

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2018 年 10 月 18 日 (18.10.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/188488 A1

(51) 国际专利分类号:

C08F 220/36 (2006.01) *C08F 230/04* (2006.01)
C08F 220/14 (2006.01) *C08F 226/06* (2006.01)
C08F 220/18 (2006.01) *C08G 63/685* (2006.01)
C08F 220/38 (2006.01) *C09D 5/16* (2006.01)
C08F 212/08 (2006.01)

谢倩旎(XIE, Qianni); 中国广东省广州市天河区五山路381号, Guangdong 510640 (CN)。

(74) 代理人: 广州市华学知识产权代理有限公司(GUANGZHOU HUAXUE INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD.); 中国广东省广州市天河区五山路381号物资大楼首层, Guangdong 510640 (CN)。

(21) 国际申请号: PCT/CN2018/080997

(22) 国际申请日: 2018 年 3 月 29 日 (29.03.2018)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

201710245180.3 2017年4月14日 (14.04.2017) CN

(71) 申请人: 华南理工大学(SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国广东省广州市天河区五山路381号, Guangdong 510640 (CN)。

(72) 发明人: 张广照(ZHANG, Guangzhao); 中国广东省广州市天河区五山路381号, Guangdong 510640 (CN)。 马春风(MA, Chunfeng); 中国广东省广州市天河区五山路381号, Guangdong 510640 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,

(54) **Title:** SELF-POLISHING ZWITTERIONIC ANTI-FOULING RESIN HAVING MAIN CHAIN DEGRADABILITY AND PREPARATION THEREFOR AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种具有主链降解性的自抛光两性离子防污树脂及其制备与应用

(57) **Abstract:** The present invention belongs to the technical field of marine anti-fouling materials, and discloses a self-polishing zwitterionic anti-fouling resin having a main chain degradability and the preparation therefor and the use thereof. The self-polishing zwitterionic anti-fouling resin is formed by copolymerizing the following three monomers (in the total mass of the monomers): 1%-80% of an olefinic reactive monomer, 1%-80% of a cycloketene acetal monomer, and 1%-80% of a betaine type precursor. The anti-fouling resin has a main chain degradability and a side chain hydrolyzability, and the transition of a coating from being hydrophobic to being hydrophilic is achieved by the hydrolysis of a surface to produce a super-hydrophilic zwitterionic surface, in order to further enhance the anti-fouling ability of the system. The material not only overcomes the disadvantages of poor mechanical properties and poor solubility in an organic solvent of a zwitterionic material, but can also effectively control the long-term stable release of an anti-fouling agent, so as to achieve a synergistic anti-fouling effect of the anti-fouling agent and an anti-protein. The method of the invention is simple, has a relatively low cost, and is suitable for industrial production. The material is used in the field of marine anti-fouling coatings.

(57) 摘要: 本发明属于海洋防污材料的技术领域, 公开了一种具有主链降解性的自抛光两性离子防污树脂及其制备与应用。自抛光两性离子防污树脂, 由以下三种单体共聚而成, 以单体总质量计: 烯类反应单体1~80%, 环烯酮缩醛单体1~80%, 甜菜碱型前驱体1~80%。所述的防污树脂具备主链降和侧链水解性, 通过表面的水解作用, 实现涂层由疏水到亲水的转变, 产生超亲水两性离子表面, 进一步增强该体系的防污能力。该材料不仅克服了两性离子材料力学性能差、在有机溶剂中溶解性差的缺点, 还能有效控制防污剂长期稳定释放, 达到防污剂与抗蛋白协同抗污的效果。本发明的方法简单, 成本较低, 适合工业化生产。该材料用于海洋防污涂层领域。

CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则4.17的声明：

- 发明人资格(细则4.17(iv))

本国际公布：

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

一种具有主链降解性的自抛光两性离子防污树脂及其制备与应用

技术领域

本发明属于海洋防污材料的技术领域，具体涉及一种具有主链降解性的自抛光两性离子防污树脂及其制备方法与应用。

背景技术

海洋中生活着多种生物，它们会在船舶、采油平台、冷却水管道等设施的表面聚集、生长、繁殖，形成海洋生物污损。它给航运、海洋工程、海洋养殖业带来一系列问题，诸如增加船行阻力、加大燃油量，缩短海洋设施的使用寿命，堵塞渔网等。目前主要的防污控制技术有释放型防污涂层和低表面防污涂层法，其中释放型防污涂层占据主导地位。其主要由高分子树脂、防污剂、溶剂、填料等组成。其中防污剂为生物毒素，主要防止和抑制污损生物的吸附和生长。高分子树脂作为涂层的基体以及防污剂的载体，直接影响涂层的性能并控制防污剂的释放，决定着其防污性、环保性、使用寿命等。

根据所用树脂的不同，防污涂料可以分为基料不溶性、可控消融以及自抛光型。其中目前占据主导地位的是自抛光防污涂料，包括丙烯酸铜聚合物，丙烯酸锌聚合物和丙烯酸硅烷酯聚合物基防污涂料，其基本原理是通过侧链的水解使聚合物变成亲水性聚合物，然后在海水的冲刷下，发生溶解，实现防污剂的释放。然后由于其结构本身只有侧链可以发生水解作用，很难调控聚合物的水解和溶解的协同性，使得其自抛光性依赖于船的运动和周围海水的冲刷，很难满足静态防污的要求。同时，现有自抛光聚合物体系本身不具有防污功能，只能依赖于防污剂的释放来抑制污损生物，然而现有防污剂对污损生物的毒杀有效，而对污损过程初期蛋白质、多糖等生物大分子的粘附无能为力。

在自抛光体系中引入两性离子，将有效提升对初期生物膜形成的抑制作用，但由于两性离子聚合物是一种聚电解质，存在亲水性强、和涂料树脂不相容，力学性能差、施工性能不好等缺陷。更为重要的是，现有自抛光树脂是乙烯基聚合物，无法在自然条件下降解，在海洋中形成“塑料垃圾污染”问题。因此，

