



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103709319 A

(43) 申请公布日 2014. 04. 09

(21) 申请号 201310725536. 5

(22) 申请日 2013. 12. 25

(71) 申请人 浙江海洋学院

地址 316022 浙江省舟山市临城街道长峙岛海大南路 1 号

(72) 发明人 徐焕志 吴常文 孙静亚 高鹏 沈明 桂福坤

(74) 专利代理机构 杭州浙科专利事务所(普通合伙) 33213

代理人 吴秉中

(51) Int. Cl.

C08F 220/18 (2006. 01)

C08F 220/06 (2006. 01)

C08F 8/44 (2006. 01)

C09D 133/08 (2006. 01)

C09D 5/16 (2006. 01)

C09D 7/12 (2006. 01)

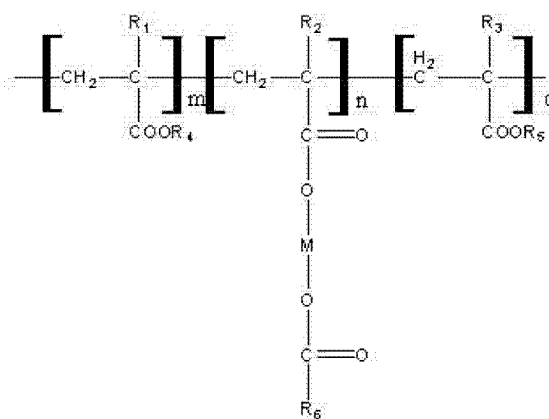
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种含铜或锌的聚丙烯酸金属盐树脂的制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种含铜或锌的聚丙烯酸金属盐树脂的制备方法,其具有氢氧化铜或锌制备步骤、乙酸氯乙酸铜制备步骤、含羧基的聚丙烯酸预聚物制备步骤和终产物制备步骤,该含铜或锌的聚丙烯酸金属盐树脂在海洋防污涂料的应用。本发明的含铜或锌的聚丙烯酸金属盐树脂的优点是制备时不使用碱性反应剂,不易产生凝胶化,用于海洋防污涂料也增加了防污涂料的稳定性。



1. 一种含铜或锌的聚丙烯酸金属盐树脂的制备方法,其特征是包括如下步骤:

①氢氧化铜或锌制备步骤:按摩尔数,将 0.1 份水合硫酸铜或硫酸锌,溶入水中,再加入 0.2 份的氢氧化钠饱和溶液,过滤,用水洗涤滤饼,得新制备的氢氧化铜或氢氧化锌;

②乙酸氯乙酸铜制备步骤:将步骤①新制备的氢氧化铜或氢氧化锌中加入水中,缓缓搅拌下加入 0.1 份乙酸、0.1 份小分子酸,制得乙酸小分子酸铜或乙酸小分子酸锌水溶液;

③含羧基的聚丙烯酸预聚物制备步骤:用丙烯酸、甲基丙烯酸中的一种或几种与丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸(2-乙基己基)酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸(2-乙基己基)酯的一种或几种在有机溶剂中在偶氮二异丁腈存在下发生聚合反应;

④终产物制备步骤:将步骤②乙酸小分子酸铜或乙酸小分子酸锌水溶液、步骤③所得的含羧基的聚丙烯酸预聚物混合,在搅拌下加热升温到 160℃并维持此反应温度搅拌反应 3-8 小时,即得含铜或锌的聚丙烯酸金属盐树脂。

2. 根据权利要求 1 所述的一种含铜或锌的聚丙烯酸金属盐树脂的制备方法,其特征是:步骤①中所述的小分子有机酸是氯乙酸或氰乙酸或己酸或异己酸或庚酸或异庚酸或其组合。

3. 根据权利要求 1 所述的一种含铜或锌的聚丙烯酸金属盐树脂的制备方法,其特征是:步骤③所述的有机溶剂为二甲苯、丁醇、甲苯、乙酸乙酯、乙酸丁酯中的一种或其组合。

4. 根据权利要求 1 所述的一种含铜或锌的聚丙烯酸金属盐树脂在海洋防污涂料的应用,其特征是:由含铜或锌的聚丙烯酸金属盐树脂溶液、增塑剂、填充剂和防污剂所组成,它们的重量百分数范围分别为 25~60、1~20、1~30 和 5~40。

