

[19] 中华人民共和国专利局

[51] Int.Cl.<sup>4</sup>



[12] 发明专利申请公开说明书

C09D 5/14

C09D 3/727

[11] CN 87 1 00439 A

CN 87 1 00439 A

[43] 公开日 1987年9月2日

(21) 申请号 87 1 00439

(22) 申请日 87.1.22

(30) 优先权

(32) 86.1.22 (33) GB (31) 8601451

(32) 86.4.21 (33) GB (31) 8609702

(71) 申请人 帝国化学工业公司

地址 英国·伦敦

(72) 发明人 马丁·汉弗莱斯 约瑟夫·内姆切克

约翰·克里斯托弗·帕吉特

克里斯托弗·查尔斯·莫莱特

(74) 专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 杨钢 王巍

(54) 发明名称 表面处理组合物和其聚合物以及表面  
处理的方法

(57) 摘要

适用于表面处理,在表面上获得水可侵蚀涂层的涂料组合物。组合物含有至少一种可侵蚀聚合物,该聚合物含有选自磺酸酯和硫酸酯的一种或多种可水解基团,这些基团于水环境中能通过水解产生相应的与聚合物相连的酸性基团。本文详述了水可侵蚀聚合物和采用本发明的组合物处理表面的方法。

871A06661/23—100

北京市期刊登记证第1405号

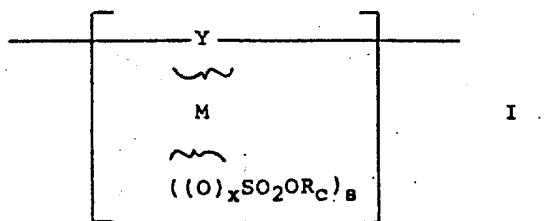
## 权 利 要 求 书

1. 适用于表面处理并便于在表面提供水侵蚀涂料的涂料组合物, 该组合物包含至少一种可侵蚀聚合物, 所述聚合物含有一种或多种可水解基团, 所述基团选自磺酸酯和硫酸酯, 这些酯在水环境中由水解能产生相应的与聚合物连接的酸基团。

2. 根据权利要求1所述的涂料组合物, 其中在所述可侵蚀聚合物中, 作为重复基团的磺酸酯和/或硫酸酯基团是存在于聚合物的一种或多种重复单元中(每个这样的重复单元至少有一个磺酸酯和/或硫酸酯基团)。

3. 根据权利要求2所述的涂料组合物, 其中磺酸酯和/或硫酸酯基团存在于一种或多种重复单元A中, 在A中每个磺酸酯或硫酸酯基团相对于聚合物主链骨架是侧链, 和/或存在于一种或多种重复单元B中, 在B中每个磺酸酯或硫酸酯基团本身是处于聚合物主链骨架部分之中的, 并成为聚合物主链骨架的一部分。

4. 根据权利要求3所述的涂料组合物, 其中可侵蚀聚合物中的重复单元A其有下式



其中Y是主链骨架里的一个基团, 它在通式I的重复单元A中可以相同或不同;

X为0或1;

S为1或1以上的整数, 相应于通式I的重复单元A中的 $(\text{O})_x \text{SO}_2 \text{OR}_C$ 基团数目,

$R_c$ 是与磺酸酯或硫酸酯官能团相连接并形成酯的一个基团，它在通式 I 的(当 S 为 2 或 2 以上)相同的重复单元 A 或在通式 I 的不同的重复单元 A 中可以相同或不同，其中每个  $(O)_x SO_2 OR_c$  基团通过一个或多个中间体 M 同基团 Y 相连接，在 S 为 2 或 2 以上的情况下，每个  $(O)_x SO_2 OR_c$  可同 Y 上相同或不同的原子相连接，

其中 M 代表通式 I 重复单元 A 的一个或多个中间体。

5. 根据权利要求 4 所述的涂料组合物，其中 Y 是一个烃基残基或其取代衍生物。

6. 根据权利要求 5 所述的涂料组合物，其中 Y 是选自一种或多种  $-\dot{C}H-$ ， $-\dot{C}H-CH_2-$ ， $-\dot{C}(CH_3)-CH_2-$  和  $-\dot{C}H-CH(CH_3)-$  的基团。