在有效规避两性离子聚合物缺陷的同时，赋予传统自抛光树脂生物降解和多功能协同防污，有望制备出一种使长效，多功能协同、环境友好防污涂料用树脂。

发明内容

为克服现有海洋防污涂料用自抛光树脂防污机理单一、无法生物降解的缺陷，本发明的首要目的在于提供一种具有主链降解性的自抛光两性离子防污树脂。

本发明的另一目的在于提供上述具有主链降解性的自抛光两性离子防污树脂的制备方法。

本发明的再一目的在于提供上述具有主链降解性的自抛光两性离子防污树脂的应用。

本发明的目的通过以下技术方案实现：

一种具有主链降解性的自抛光两性离子防污树脂，由以下三种单体共聚而成，以单体总质量计：

烯类反应单体 1~80%；

环烯酮缩醛单体 1~80%；

甜菜碱型前驱体 1~80%。

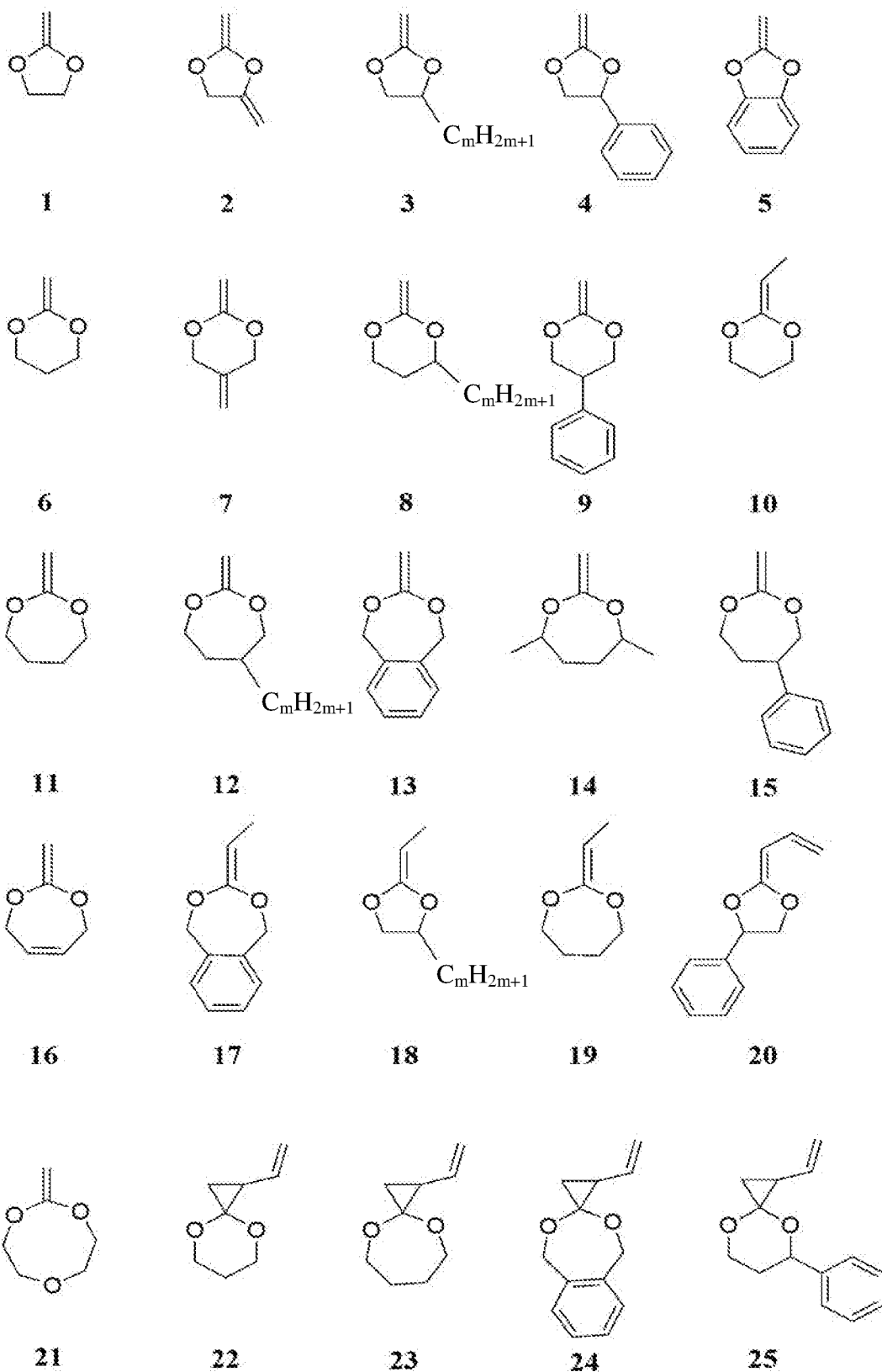
所述烯类反应单体为：丙烯酸酯类单体、甲基丙烯酸酯类单体、丙烯酸，甲基丙烯酸，丙烯酰胺，甲基丙烯酰胺，N-羟甲基丙烯酰胺，异丙基丙烯酰胺，苯乙烯，乙烯基吡咯烷酮，4-乙烯基吡啶中的一种以上；

所述甲基丙烯酸酯类单体为甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸-2-甲氧基乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸异辛酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸硬脂酸酯、聚乙二醇甲基丙烯酸酯，甲基丙烯酸羟乙酯，甲基丙烯酸缩水甘油酯，甲基丙烯酸二甲氨基乙酯，甲基丙烯酸二乙氨基乙酯中一种以上；

所述丙烯酸酯类单体为丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸-2-甲氧基乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸硬脂酸酯、丙烯酸羟乙酯中一种以上；