5. 根据权利要求 4 所述的一种含铜或锌的聚丙烯酸金属盐树脂在海洋防污涂料的应用,其特征是:所述的含铜或锌的聚丙烯酸金属盐树脂溶液为重量百分浓度范围 30~60%的含铜或锌的聚丙烯酸金属盐树脂有机溶剂溶液;所述的有机溶剂为乙酸乙酯、乙酸丁酯、二甲苯、甲苯、丁醇、环己酮、丁酮或甲基异丁基酮的一种或几种;所述的增塑剂为凡士林、氯化石蜡、邻苯二甲酸二丁酯或邻苯二甲酸二辛酯;所述的填充料为氧化铁红、滑石粉、二氧化钛、立德粉、气相二氧化硅固体颗粒或氧化锌的一种或几种;所述的防污剂为氧化亚铜、二硫化四甲基秋兰姆、吡啶硫酮盐(铜盐或锌盐)、吡啶三苯基硼、Irgarol 1051、Seanine-211 或敌草隆中的一种或几种。

一种含铜或锌的聚丙烯酸金属盐树脂的制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种聚丙烯酸金属盐树脂的制备方法和应用,尤其涉及一种含铜或锌的聚丙烯酸金属盐树脂的制备方法和应用。

背景技术

[0002] 金属树脂具有广泛的应用,用于防污涂料的聚丙烯酸金属盐树脂就是其中的一种。美国专利 US7435771 报道了一种聚丙烯酸铜或锌盐树脂,它是先由丙烯酸或甲基丙烯酸与丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯共聚得侧链含羧基的预聚物,然后再与氢氧化铜、小分子有机酸或碱式小分子有机酸铜盐反应得到的,可用于制备海洋防污涂料。这种聚丙烯酸金属盐树脂的缺点是在制备时使用碱性氢氧化铜或碱性氢氧化锌或碱式小分子有机酸铜盐或碱式小分子有机酸锌盐,易导致预聚物中酯基的水解,进而凝胶化,造成树脂和防污涂料的贮存稳定性变差,影响防污涂料的生产和使用。

发明内容

[0003] 本发明的目的是提供一种含铜或锌的聚丙烯酸金属盐树脂的制备方法和应用,它在制备时使用混合有机酸铜或锌盐,改善了树脂聚合物高分子的稳定性,它能弥补现有的聚丙烯酸金属盐树脂技术上述的不足,并且制备时不使用碱性反应剂,不易产生凝胶化,用于海洋防污涂料也增加了防污涂料的稳定性。

[0004] 本发明解决上述技术问题所采用的技术方案为:一种含铜或锌的聚丙烯酸金属盐树脂的制备方法,其特征是包括如下步骤:

①氢氧化铜或锌制备步骤:按摩尔数,将 0.1 份水合硫酸铜或硫酸锌,溶入水中,再加入 0.2 份的氢氧化钠饱和溶液,过滤,用水洗涤滤饼,得新制备的氢氧化铜或氢氧化锌;

②乙酸氯乙酸铜制备步骤:将步骤①新制备的氢氧化铜或氢氧化锌中加入水中,缓缓搅拌下加入 0.1 份乙酸、0.1 份小分子酸,制得乙酸小分子酸铜或乙酸小分子酸锌水溶液;

③含羧基的聚丙烯酸预聚物制备步骤:用丙烯酸、甲基丙烯酸中的一种或几种与丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸(2-乙基己基)酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸(2-乙基己基)酯的一种或几种在有机溶剂中在偶氮二异丁腈存在下发生聚合反应;

④终产物制备步骤:将步骤②乙酸小分子酸铜或乙酸小分子酸锌水溶液、步骤③所得的含羧基的聚丙烯酸预聚物混合,在搅拌下加热升温到 160℃并维持此反应温度搅拌反应 3-8 小时,即得含铜或锌的聚丙烯酸金属盐树脂。

[0005] 步骤①中小分子有机酸是氯乙酸或氰乙酸或己酸或异己酸或庚酸或异庚酸或其组合。步骤③有机溶剂为二甲苯、丁醇、甲苯、乙酸乙酯、乙酸丁酯中的一种或其组合。

[0006] 本发明还公开一种含铜或锌的聚丙烯酸金属盐树脂在海洋防污涂料的应用。

[0007] 本发明的含铜或锌的聚丙烯酸金属盐树脂的优点是制备时不使用碱性反应剂,不

易产生凝胶化,用于海洋防污涂料也增加了防污涂料的稳定性。

附图说明

[0008] 图 1 为本发明分子结构图。

具体实施方式

[0009] 以下结合附图实施例对本发明作进一步详细描述。

[0010] 实施例:参照图 1,具体实施方式如下:

1、混合有机酸铜或有机酸锌的制备

混合有机酸铜或锌制备时,用新制备的氢氧化铜或氢氧化锌与乙酸、小分子有机酸等摩尔比反应。上述反应所用的小分子有机酸是乙酸或氯乙酸或氰乙酸或己酸或异己酸或庚酸或异庚酸或其组合。

[0011] 乙酸氯乙酸铜的制备:

制备时,称取 24.96g (0.1mol) 水合硫酸铜,溶于 75ml 水中,在搅拌下缓缓加入含 8 g (0.2mol) 氢氧化钠饱和溶液,过滤,用水洗涤滤饼,得新制备的氢氧化铜。

[0012] 向上述新制备的氢氧化铜中加入 100ml 水,在搅拌下缓缓同时加入 6 g (0.1mol) 乙酸、9.45g (0.1mol) 氯乙酸,得乙酸氯乙酸铜水溶液。

[0013] 2、含羧基的聚丙烯酸预聚物的制备

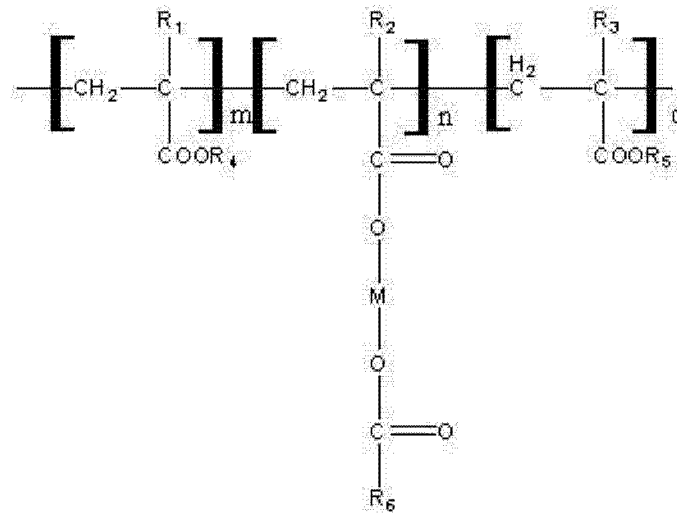
制备时,用丙烯酸、甲基丙烯酸中的一种或几种与丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸(2-乙基己基)酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸(2-乙基己基)酯的一种或几种在有机溶剂中偶氮二异丁腈存在下发生聚合反应。

[0014] 其中上述反应中所用的有机溶剂为二甲苯、丁醇、甲苯、乙酸乙酯、乙酸丁酯中的一种或几种。制备时,在装备搅拌器、加液漏斗、回流冷凝装置、温度计的四口反应瓶中,加入 110g 二甲苯、25g 正丁醇后搅拌加热升温至 110 — 120°C 并保温。然后将 60g 丙烯酸乙酯、25g 丙烯酸(2-乙基己基)酯、7.2g 丙烯酸、2.5g 偶氮二异丁腈的均匀混合物以稳定的滴加速度在 3 小时内加入四口反应瓶中,继续搅拌加热保温 2 小时即得含羧基的聚丙烯酸预聚物。

[0015] 3、含铜或锌的聚丙烯酸金属盐树脂的制备

制备时,混合有机酸含羧基的聚丙烯酸预聚物反应。在装备搅拌器、加液漏斗、油水分离器、回流冷凝装置、温度计的四口反应瓶中加入前述的乙酸氯乙酸铜水溶液和含羧基的聚丙烯酸预聚物。在搅拌下加热升温到 160°C,维持此反应温度热搅拌反应 3-8 小时,即得含铜的聚丙烯酸金属盐树脂。本实施例优选 5 小时。

[0016] 上述的一种含铜或锌的聚丙烯酸金属盐树脂,其结构为:



式中 R_1 为 H 或 CH_3 ; R_2 为 H 或 CH_3 ; R_3 为 H 或 CH_3 ; R_4 为 CH_3 或 CH_3CH_2 或 $CH_3CH_2CH_2CH_2$ 或 $(CH_3)_2CHCH_2$ 或 $(CH_3)_3C$ 或 $CH_3CH_2CH_2CH_2(CH_3CH_2)CHCH_2$; R_5 为 CH_3 或 CH_3CH_2 或 $CH_3CH_2CH_2CH_2$ 或 $(CH_3)_2CHCH_2$ 或 $(CH_3)_3C$ 或 $CH_3CH_2CH_2CH_2(CH_3CH_2)CHCH_2$; R_6 为 $ClCH_2$ 或 $NCCH_2$ 或 $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2$ 或 $(CH_3)_2CH_2CH_2CH_2$ 或 $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$ 或 $(CH_3)_2CH_2CH_2CH_2CH_2$; M 为 Cu 或 Zn ; m 为 0 ~ 12000 ; n 为 2 ~ 4000 ; o 为 0 ~ 12000。