7. 根据权利要求 4 - 6 中任一项所述的涂料组合物，其中一种或多种中间体 M 是选自一种或多种直接键合和一种或多种原子或原子团，提供用于每个  $(O)_x SO_2 OR_c$  基团同 Y 相连的连接原子或原子键。

8. 根据权利要求 7 所述的涂料组合物，其中 M 为一种或多种选自下列的基团： $-(\text{亚烷基})-$ ， $-CO-O-(\text{亚烷基})-$ ， $-CO-NH-(\text{亚烷基})$ ， $-NH-CO-(\text{亚烷基})-$ ， $-(\text{亚芳基})-$ ， $-(\text{亚烷基})-(\text{亚芳基})-$ ， $-(\text{亚烷基})-O-(\text{亚烷基})-$ ， $-(\text{亚烷基})-O-(\text{亚芳基})-$ ， $-(\text{亚芳基})-O-(\text{亚芳基})-$ ， $-(\text{亚芳基})-O-(\text{亚烷基})-$ ，亚烷氧基和聚亚烷氧基团。

9. 根据权利要求 8 所述的涂料化合物，其中 M 选自一种或多种的邻，间或对亚苯基。

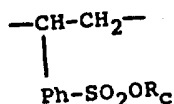
10. 根据权利要求 3 至 9 中任一项所述的涂料组合物，其中 S 为 1。

11. 根据权利要求 3 至 10 中任一项所述的涂料组合物，其中  $R_c$  是选自一种或多种的烷基(包括伯、仲、叔烷基和环烷基)，芳基，烷芳基，芳烷基，烷氧烷基和聚(烷氧基)烷基基团。

12. 根据权利要求 11 所述的涂料组合物，其中  $R_c$  是选自一种或

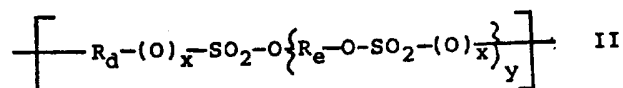
多种的烷基(含 1至20个碳原子), 苯基和苄基。

1 3 . 根据权利要求3 至1 2 的任一项所述的涂料组合物, 其中重复单元 A具有下式:



其中-Ph-是对亚苯基。

1 4 . 根据权利要求3 所述的涂料组合物, 其中所说可侵蚀聚合物中的重复单元 B具下式:



其中 X为0 或1 ,

Y为0 或1 ,

R<sub>d</sub>是提供聚合物主链骨架部分的一个基团, 它在通式 II 的不同重复单元 B中可相同或不同;

R<sub>e</sub>是提供聚合物主链骨架部分的一个基团, 它在不同重复单元 B中(Y 为1)可相同或不同。

1 5 . 根据权利要求1 4 所述的涂料组合物, 其中重复单元 B为式 -R<sub>d</sub>-SO<sub>2</sub>-O-或-R<sub>d</sub>-SO<sub>2</sub>-Re-O-SO<sub>2</sub>- 。

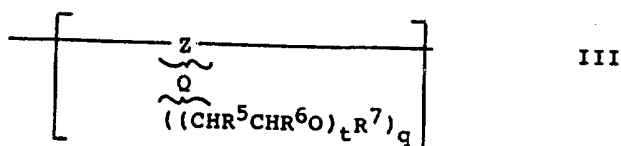
1 6 . 根据权利要求1 4 或1 5 所述的涂料组合物, 其中R<sub>d</sub>和R<sub>e</sub>是选自亚烷基(包括环亚烷基)和亚苯基(邻, 间或对位)以及它们的取代衍生物。

1 7 . 根据权利要求3 至1 6 中任一项所述的涂料组合物, 其中所述的可侵蚀聚合物包含 1至50%摩尔的重复单元 A和 / 或 B。

18. 根据权利要求17所述的涂料组合物,其中所说的可侵蚀聚合物包含3至40%摩尔的所说重复单元A和/或B。

19. 根据前面任一项权利要求所述的涂料组合物,其中所说的受侵蚀聚合物包含一种或多卅重复单元C作为重复单元,它含有至少一种亚烷基氧化物或聚(亚烷基氧化物)基团,并且不含有磺酸酯或硫酸酯基团。

