异噻唑啉酮、二元酸酐、溶剂、去离子水,在丙烯酸锌树脂的制备过程中使用到含锌物质、丙烯酸树脂,本发明的方法如下:

[0010] I改性苯并异噻唑啉酮衍生物的制备:

[0011] 按摩尔比取苯并异噻唑啉酮:二元酸酐=1:{1~1.2}并放于250ml的三口烧瓶中,加入200ml的溶剂并在低温下搅拌分散10~15min,之后对三口烧瓶升温至60~90℃并搅拌

0.5~1h使三口烧瓶内的反应物得到充分溶解,再之后对三口烧瓶缓慢升温至90~130℃并反应5~9h得到淡黄色物体或是深棕色物体,将所述淡黄色物体或是深棕色物体通过研磨机研磨至粉末态,再用微量去离子水去除未反应的二元酸酐即可制备出改性苯并异噻唑啉酮衍生物;

[0012] II 丙烯酸锌树脂的制备:

[0013] 先在一烧瓶内加入含锌物质,然后向一烧瓶内加入溶剂,溶剂以完全溶解含锌物质为准;将改性苯并异噻唑啉酮衍生物加入盛有丙烯酸质量浓度在15~35%的丙烯酸树脂的另一烧瓶中,此时改性苯并异噻唑啉酮衍生物与丙烯酸树脂按摩尔比的加入比例是:丙烯酸树脂:改性苯并异噻唑啉酮衍生物=1:{0.7~1},含锌物质的加入重量={改性苯并异噻唑啉酮衍生物+丙烯酸树脂}的总重量,将完全溶解的含锌物质在1~2h内缓慢滴加至另一烧瓶中,滴加完毕后将另一烧瓶升温至80~95℃并继续反应,待另一烧瓶内的反应物逐渐变澄清透明后继续对其升温至100℃以上并进行脱水分馏,脱水分馏反应结束后即可接枝制备出含有改性苯并异噻唑啉酮衍生物的丙烯酸锌树脂;

[0014] 上述二元酸酐或是戊二酸酐,或是丁二酸酐,或是马来酸酐,或是己二酸酐。

[0015] 上述溶剂是甲苯、二甲苯、环己烷、苯乙酮、DMF、DMSO中的任一种单一溶剂,或是其任两种的混合溶剂,或是其任三种的混合溶剂。

[0016] 上述含锌物质是氢氧化锌、氧化锌、氯化锌、氢氧化钙中的任一种,或是其任两种的混合物。

[0017] 由于采用如上所述技术方案,本发明产生如下积极效果:

[0018] 1、通过本发明可以获得含有改性苯并异噻唑啉酮的丙烯酸锌树脂,该丙烯酸锌树脂具有类似三丁基锡侧链的防污结构,不仅具有抑菌功能,而且能够抑制海洋生物的附着和生长,除具有水解抛光功能外,还可延缓防污剂的释放,有效延长涂层的防污寿命。

[0019] 2、对丙烯酸锌树脂进行海洋细菌生长抑制试验,选择海洋中常见的交替假单胞菌 *Pseudoalteromonas sp* 与霍乱弧菌 *Vibrio sp* 作为抑菌标本,采用吸光度来表征菌液浓度,吸光度越大则菌液浓度越大。

附图说明

[0020] 图1是丙烯酸锌树脂在交替假单胞菌 *Pseudoalteromonas sp* 抑菌实验中前6小时菌液吸光度的变化参考图。

[0021] 图2是丙烯酸锌树脂在交替假单胞菌 *Pseudoalteromonas sp* 抑菌实验中18~24小时菌液吸光度的变化参考图。

[0022] 图3是丙烯酸锌树脂在霍乱弧菌 *Vibrio sp* 抑菌实验中前6小时菌液吸光度的变化参考图。

[0023] 图4是丙烯酸锌树脂在霍乱弧菌 *Vibrio sp* 抑菌实验中18~24小时菌液吸光度的变化参考图。

具体实施方式

[0024] 当溶剂是甲苯、二甲苯、环己烷、苯乙酮、DMF、DMSO中的任两种混合溶剂或是其任三种混合溶剂时,任两种混合溶剂或任三种混合溶剂之间的配比不做要求,但在改性苯并