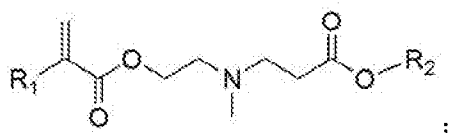
所述环烯酮缩醛单体为：(1) 2-亚甲基-1,3-二氧环戊烷、(2) 2,4-二亚甲基-1,3-二氧环戊烷、(3) 2-亚甲基-4-烷基-1,3-二氧环戊烷、(4) 2-亚甲基-4-苯基-1,3-二氧环戊烷、(5) 2-亚甲基-1,3-二氧-4,5-苯并环戊烷、(6) 2-亚甲基-1,3-二氧环己烷、(7) 2,5-二亚甲基-1,3-二氧环己烷、(8) 2-亚甲基-4-烷基-1,3-二氧环己烷、(9) 2-亚甲基-5-苯基-1,3-二氧环己烷、(10) 2-乙叉-1,3-二氧环己烷、(11) 2-亚甲基-1,3-二氧环庚烷、(12) 2-亚甲基-5-烷基-1,3-二氧环庚烷、(13) 2-亚甲基-1,3-二氧-5,6-苯并-环庚烷、(14) 2-亚甲基-4,7-二甲基-1,3-二氧环庚烷、(15) 2-亚甲基-5-苯基-1,3-二氧环庚烷、(16) 2-亚甲基-1,3-二氧-5-环庚烯、(17) 2-乙叉-1,3-二氧-5,6-苯并环庚烷、(18) 2-乙叉-4-烷基-1,3-二氧环戊烷、(19) 2-乙叉-1,3-二氧环庚烷、(20) 2-烯丙叉-4-苯基-1,3-二氧环戊烷、(21) 2-亚甲基-1,3,6-三氧环辛烷、(22) 1-乙烯基-4,7-二氧杂螺[2.4]庚烷、(23) 1-乙烯基-4,9-二氧杂螺[2.6]壬烷、(24) 1-乙烯基-6,7-苯并-4,9-二氧杂螺[2.6]壬烷、(25) 1-乙烯基-5-苯基-4,7-二氧杂螺[2.4]庚烷中的一种或以上。

各环烯酮缩醛单体(1~25)对应的结构式如下：



其中 m 为 1~12 的整数。

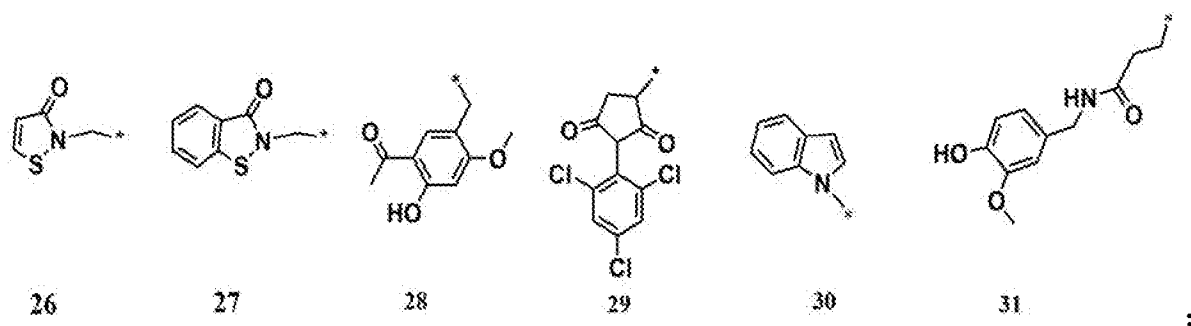
所述甜菜碱型前驱体的结构通式如下：



R_1 表示 H 或 CH_3 , R_2 表示碳数为 2~10 的烷基 (直链、带支链、环状)、有机防污基团、含铜基团、含锌基团、含硅基团;

有机防污基团为 N-亚甲基异噻唑啉酮(26)、N-亚甲基苯并异噻唑啉酮 (27) 亚甲基丹皮酚(28)、N- (2,4,6-三氯苯基) 马来酰胺(29)、和 N-取代吲哚(30)、N- (4-羟基-3-亚甲基) 苯甲基丙酰胺(31)的一种以上。

各有机防污基团 (26~30) 对应的结构式如下: “*” 表示连接处,



所述含锌基团的结构为 $*-Zn-O-C(O)-R_3$, R_3 为苯环或碳数为 1~10 的饱和或不饱和烷基链, 饱和或不饱和的环烷基, “*” 表示连接处; $-O-C(O)-$ 表示的是酯基;

所述含铜基团的结构为 $*-Cu-O-C(O)-R_4$, R_4 为苯环或碳数为 1~10 的饱和或不饱和烷基链, 饱和或不饱和的环烷基, “*” 表示连接处; $-O-C(O)-$ 表示的是酯基;

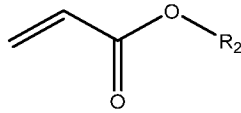
所述含硅基团的结构式为:
$$\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ *-\text{Si}-\text{C} \\ | \\ \text{C} \end{array}$$
, 其中 C 为碳数为 3 或 4 的烷基, “*” 表示连接处;

上述具有主链降解性的自抛光两性离子防污树脂的制备方法, 包括如下步骤:

(1) 甜菜碱型前驱体的制备: 含 R_2 的丙烯酸酯类与 2- (甲氨基) 乙醇在 0~50℃ 下发生加成反应, 得到加成产物; 将加成产物与 (甲基) 丙烯酰氯在 0~30℃ 发生酰化反应, 得到甜菜碱型前驱体; 所述 (甲基) 丙烯酰氯是指甲基丙烯

酰氯或丙烯酰氯；

(2) 防污树脂的制备：无氧条件下，以有机溶剂为介质，将烯类反应单体、环烯酮缩醛单体和甜菜碱型前驱体在引发剂作用下，于 60~150 °C 反应 24~48h，分离，得到自抛光两性离子防污树脂。所述的自抛光两性离子防污树脂用于海洋防污材料。

步骤(1)中所述含 R_2 的丙烯酸酯类的结构为：，其中 R_2 与甜菜碱型前驱体的结构中的 R_2 相同。

步骤(1)中所述加成反应的时间为 6~12 小时，酰化反应的时间为 6~12 小时。

步骤(1)中所述含 R_2 的丙烯酸酯类、2-(甲氨基)乙醇与(甲基)丙烯酰氯的摩尔比为 1 : (1~1.5) : (1~2)。

步骤(2)中所述有机溶剂为四氢呋喃、1,4-二氧六环、N,N-二甲基甲酰胺、乙腈、正丁醇、甲苯、二甲苯中的一种或几种。

步骤(2)中所述引发剂为偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈、过氧化二苯甲酰或叔丁基过氧化氢。

步骤(2)中所述引发剂的用量为烯类反应单体、环烯酮缩醛单体和甜菜碱型前驱体总质量的 0.1~5%。

与现有技术相比，本发明具有如下优点及有益效果：

(1) 本发明通过烯类反应单体、环烯酮缩醛单体以及可水解释放防污剂的疏水性甜菜碱型前驱体发生自由基开环聚合制备，该材料除了具备主链降解性（环烯酮缩醛单体赋予）和侧链水解性（可水解释放防污剂的疏水性甜菜碱型前驱体赋予）外，还可以通过防污剂的释放实现两性离子的转化，即通过表面的水解作用，实现涂层由疏水到亲水的转变，产生超亲水两性离子表面，进一步增强该体系的防污能力。