20. 根据权利要求19所述的涂料组合物,其中所说可侵蚀聚合物中的重复单元C具有下式:



其中t是1至200的一个整数,

q是1至4的一个整数;

Z为烃基残基或其取代衍生物,它在通式III的重复单元C中可以相同或不同,

R<sup>5</sup>是氢或甲基,它在通式III的相同的重复单元C(当t或q是2或2以上)或在通式III的不同的重复单元C中可以相同或不同,

R<sup>6</sup>是氢或甲基,它在通式III的相同的重复单元C(当t或q是2或2以上)或在通式III的不同的重复单元C中可以相同或不同,

只是在单一单元(CHR<sup>5</sup>CHR<sup>6</sup>O)里,R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>不能同为甲基,

R<sup>7</sup>是氢,烷基或酰基,它在通式III的相同的重复单元C中(当q是2或2以上)或在通式III的不同的重复单元C中可以相同或不同,

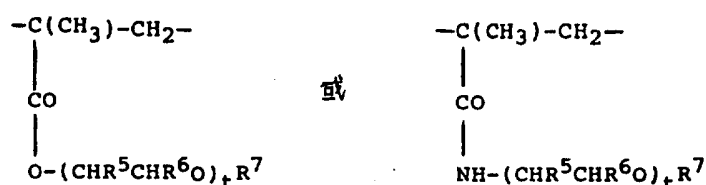
其中每个(CHR<sup>5</sup>CHR<sup>6</sup>O)基团是通过一个或多个中间体Q同烃基残基连接,并且在q为2至4情况下,通过Q连接到Z的相同或不同的碳原子上,其中Q代表一种或多种中间体,并且在通式III的重复单元C中可以相同

或不同，并选自一种或多种直接键合和一种或多种原子或原子团，它提供用于  $(\text{CHR}^5\text{CHR}^6\text{O})_t$  基团同 Z 连接的一种或多种原子的链。只是二个以上的  $(\text{CHR}^5\text{CHR}^6\text{O})_t$  基团不能直接连接到 Z 上的相同碳原子，如果这个碳原子构成主链聚合物骨架部分的话。

2 1 . 根据权利要求 2 0 所述的涂料组合物，其中 q 是 1 或 2 。

2 2 . 根据权利要求 2 0 或 2 1 所述的涂料组合物，其中 t 是 1 至 6 0 。

2 3 . 根据权利要求 1 9 至 2 2 任一项所述的涂料组合物，其中重复单元 C 具有下式：

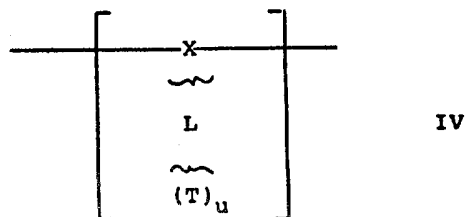


2 4 . 根据前述权利要求任一项所述的涂料组合物，其中所说可侵蚀聚合物包含 0 至 50 % 摩尔的重复单元 C。

2 5 . 根据权利要求 2 4 所述的涂料组合物，其中所说可侵蚀聚合物包含 0 至 40 % 摩尔的重复单元 C。

2 6 . 根据前述权利要求的任一项所述的涂料组合物，其中所说可侵蚀聚合物包含一种或多种重复单元 D 作为重复单元，它含有至少一个酸性和酸性和 / 或碱性基团（而不是从磺酸酯或硫酸酯水解而生而来的）。