异噻唑啉酮衍生物的制备中其加入总量是200ml。

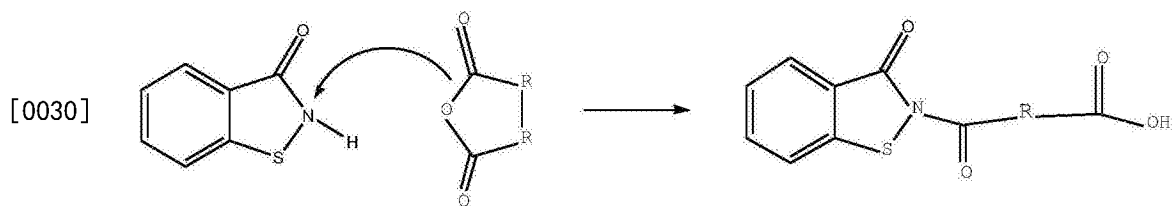
[0025] 实施例1:分别称取苯并异噻唑啉酮30g、戊二酸酐22.8g并放于250ml的三口烧瓶中,此时苯并异噻唑啉酮与戊二酸酐的摩尔比约为1:1,加入DMF和二甲苯的混合溶剂200ml并在低温下搅拌分散10min,之后对三口烧瓶升温至60℃搅拌1h使三口烧瓶内的反应物得到充分溶解,再之后对三口烧瓶缓慢升温至120℃并反应7h得到深棕色物体,将所述深棕色物体通过研磨机研磨至粉末态,再用微量去离子水去除未反应的戊二酸酐即可制备出改性苯并异噻唑啉酮衍生物。

[0026] 实施例2:分别称取苯并异噻唑啉酮30g、马来酸酐20g并放于250ml的三口烧瓶中,此时苯并异噻唑啉酮与马来酸酐的摩尔比约为1:1,加入DMF单一溶剂200ml并在低温下搅拌分散12min,之后对三口烧瓶升温至70℃搅拌0.9h使三口烧瓶内的反应物得到充分溶解,再之后对三口烧瓶缓慢升温至110℃并反应6h得到深棕色物体,将所述深棕色物体通过研磨机研磨至粉末态,再用微量去离子水去除未反应的马来酸酐即可制备出改性苯并异噻唑啉酮衍生物。

[0027] 实施例3:分别称取苯并异噻唑啉酮30g、丁二酸酐20g并放于250ml的三口烧瓶中,此时苯并异噻唑啉酮与丁二酸酐的摩尔比约为1:1,加入二甲苯和DMF的混合溶剂200ml并在低温下搅拌分散14min,之后对三口烧瓶升温至80℃搅拌0.7h使三口烧瓶内的反应物得到充分溶解,再之后对三口烧瓶缓慢升温至100℃并反应7h得到深棕色物体,将所述深棕色物体通过研磨机研磨至粉末态,再用微量去离子水去除未反应的丁二酸酐即可制备出改性苯并异噻唑啉酮衍生物。

[0028] 实施例4:分别称取苯并异噻唑啉酮30g、己二酸酐30.7g并放于250ml的三口烧瓶中,此时苯并异噻唑啉酮与己二酸酐的摩尔比约为1:1.2,加入DMF与二氯甲烷的混合溶剂约200ml并在低温下搅拌分散15min,之后对三口烧瓶升温至90℃搅拌0.5h使三口烧瓶内的反应物得到充分溶解,再之后对三口烧瓶缓慢升温至70℃并搅拌5h得到淡黄色物体,将所述淡黄色物体通过研磨机研磨至粉末态,再用微量去离子水去除未反应的己二酸酐即可制备出改性苯并异噻唑啉酮衍生物。

[0029] 上述四个实施例中改性苯并异噻唑啉酮衍生物的反应结构式参考如下:

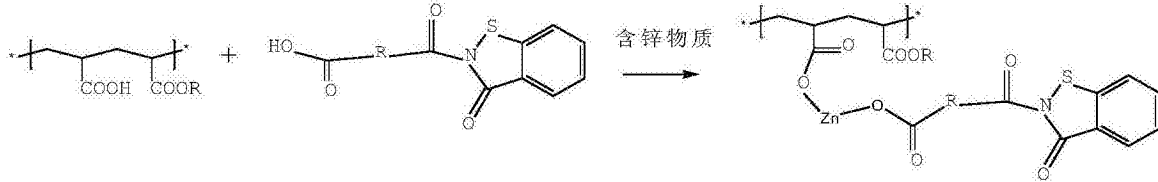


[0031] 当含锌物质是氢氧化锌、氧化锌、氯化锌、氢氧化钙中的任两种时,任两种之间的配比不做要求,但在丙烯酸锌树脂的制备中必须如下:

[0032] 先在一烧瓶内加入含锌物质,然后向一烧瓶内加入溶剂,溶剂以完全溶解含锌物质为准;将改性苯并异噻唑啉酮衍生物加入盛有丙烯酸质量浓度在15~35%的丙烯酸树脂的另一烧瓶中,此时改性苯并异噻唑啉酮衍生物与丙烯酸树脂按摩尔比的加入比例是:丙烯酸树脂:改性苯并异噻唑啉酮衍生物=1:{0.7~1},含锌物质的加入重量={改性苯并异噻唑啉酮衍生物+丙烯酸树脂}的总重量,将完全溶解的含锌物质在1~2h内缓慢滴加至另一烧瓶中,滴加完毕后将另一烧瓶升温至80~95℃并继续反应,待另一烧瓶内的反应物逐

渐变澄清透明后继续对其升温至100℃以上并进行脱水分馏,脱水分馏反应结束后即可接枝制备出含有改性苯并异塞唑啉酮衍生物的丙烯酸锌树脂,上述丙烯酸树脂中丙烯酸的质量浓度决定丙烯酸锌树脂的浓度,含有改性苯并异塞唑啉酮衍生物的丙烯酸锌树脂的反应结构式参考如下:

[0033]



[0034] 上述丙烯酸锌树脂的结构式具有类似三丁基锡侧链的防污结构。

[0035] 对上述丙烯酸锌树脂进行海洋细菌生长抑制试验,选择海洋中常见的交替假单胞菌 *Pseudoalteromonas* sp 与霍乱弧菌 *Vibrio* sp 作为抑菌标本,采用吸光度来表征菌液浓度,吸光度越大则菌液浓度越大。从图1~4可以明显看出:没有接枝改性苯并异塞唑啉酮衍生物的丙烯酸锌树脂其菌液浓度随时间迅速增加,接枝改性苯并异塞唑啉酮衍生物的丙烯酸锌树脂在其不同含量下如30%、50%、70%时的菌液浓度几乎不变。

[0036] 海洋细菌生长抑制试验还表明:交替假单胞菌与霍乱弧菌在涂覆丙烯酸树脂的孔洞中能够迅速繁殖,而在涂覆了改性苯并异塞唑啉酮衍生物的丙烯酸锌树脂的孔洞中难以繁殖,改性苯并异塞唑啉酮衍生物的丙烯酸锌树脂对交替假单胞菌与霍乱弧菌的抑菌效果良好,最大程度抑制了海洋生物的附着和生长。使用改性苯并异塞唑啉酮衍生物的丙烯酸锌树脂做成的防污涂料不仅具有水解抛光功能,还能延缓防污涂料的释放,有效延长涂层的防污寿命。