[0017] 3、海洋防污涂料的制备

所述的海洋防污涂料由树脂溶液、增塑剂、填充料和防污剂所组成，它们的重量百分数范围分别为 25 ~ 60、1 ~ 20、1 ~ 30 和 5 ~ 40。所述的树脂溶液是浓度范围 30 ~ 60% (重量百分浓度，下同) 的含铜或锌的聚丙烯酸金属盐树脂有机溶剂溶液，所述的有机溶剂为乙酸乙酯、乙酸丁酯、二甲苯、甲苯、丁醇、环己酮、丁酮或甲基异丁基酮的一种或几种；所述的增塑剂为凡士林、氯化石蜡、邻苯二甲酸二丁酯或邻苯二甲酸二辛酯；所述的填充料为氧化铁红、滑石粉、二氧化钛、立德粉、气相二氧化硅固体颗粒或氧化锌的一种或几种；所述的防污剂为氧化亚铜、二硫化四甲基秋兰姆、吡啶硫酮盐 (铜盐或锌盐)、吡啶三苯基硼、Irgarol 1051、Seanine - 211 或敌草隆中的一种或几种。

[0018] 将 60g 上述的含铜的聚丙烯酸金属盐树脂的溶液、4g 凡士林、4 g 邻苯二甲酸二辛酯、4g SeaNine - 211、7g 氧化亚铜、3g 吡啶三苯基硼、2 g 敌草隆、12g 氧化铁红和 4g 气相二氧化硅固体颗粒的混合物在一个含有瓷珠的油漆振荡器中振动 3.5 小时，然后用 100 目的过滤器过滤，得海洋防污涂料组合物。

[0019] 防污性能的评价：参照国家标准《防污漆样板浅海浸泡试验方法》(GB/T 5370-2007)，将防污涂洋涂刷在板长为 350 mm，宽为 250mm，厚为 3mm 的低碳钢实验样板上，实验样板采用带槽长方木条两头使用铁螺栓固定。将实验样板挂在舟山市东极岛浙江海洋学院水产养殖基地网箱养殖区，分别于 1, 3, 6 月后测定空白样板、涂刷有含铜的聚丙烯酸金属盐树脂和涂刷有制得的防污涂料组合物的样板，取得了相当好的实验结果，如下表示。

	1 个月	3 个月	6 个月
空白样板	80	40	4
含铜的聚丙烯酸金属盐树脂	90	75	50
海洋防污涂料组合物	100	90	85

[0020] 尽管已结合优选的实施例描述了本发明，然其并非用以限定本发明，任何本领域技术人员，在不脱离本发明的精神和范围的情况下，能够对在这里列出的主题实施各种改

变、同等物的置换和修改,因此本发明的保护范围当视所提出的权利要求限定的范围为准。

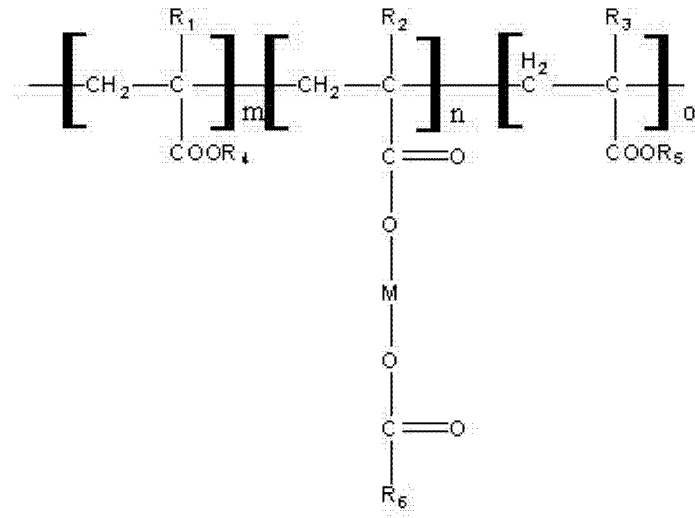


图 1