2 7 . 根据权利要求 2 6 所述的涂料组合物，其中在所说可侵蚀聚合物中的重复单元 D 具有下式：



其中 X 是烃基残基或其取代衍生物，它在通式 IV 的重复单元 D 中可以相同或不同，

U 是 1 至 4 的一个整数，

T 是带有酸或碱取代基的基团（而不是从磺酸酯或硫酸酯水解衍生得到的），它在通式 III 的重复单元 D 中可以相同或不同，

其中 T 基团是通过一个或几个中间体 L 同烃基残基 X 相连接，并且在 U 为 2 至 4 情况下，是通过 L 同 X 上的相同或不同的碳原子相连接，其中 L 表示一种或多种中间体，在通式 IV 的重复单元 D 中，L 可以相同或不同，并且是选自一种或多种直接键合和一种或多种原子或原子团，它提供了用于 T 基团同 X 连接的一种或多种原子的链，只要二个以上的 T 基团不直接同 X 上的相同碳原子相连接，如果那碳原子是构成主链聚合物骨架部份的话。

28. 根据前述任一项权利要求所述的涂料组合物，其中所说可侵蚀聚合物包含 0 至 30% 摩尔的重复单元 D。

29. 根据前述任一项权利要求所述的涂料组合物，其中所说可侵蚀聚合物包含一种或多种重复单元 E，该重复单元 E 不同于其它含有磺酸酯或硫酸酯基团或具有重复单元 C 或 D 结构的重复单元。

30. 根据前述任一项权利要求所述的涂料组合物，其中所述可侵蚀聚合物包含 0 至 99% 摩尔的重复单元 E。

31. 根据权利要求 29 或 30 所述的涂料组合物，其中重复单元 E 是由一种或多种单体衍生得到的，该单体是选自烯属不饱和羧酸的酯和酰胺类， $\alpha$  芳基取代的单烯属烃，乙烯基酯，乙烯基卤化物，亚乙烯

基卤化物和烯属不饱和腈类。

3 2 . 根据权利要求3 1 所述的涂料组合物, 其中重复单元 E是由一种或多种单体得到, 该单体选自丙烯酸甲酯, 甲基丙烯酸甲酯, 丙烯酸乙酯, 甲基丙烯酸乙酯, 丙烯酸正丁酯, 丙烯酰胺, 甲基丙烯酰胺, 苯乙烯,  $\alpha$ - 甲基苯乙烯, 乙烯基氯, 亚乙烯基氯, 丙烯腈和甲基丙烯腈。

3 3 . 根据前述任一项权利要求所述的涂料组合物, 其中所说可侵蚀聚合物包含 3至40% 摩尔的一种或多种重复单元 A和 / 或B, 0 至40% 摩尔的一种或多种的重复单元 C, 0至20% 摩尔的一种或多种的重复单元 D, 以及 5至97% 摩尔一种或多种的重复单元 E。

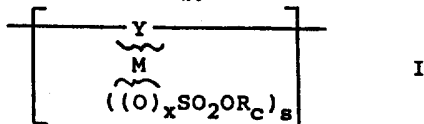
3 4 . 根据前述任一项权利要求所述的涂料组合物, 其中所说可侵蚀聚合物具有重量平均分量 (Mw) 在50,000至 300,000范围内。

3 5 . 根据前述任一项权利要求所述的涂料组合物, 它是以水或有机液体为基的涂料组合物形成, 并包含至少一种颜料。

3 6 . 根据前述任一项权利要求所述的涂料组合物, 其中组合物包括至少一种杀生物剂。

3 7 . 包含一种或多种重复单元 A的水可侵蚀聚合物, 其中重复单元 A包含至少一种选自磺酸酯和硫酸酯的可水解基团, 选择的酯是处于聚合物的主链骨架的侧基。

3 8 . 根据权利要求3 7 所述的聚合物, 其中所说重复单元 A具有下式:



其中 Y 是主链骨架里的一个基团，它在通式 I 重复单元 A 里可以相同或不同，

X 是 0 或 1，

S 是 1 或 1 以上的整数，相应于通式 I 的重复单元 A 中  $(O)_x SO_2 OR_c$  基团数目。

$R_c^1$  是与磺酸酯或硫酸酯官能团相连，并形成酯的一个基团，它在通式 I（当 S 为 2 或 2 以上）的相同重复单元 A 或在通式 I 的不同重复单元 A 可以相同或不同，

其中每个  $(O)_x SO_2 OR_c$  基团是通过一种或几种中间体 M 同基团 Y 相连接，并且在 S 为 2 或 2 以上的情况下，可以连接到 Y 的相同或不同的原子上，其中 M 表示通式 I 的重复单元 A 中的一种或多种中间体。