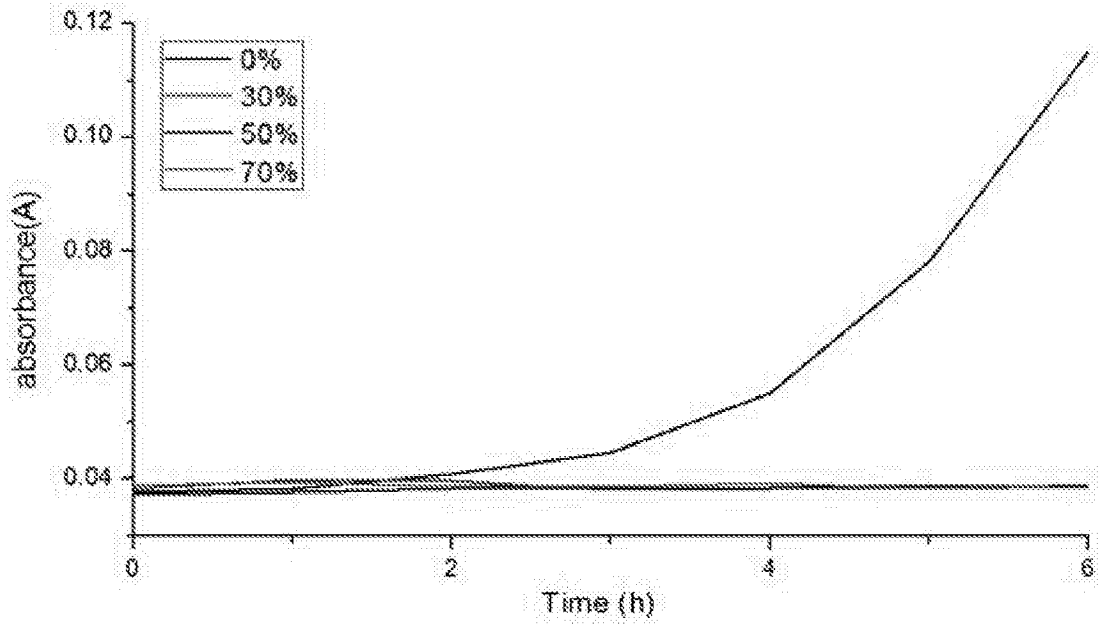


图1

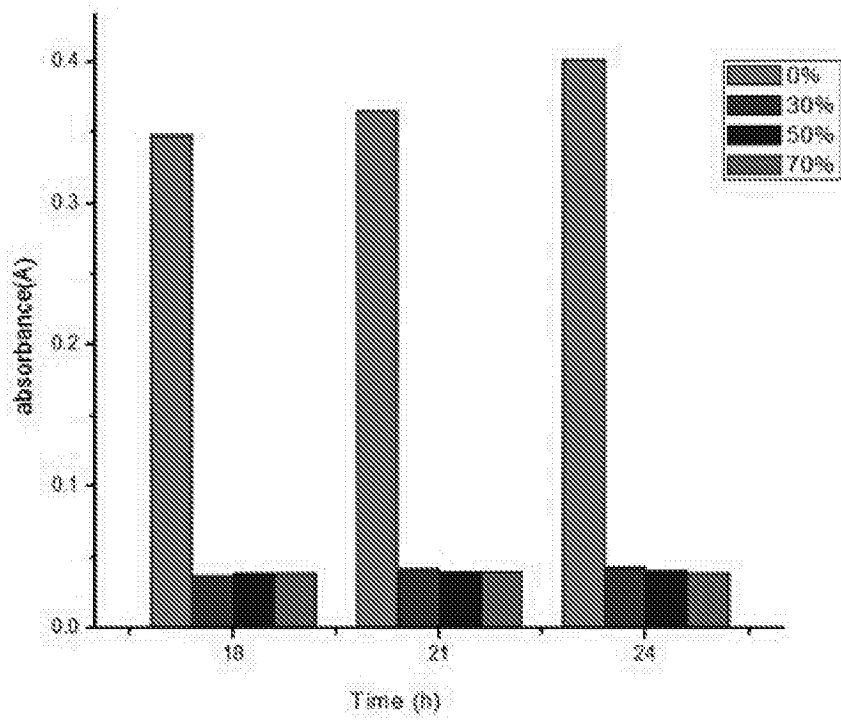


图2