(2) 该材料不仅克服了两性离子材料力学性能差、在有机溶剂中溶解性差的缺点，还结合了传统自抛光树脂的优点，能有效控制防污剂长期稳定释放，达到防污剂与抗蛋白协同抗污的效果。

(3) 该树脂可在海洋环境中发生生物降解，是一种环境友好型材料。

(4) 该方法工艺简单, 成本较低, 适合工业化生产, 该材料在制备海洋防污涂层领域具有很好的应用前景。

具体实施方式

下面结合具体实施例对本发明作进一步详细描述, 但本发明的实施方式不限于此。

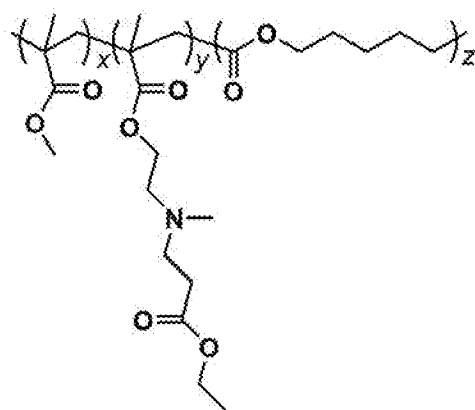
实施例 1

一种具有主链降解性的自抛光两性离子防污树脂的制备方法, 包括如下步骤:

(1) 甜菜碱型前驱体的制备:

将丙烯酸乙酯与 2-(甲氨基) 乙醇按摩尔比为 1:1 在 30℃ 下反应 6 小时, 得到加成产物; 将加成产物与丙烯酰氯在 0℃ 反应 12 小时, 得到 R_2 基团为乙基的甜菜碱型前驱体; 其中丙烯酸乙酯与丙烯酰氯按 1:1.2;

(2) 将 20ml 四氢呋喃加入聚合管中, 再加入 5g 甲基丙烯酸甲酯、5g 的 R_2 基团为乙基的甜菜碱型前驱体、5g 2-亚甲基-1,3-二氧环庚烷和 0.1g 偶氮二异丁腈, 通氮气 30 分钟脱除氧气后, 放入 60℃ 油浴锅中反应 24h, 取出后浓缩溶剂, 再用正己烷沉淀, 真空中 50℃ 干燥 24 小时, 得到产物自抛光两性离子防污树脂。所得自抛光两性离子防污树脂结构如下:



, (x, y, z 为整数);

本实施例的防污树脂实海挂板 6 个月无海洋污损生物粘附。

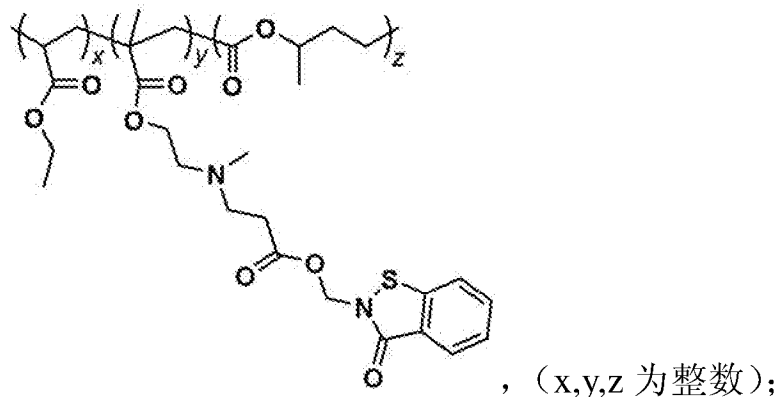
实施例 2

一种具有主链降解性的自抛光两性离子防污树脂的制备方法, 包括如下步骤:

(1) 甜菜碱型前驱体的制备:

将丙烯酸 N-亚甲基苯并异噻唑啉酮酯与 2-(甲氨基)乙醇按摩尔比为 1:1.5 在 0℃ 下反应 12 小时, 得到加成产物; 将加成产物与丙烯酰氯在 10℃ 反应 12 小时, 得到 R₂ 基团为 N-亚甲基苯并异噻唑啉酮的甜菜碱型前驱体; 其中丙烯酸 N-亚甲基苯并异噻唑啉酮酯与丙烯酰氯的摩尔比为 1:2;

(2) 将 20ml 1, 4-二氧六环加入聚合管中, 再加入 5g 丙烯酸乙酯、2.5g 的 R₂ 基团为 N-亚甲基苯并异噻唑啉酮的甜菜碱型前驱体、2.5g 的 2-亚甲基-4-甲基-1,3 二氧环戊烷, 0.1g 偶氮二异庚腈, 通氮气 30 分钟脱除氧气后, 放入 80℃ 油浴锅中反应 48h, 取出后浓缩溶剂, 再用正己烷沉淀, 真空中 50℃ 干燥 24 小时, 得到产物自抛光两性离子防污树脂。所得自抛光两性离子防污树脂结构如下:



本实施例的防污树脂能有效延缓微生物生物膜形成, 实海挂板 8 个月能有效防止海洋污损生物粘附。

实施例 3

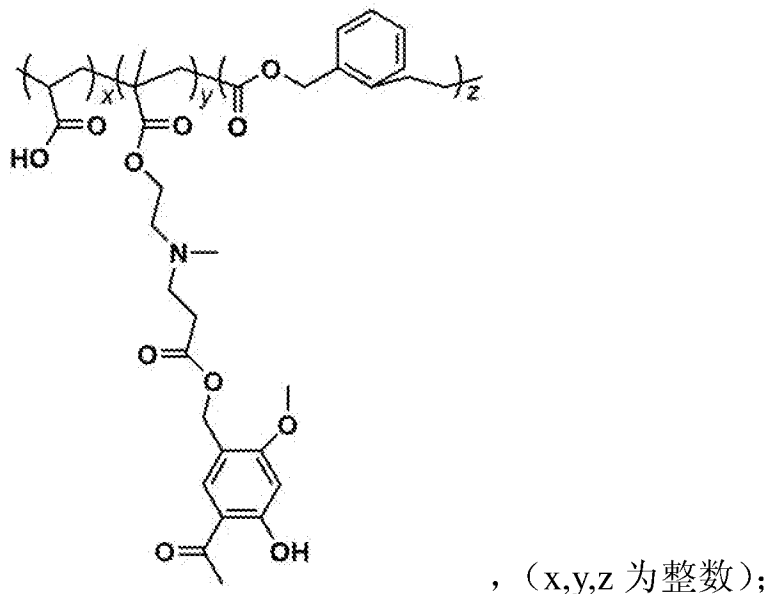
一种具有主链降解性的自抛光两性离子防污树脂的制备方法, 包括如下步骤:

(1) 甜菜碱型前驱体的制备:

将丙烯酸亚甲基丹皮酚酯与 2-(甲氨基)乙醇按摩尔比为 1:1.2 在 30℃ 下发生反应 6 小时, 得到加成产物; 将加成产物与丙烯酰氯在 10℃ 反应 12 小时, 得到 R₂ 基团为亚甲基丹皮酚的甜菜碱型前驱体; 其中丙烯酸亚甲基丹皮酚酯与丙烯酰氯的摩尔比为 1:1.1;

(2) 将 20ml N,N-二甲基甲酰胺加入聚合管中, 再加入 1g 丙烯酸, 2g 的 R₂ 基团为亚甲基丹皮酚的甜菜碱型前驱体、1g 的 2-亚甲基-1,3-二氧-5,6-苯并-

环庚烷和 0.2g 偶氮二异丁腈,冻抽三次脱除氧气后,放入 70℃油浴锅中反应 36h,取出后浓缩溶剂,再用石油醚沉淀,真空中 50℃干燥 24 小时,得到产物自抛光两性离子防污树脂。所得自抛光两性离子防污树脂结构如下:



本实施例的防污树脂在对蛋白吸附完全阻抗,极大减少海洋细菌的粘附,树脂实海挂板 12 个月能有效防止海洋污损生物附着。

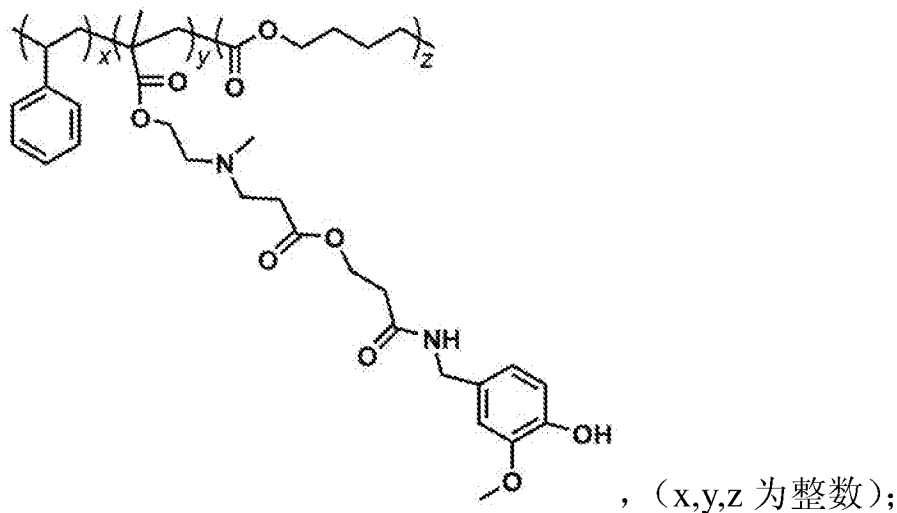
实施例 4

一种具有主链降解性的自抛光两性离子防污树脂的制备方法,包括如下步骤:

(1) 甜菜碱型前驱体的制备:

将 3-((4-羟基-3-甲氧基苄基)氨基)-3-氧代丙基丙烯酸酯与 2-(甲氨基)乙醇按摩尔比为 1:1.3 在 50℃下反应 10 小时,得到加成产物;将加成产物与丙烯酰氯在 15℃反应 12 小时,得到 R₂ 基团为 N-(4-羟基-3-亚甲基)苯甲基丙酰胺的甜菜碱型前驱体;其中 3-((4-羟基-3-甲氧基苄基)氨基)-3-氧代丙基丙烯酸酯与丙烯酰氯的摩尔比为 1:1.8;

(2) 将 10ml 二甲苯加入聚合管中,再加入 1g 苯乙烯、1g 的 R₂ 基团为 N-(4-羟基-3-亚甲基)苯甲基丙酰胺的甜菜碱型前驱体、1g 的 2-亚甲基-1,3-二氧环己烷和 0.02g 的叔丁基过氧化氢,冻抽三次脱除氧气后,放入 150℃油浴锅中反应 24h,取出后浓缩溶剂,再用乙醚沉淀,真空中 50℃干燥 24 小时,得到产物自抛光两性离子防污树脂。所得自抛光两性离子防污树脂结构如下:



本实施例的防污树脂实海挂板 12 个月能有效防止海洋污损生物粘附。

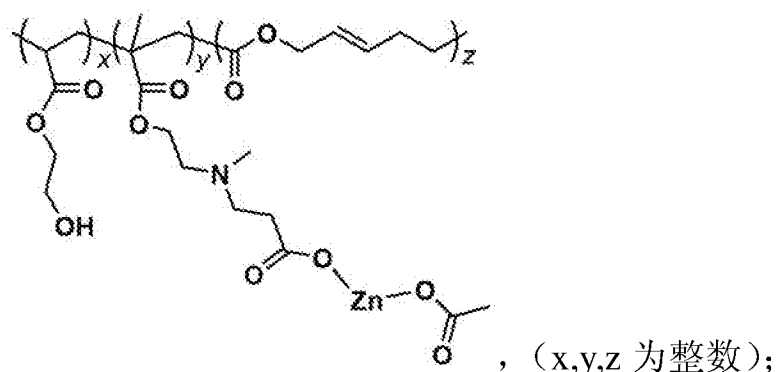
实施例 5

一种具有主链降解性的自抛光两性离子防污树脂的制备方法，包括如下步骤：

(1) 甜菜碱型前驱体的制备：

将丙烯酸醋酸锌酯与 2-(甲氨基)乙醇按摩尔比为 1:1.2 在 40℃ 下反应 10 小时，得到加成产物；将加成产物与丙烯酰氯在 5℃ 反应 10 小时，得到 R₂ 基团为醋酸锌的甜菜碱型前驱体；其中丙烯酸醋酸锌酯与丙烯酰氯的摩尔比为 1:1.5；