3 9 . 根据权利要求 3 8 所述的涂料组合物，其中 Y 是烃基残基或其取代衍生物。

4 0 . 根据权利要求 3 9 所述的聚合物，其中 Y 是选自一种或多种的  $-\dot{C}H-$ ， $-\dot{C}H-CH_2-$ ， $-\dot{C}H(CH_3)-CH_2-$ ，和  $-\dot{C}H-CH(CH_3)-$  基团。

4 1 . 根据权利要求 3 8 至 4 0 任一项所述的聚合物，其中一种或多种中间体 M（选自一种或多种直接键合和一种或多种原子或原子基团，它提供了用于每个  $(O)_x SO_2 OR_c$  基团同 Y 连接的直接原子或原子链。

4 2 . 根据权利要求 4 1 所述的涂料组合物，其中 M 选自下面一个或多个基团： $-(\text{亚烷基})-$ ， $-\text{CO}-\text{O}-(\text{亚烷基})-$ ， $-\text{CO}-\text{NH}-(\text{亚烷基})-$ ， $-\text{NH}-\text{CO}-(\text{亚烷基})-$ ， $-(\text{亚芳基})-$ ， $-(\text{亚烷基})-(\text{亚芳基})-$ ， $(\text{亚烷基})-\text{O}-(\text{亚烷基})-$ ， $-(\text{亚烷基})-\text{O}-(\text{亚芳基})-$ ， $-(\text{亚芳基})-\text{O}-(\text{亚芳基})-$ ， $-(\text{亚芳基})-\text{O}-(\text{亚烷基})-$ ，- 亚烷氧基和聚亚烷氧基基团。

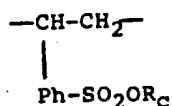
4 3 . 根据权利要求 4 2 所述的聚合物，其中 M 是选自 1 或 1 以上的邻，间和对- 亚苯基。

4 4 . 根据权利要求 3 8 至 4 3 任一项所述的聚合物，其中 S 是 1。

4 5 . 根据权利要求3 8 至4 4 任一项所述的聚合物, 其中R<sub>c</sub>是选自1 或1 以上的烷基) 包括伯, 仲, 叔烷基和环烷基), 芳基, 脂芳基, 芳脂基, 链烯氧烷基和聚( 链烯氧基) 烷基基团。

4 6 . 根据权利要求4 5 所述的聚合物, 其中R<sub>c</sub>是选自1 或1 以上的烷基( 具有 1至20个碳原子), 苯基和苄基。

4 7 . 根据权利要求3 7 和4 6 任一项所述的涂料组合物, 其中重复单元 A具有下式:



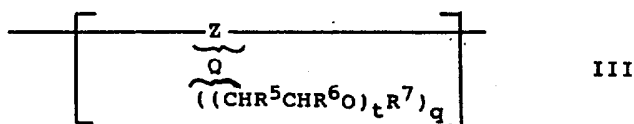
其中-Ph-是对一亚苯基。

4 8 . 根据权利要求3 7 至4 7 任一项所述的聚合物, 其中所说聚合物包含 1至50% 摩尔的重复单元 A。

4 9 . 根据权利要求4 8 所述的聚合物, 其中所说聚合物包含 3至40% 摩尔的所说重复单元 A。

5 0 . 根据权利要求3 7 至4 9 任一项所述的聚合物, 其中所说聚合物包含 1或 1以上的重复单元 C, 该重复单元包含至少一个亚烷基氧化物或聚( 亚烷氧基) 基团, 并且不含有硫酸酯或硫酸酯基团。

5 1 . 根据权利要求5 0 所述的聚合物, 其中重复单元 C具有下式:



其中t 是一个 1至 200的整数,

q 是 1至4 的一个整数,

Z是烃基残基或其取代衍生物，它在通式Ⅲ的重复单元C中可以相同或不同，

R<sup>5</sup>是氢或甲基，它在通式Ⅲ（当t或q是2或2以上）的相同的重复单元C，或在通式Ⅲ的不同的重复单元C中可以是相同或不同，

R<sup>6</sup>是氢或甲基，它在通式Ⅲ（当t或q是2或以上）的相同的重复单元C，或在通式Ⅲ的不同的重复单元C中可以是相同或不同，

只有在一个单一单体(CHR<sup>5</sup>CHR<sup>6</sup>O)中，R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>不能同为甲基，