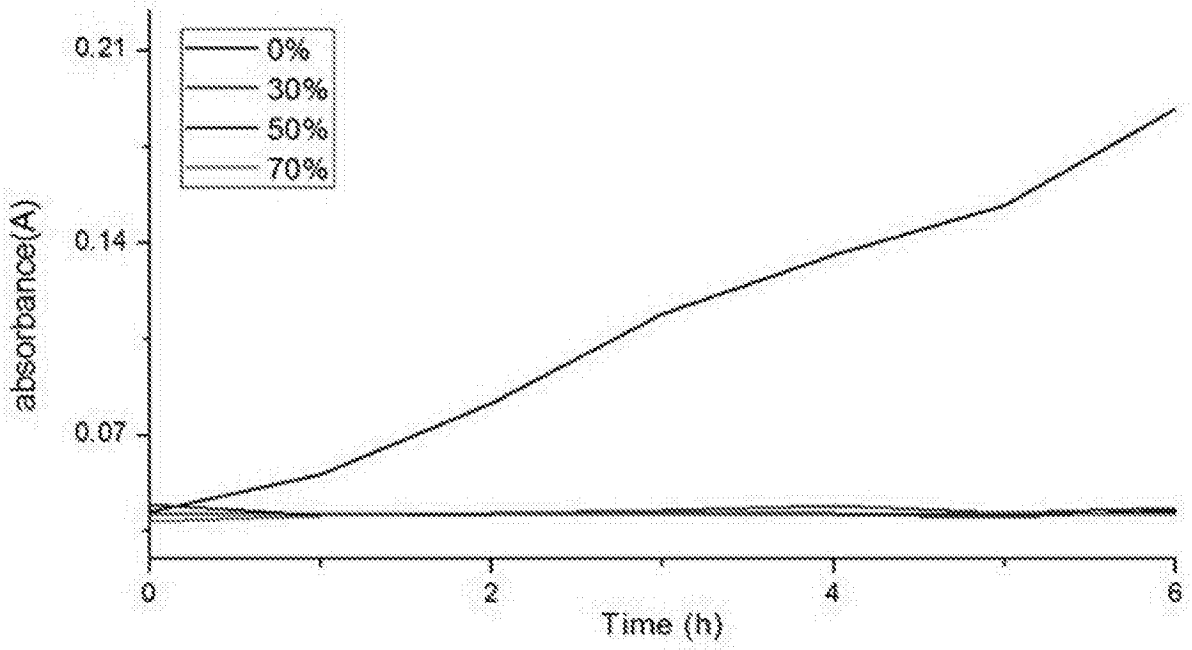


图3

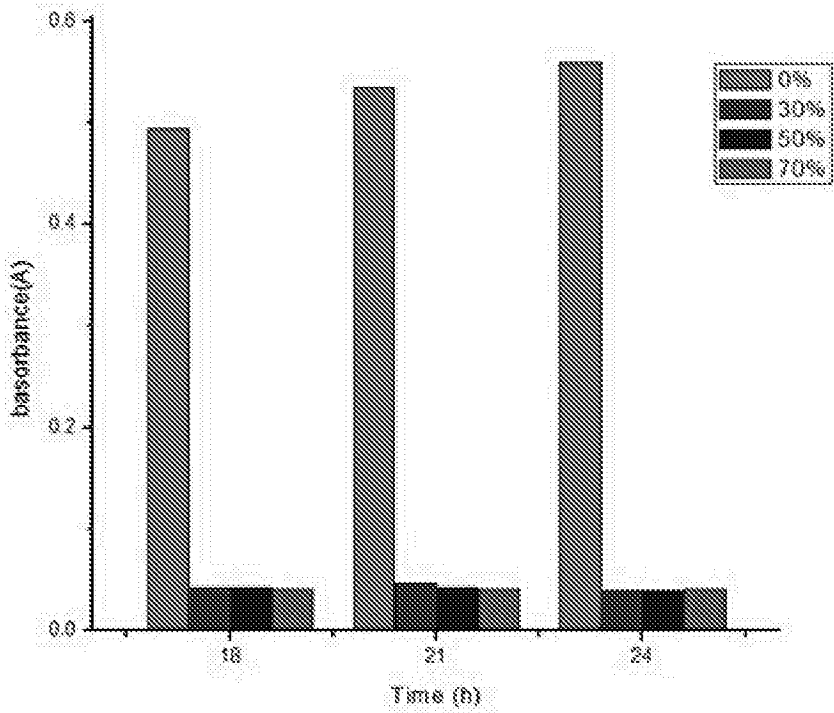


图4