(2) 将 20ml 正丁醇加入聚合管中，再加入 1g 的丙烯酸羟乙酯，1g 的 R₂ 基团为醋酸锌的甜菜碱型前驱体、1g 的 2-亚甲基-1,3-二氧-5-环庚烯和 0.02g 的过氧化二苯甲酰，通氮气 30 分钟脱除氧气后，放入 80℃ 油浴锅中反应 48h，取出后浓缩溶剂，再用正己烷沉淀，真空中 50℃ 干燥 24 小时，得到产物自抛光两性离子防污树脂。所得自抛光两性离子防污树脂结构如下：



本实施例的防污树脂实海挂板 14 个月能有效防止海洋污损生物粘附。

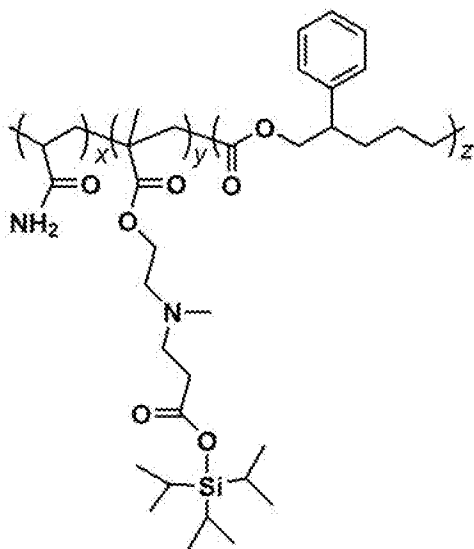
实施例 6

一种具有主链降解性的自抛光两性离子防污树脂的制备方法，包括如下步骤：

(1) 甜菜碱型前驱体的制备：

将丙烯酸三异丙基硅烷酯与 2-(甲氨基)乙醇按摩尔比为 1:1 在 50℃ 下反应 10 小时，得到加成产物；将加成产物与丙烯酰氯在 5℃ 反应 12 小时，得到 R₂ 基团为三异丙基硅烷的甜菜碱型前驱体；其中丙烯酸三异丙基硅烷酯与丙烯酰氯的摩尔比为 1:1.5；

(2) 将 5ml 乙腈加入聚合管中，再加入 1.6g 的丙烯酸甲酯、0.4g 的 R₂ 基团为三异丙基硅烷的甜菜碱型前驱体和 1g 的 2-亚甲基-5-苯基-1,3-二氧环庚和 0.02g 的偶氮二异丁腈，通氮气 30 分钟脱除氧气后，放入 70℃ 油浴锅中反应 24h，取出后浓缩溶剂，再用正己烷沉淀，真空中 50℃ 干燥 24 小时，得到产物自抛光两性离子防污树脂。所得自抛光两性离子防污树脂结构如下：



，(x,y,z 为整数)；

本实施例的防污树脂实海挂板 14 个月能有效防止海洋污损生物粘附。

实施例 7

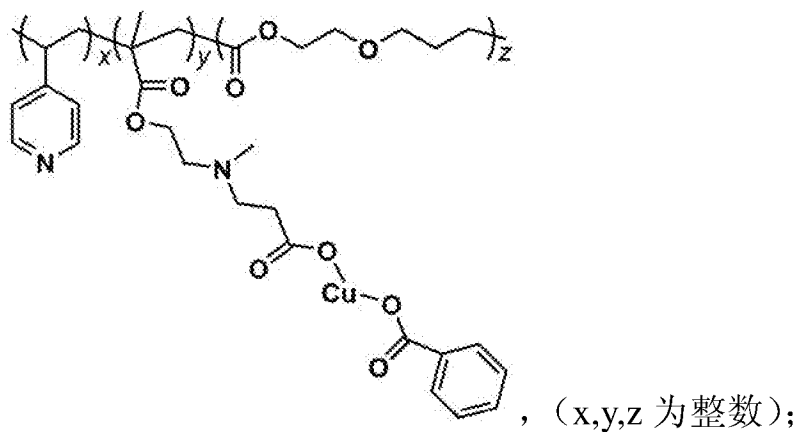
一种具有主链降解性的自抛光两性离子防污树脂的制备方法，包括如下步骤：

(1) 甜菜碱型前驱体的制备：

将丙烯酸苯甲酸铜酯与 2-(甲氨基)乙醇按摩尔比为 1:1 在 0℃ 下反应 10 小时，得到加成产物；将加成产物与丙烯酰氯在 5℃ 反应 10 小时，得到 R₂ 基团

为苯甲酸铜的甜菜碱型前驱体；其中丙烯酸苯甲酸铜酯与丙烯酰氯的摩尔比为 1 : 1.5；

(2) 将 20ml 二甲苯加入聚合管中，再加入 1g 的 4-乙烯基吡啶，0.5g 的 R_2 基团为苯甲酸铜的甜菜碱型前驱体、2g 的 2-亚甲基-1,3,6 三氧环辛烷和 0.02g 过氧化二苯甲酰，通氮气 30 分钟脱除氧气后，放入 80℃ 油浴锅中反应 24h，取出后浓缩溶剂，再用正己烷沉淀，真空中 50℃ 干燥 24 小时，得到产物自抛光两性离子防污树脂。所得自抛光两性离子防污树脂结构如下：