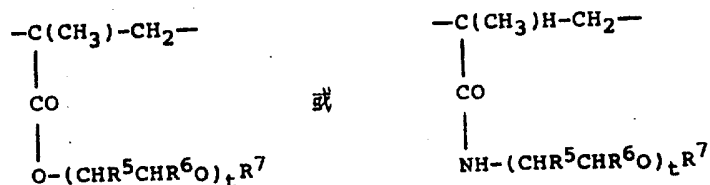
R<sup>7</sup>是氢，或烷基，或酰基，它在通式Ⅲ（当q是2或2以上）的相同的重复单元C，或在通式Ⅲ的不同的重复单元C中可以是相同或不同，

其中每个(CHR<sup>5</sup>CHR<sup>6</sup>O)<sub>t</sub>是通过一种或多种中间体Q同残余烃基Z相连，并且在q为2至4的情况下，通过Q连接到Z的相同或不同的碳原子上，其中Q表示一种或多种中间体，在通式Ⅲ的重复单元C里可以相同或不同，并且是选自一种或多种直接键合和一种或多种原子或原子基团，它提供用于(CHR<sup>5</sup>CHR<sup>6</sup>O)<sub>t</sub>基团同Z连接的1或1以上原子的链，只是二个以上的(CHR<sup>5</sup>CHR<sup>6</sup>O)<sub>t</sub>基团不能直接连接Z中的相同碳原子，如果那碳原子是构成主链聚合物骨架部分的话。

5 2 . 根据权利要求5 1所述的聚合物，其中q是1或2。

5 3 . 根据权利要求5 1或5 2所述的聚合物，其中t是1至60。

5 4 . 根据权利要求5 0至5 3任一项所述的聚合物，其中重复单元C具有下式：

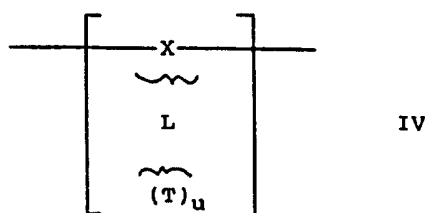


5 5 . 根据权利要求3 7至5 4中任一项所述的聚合物，其中可侵蚀聚合物包含0至50%摩尔重复单元C。

5 6 . 根据权利要求5 5 所述的聚合物, 其中所说聚合物包含 0 至 40 % 摩尔的重复单元 C。

5 7 . 根据权利要求3 7 至5 6 中任一项所述的聚合物, 其中所说聚合物包含 1 或 1 以上重复单元 D 作为重复单元, 该单元含有至少一个酸性和 / 或碱性基团 (不是从磺酸酯或硫酸酯水解衍生得到的基团)。

5 8 . 根据权利要求5 7 所述的聚合物, 其中重复单元具有下式:



其中 X 是烃基残基或其取代衍生物, 它在通式 IV 重复单元 D 中可以相同或不同,

M 是 1 至 4 的一个整数,

T 是带有酸或碱性取代基的基团 (不是磺酸酯或硫酸酯水解衍生的取代物), 它在通式 IV 的重复单元 D 中可以相同或不同, 其中 T 基团是通过中间体 L (1 或 1 以上) 同残余残基 X 相连接, 并且在 U 为 2 至 4 情况下, 可通过 L 连接到 X 的相同或不同碳原子上; L 表示 1 或 1 以上的中间体, 并且 L 在通式 IV 的重复单元 D 中可以相同或不同, 并且是选自 1 或 1 以上的直接键合和 1 或 1 以上的原子或原子团, 它提供了用于 T 基团同 X 相连的 1 或 1 以上原子的链, 只是多于两个以上的 T 基团不能直接连接在 X 中的相同碳原子上, 如果那碳原子是形成主链聚合物骨架部分。