本实施例的防污树脂实海挂板 10 个月能有效防止海洋污损生物粘附。

权利要求书

1、一种具有主链降解性的自抛光两性离子防污树脂，其特征在于：由以下三种单体共聚而成，以单体总质量计：

烯类反应单体 1~80%

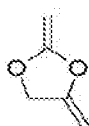
环烯酮缩醛单体 1~80%

甜菜碱型前驱体 1~80%；

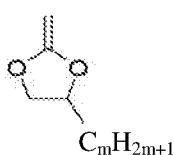
所述环烯酮缩醛单体为结构式 1~25 中的一种以上：



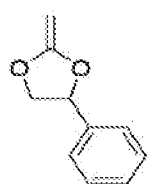
1



2



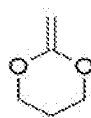
3



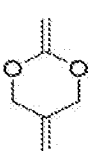
4



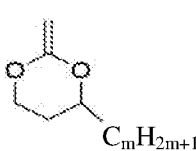
5



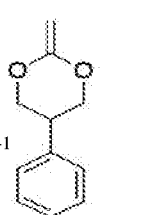
6



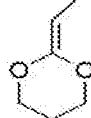
7



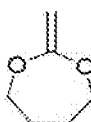
8



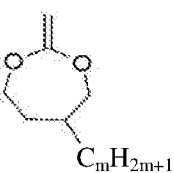
9



10



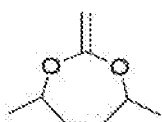
11



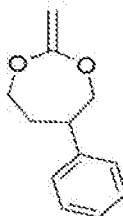
12



13



14



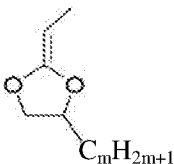
15



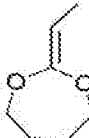
16



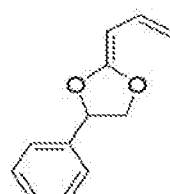
17



18



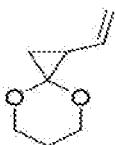
19



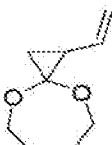
20



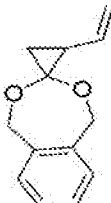
21



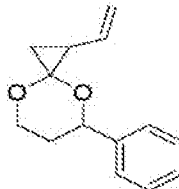
22



23



24

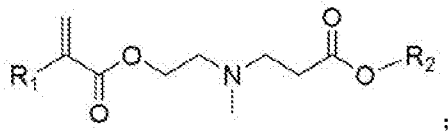


25

其中 m 为 1~12 的整数；

所述烯类反应单体为：丙烯酸酯类单体、甲基丙烯酸酯类单体、丙烯酸，甲基丙烯酸，丙烯酰胺，甲基丙烯酰胺，N-羟甲基丙烯酰胺，异丙基丙烯酰胺，苯乙烯，乙烯基吡咯烷酮，4-乙烯基吡啶中的一种以上；

所述甜菜碱型前驱体的结构通式如下：

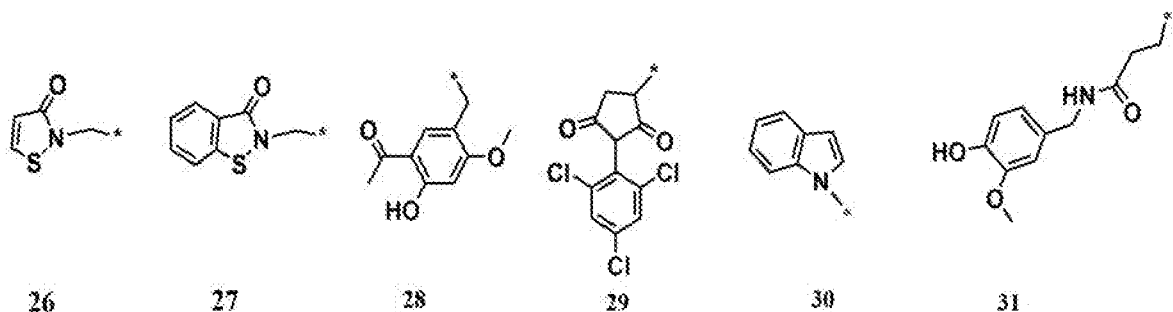


R_1 表示 H 或 CH_3 ， R_2 表示碳数为 2~10 的烷基、有机防污基团、含铜基团、含锌基团、含硅基团。

2、根据权利要求 1 所述具有主链降解性的自抛光两性离子防污树脂，其特征在于：所述甲基丙烯酸酯类单体为甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸-2-甲氧基乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸异辛酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸硬脂酸酯、聚乙二醇甲基丙烯酸酯，甲基丙烯酸羟乙酯，甲基丙烯酸缩水甘油酯，甲基丙烯酸二甲氨基乙酯，甲基丙烯酸二乙氨基乙酯中一种以上；

所述丙烯酸酯类单体为丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸-2-甲氧基乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸硬脂酸酯、丙烯酸羟乙酯中一种以上。

3、根据权利要求 1 所述具有主链降解性的自抛光两性离子防污树脂，其特征在于：所述有机防污基团为结构式 26~31 中一种：*表示连接处，



4、根据权利要求 1 所述具有主链降解性的自抛光两性离子防污树脂，其特征在于：所述含锌基团的结构为 $^*-\text{Zn}-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{R}_3$ ， R_3 为苯环或碳数为 1~10 的饱和或不饱和烷基链，饱和或不饱和的环烷基，*表示连接处； $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$ 表示的是酯基；

所述含铜基团的结构为 $^*-\text{Cu}-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{R}_4$ ， R_4 为苯环或碳数为 1~10 的饱和或不饱和烷基链，饱和或不饱和的环烷基，*表示连接处； $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$ 表示的是酯基；

所述含硅基团的结构式为：
$$\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ *-\text{Si}-\text{C} \\ | \\ \text{C} \end{array}$$
，其中 C 为碳数为 3 或 4 的烷基，*表示连接处。

5、根据权利要求 1~4 任一项所述具有主链降解性的自抛光两性离子防污树脂的制备方法，其特征在于：包括如下步骤：

(1) 甜菜碱型前驱体的制备：含 R_2 的丙烯酸酯类与 2-（甲氨基）乙醇在 0~50℃ 下发生加成反应，得到加成产物；将加成产物与（甲基）丙烯酰氯在 0~30℃ 发生酰化反应，得到甜菜碱型前驱体；

所述（甲基）丙烯酰氯是指甲基丙烯酰氯或丙烯酰氯；所述含 R_2 的丙烯酸酯类的结构为：
$$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}_2$$
，其中 R_2 与权利要求 1 中甜菜碱型前驱体的结构通式中的 R_2 相同；

(2) 防污树脂的制备：无氧条件下，以有机溶剂为介质，将烯类反应单体、环烯酮缩醛单体和甜菜碱型前驱体在引发剂作用下，于 60~150℃ 反应 24~48h，分离，得到自抛光两性离子防污树脂。

6、根据权利要求 5 所述具有主链降解性的自抛光两性离子防污树脂的制备方法，其特征在于：步骤（1）中所述含 R_2 的丙烯酸酯类、2-（甲氨基）乙醇与（甲基）丙烯酰氯的摩尔比为 1：（1~1.5）：（1~2）。

7、根据权利要求 5 所述具有主链降解性的自抛光两性离子防污树脂的制备方法，其特征在于：步骤（1）中所述加成反应的时间为 6~12 小时，酰化反应的时间为 6~12 小时。

8、根据权利要求 5 所述具有主链降解性的自抛光两性离子防污树脂的制备

方法，其特征在于：步骤（2）中所述有机溶剂为四氢呋喃、1,4-二氧六环、N，N-二甲基甲酰胺、乙腈、正丁醇、甲苯、二甲苯中的一种或几种；

步骤（2）中所述引发剂为偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈、过氧化二苯甲酰、叔丁基过氧化氢。

9、根据权利要求 5 所述具有主链降解性的自抛光两性离子防污树脂的制备方法，其特征在于：步骤（2）中所述引发剂的用量为烯类反应单体、环烯酮缩醛单体和甜菜碱型前驱体总质量的 0.1~5%。

10、根据权利要求 1~4 任一项所述具有主链降解性的自抛光两性离子防污树脂的应用，其特征在于：所述自抛光两性离子防污树脂用于海洋防污材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2018/080997

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 220/36 (2006.01) i; C08F 220/14 (2006.01) i; C08F 220/18 (2006.01) i; C08F 220/38 (2006.01) i; C08F 212/08 (2006.01) i; C08F 230/04 (2006.01) i; C08F 226/06 (2006.01) i; C08G 63/685 (2006.01) i; C09D 5/16 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F; C08G; C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNTEXT, CNABS, VEN, CNKI, WANFANG ISI Web of Knowledge: 主链, 降解, 防污, 涂料, 丙烯酸, 酮, 醛, 醚, 环, 甜菜碱, 两性, 二氧环戊烷, 二氧环辛烷, 二氧环己烷, main chain, degrad+, antifouling, coating, acrylic, acrylate, +ketene+, +cyclic+, +acetal+, +betain+, +zwitterionic+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 107033278 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 11 August 2017 (11.08.2017), claims 1-10	1-10
A	CN 103396513 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 20 November 2013 (20.11.2013), entire document	1-10
A	CN 102702422 A (NO.725 RESEARCH INSTITUTE OF CHINA SHIPBUILDING INDUSTRY CORPORATION) 03 October 2012 (03.10.2012), entire document	1-10
A	CN 105542607 A (LANZHOU INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 04 May 2016 (04.05.2016), entire document	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 23 June 2018	Date of mailing of the international search report 02 July 2018
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer SONG, Tiantian Telephone No. (86-10) 62084464

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2018/080997

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11255869 A (TOYO BOSEKI et al.) 21 September 1999 (21.09.1999), entire document	1-10
A	JP 03190974 A (SHOWA HIGHPOLYMER) 20 August 1991 (20.08.1991), entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2018/080997

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 107033278 A	11 August 2017	None	
CN 103396513 A	20 November 2013	CN 103396513 B	02 March 2016
		US 9701794 B2	11 July 2017
		US 2016185913 A1	30 June 2016
		WO 2015010390 A1	29 January 2015
CN 102702422 A	03 October 2012	CN 102702422 B	16 April 2014
CN 105542607 A	04 May 2016	CN 105542607 B	11 May 2018
JP 11255869 A	21 September 1999	JP 3924372 B2	06 June 2007
JP 03190974 A	20 August 1991	None	

A. 主题的分类 C08F 220/36(2006.01)i; C08F 220/14(2006.01)i; C08F 220/18(2006.01)i; C08F 220/38(2006.01)i; C08F 212/08(2006.01)i; C08F 230/04(2006.01)i; C08F 226/06(2006.01)i; C08G 63/685(2006.01)i; C09D 5/16(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C08F;C08G;C09D 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称,和使用的检索词(如使用)) CNTXT, CNABS, VEN, CNKI, 万方, ISI Web of Knowledge: 主链, 降解, 防污, 涂料, 丙烯酸, 酮, 醛, 醚, 环, 甜菜碱, 两性, 二氧环戊烷, 二氧环辛烷, 二氧环己烷, main chain, degrad+, antifouling, coating, acrylic, acrylate, +ketene+, +cyclic+, +acetal+, +betain+, +zwitterionic+		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 107033278 A (华南理工大学) 2017年 8月 11日 (2017 - 08 - 11) 权利要求1-10	1-10
A	CN 103396513 A (华南理工大学) 2013年 11月 20日 (2013 - 11 - 20) 全文	1-10
A	CN 102702422 A (中国船舶重工集团公司第七二五研究所) 2012年 10月 3日 (2012 - 10 - 03) 全文	1-10
A	CN 105542607 A (中国科学院兰州化学物理研究所) 2016年 5月 4日 (2016 - 05 - 04) 全文	1-10
A	JP 11255869 A (TOYO BOSEKI等) 1999年 9月 21日 (1999 - 09 - 21) 全文	1-10
A	JP 03190974 A (SHOWA HIGHPOLYMER) 1991年 8月 20日 (1991 - 08 - 20) 全文	1-10
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期 2018年 6月 23日		国际检索报告邮寄日期 2018年 7月 2日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		受权官员 宋甜甜 电话号码 010-62084464

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/080997

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	107033278	A	2017年 8月 11日	无	
CN	103396513	A	2013年 11月 20日	CN	103396513 B 2016年 3月 2日
				US	9701794 B2 2017年 7月 11日
				US	2016185913 A1 2016年 6月 30日
				WO	2015010390 A1 2015年 1月 29日
CN	102702422	A	2012年 10月 3日	CN	102702422 B 2014年 4月 16日
CN	105542607	A	2016年 5月 4日	CN	105542607 B 2018年 5月 11日
JP	11255869	A	1999年 9月 21日	JP	3924372 B2 2007年 6月 6日
JP	03190974	A	1991年 8月 20日	无	