5 9 . 根据权利要求3 7 至5 8 任一项所述的聚合物, 其中所述聚合物包含 0 至 30 % 摩尔的重复单元 D。

6 0 . 根据权利要求3 7 至5 9 任一项所述的聚合物, 其中所述聚合物包含 1 或 1 以上重复单元 E, 而不是以那些含有具有重复单元 C 或

D的基团或磺酸酯或硫酸酯基团为重复单元。

6 1 . 根据权利要求3 7 至6 0 任一项所述的聚合物, 其中所说聚合物包含 0至99% 摩尔的重复单元 E。

6 2 . 根据权利要求6 1 所述的聚合物, 其中所说聚合物包含 5至97% 摩尔的重复单元 E。

6 3 . 根据权利要求6 0 至6 2 任一项所述的聚合物, 其中重复单元 E是由1 或1 以上的单体衍生得到, 该单体是选自烯属不饱和羧酸,  $\alpha$  酰基取代的单链烯, 乙烯基酯, 乙烯基卤化物, 亚乙烯基卤化物和烯属不饱和腈。

6 4 . 根据权利要求6 3 所述的聚合物, 其中重复单元 E是从选自下列的1 或1 以上单体衍生得到: 丙烯酸甲酯, 甲基丙烯酸甲酯, 丙烯酸乙酯, 甲基丙烯酸乙酯, 丙烯酸正丁酯, 丙烯酰胺, 甲基丙烯酰胺, 苯乙烯,  $\alpha$ - 甲基苯乙烯, 乙烯基氯, 亚乙烯基氯, 丙烯腈和异丁烯腈。

6 5 . 根据权利要求3 7 至6 4 任一项所述的聚合物, 其中所说聚合物包含 3至40% 摩尔的1 或1 以上的重复单元 A, 0 至40% 摩尔的1 或1 以上的重复单元 C, 0至20% 摩尔的1 或1 以上的重复单元 D, 以及 5至97% 摩尔的1 或1 以上的重复单元 E。

6 6 . 根据权利要求3 7 至6 5 任一攻项所述的聚合物, 其中所说聚合物是有重量平均分子量(Mw)50,000至 300,000。

6 7 . 表面处理的方法, 该方法包括将权利要求1 至3 6 任一项所述的水侵蚀涂料组合物施用于表面, 在表面形成一个至少含有一种聚合物的水侵蚀涂料, 该聚合物包含选自磺酸酯和硫酸酯的一种或多种可水解基团, 这种酯在含水环境里, 在环境暴露的涂层外表面的聚合物材料上经水产生相应的与聚合物连接的酸基团。

表面处理组合物和其聚合物以及表面处理的方法

本发明是关于适用于表面处理，便于在表面上提供水侵蚀涂料 (water-erodible coating) 的组合物，关于该组合物包括的聚合物，以及使用该组合物进行表面处理的方法。

活性生物体对表面，尤其对水环境影响的表面的粘附所引起的问题是众所周知的。例如在海，河，湖，运河，游泳池，工厂以及管道中的水下表面污垢物就是一个例子。各种微生物和其它生物体在那些表面的吸附引起污垢物，这些生物体的生长和繁殖无疑对表面造成很大问题。这种情况在船体上尤为严重，海洋生物在船体上的生长，增大了船体在水中航行的摩擦阻力。因此使燃料消耗增加和 / 或船速减慢。而在干坞里清除和重漆船体来去除这些生长物极其昂贵，并且化费时间。

微生物吸附于水环境影响的表面的另一例子，是细菌（如链球菌突变体）粘附于人类牙齿面上，在许多情况下，引起龋牙或其它口腔卫生问题。

已经使用杀生物剂（这里杀生物剂是指对各种微生物有毒性并能杀死它们的物质，包括杀真菌剂，天藻剂等）来解决这些问题。据此，人们知道使用船体抗污垢涂料，该涂料的活性成分是杀生物剂，在一段时期内杀生物剂以足够浓度从涂料里释放出，从而杀死涂层表面邻近的海洋生物。事实上，如涂料中杀生物剂浓度低于致死浓度，涂料就必需更换。在一定时期里，该方法提供了一个减少表面污垢的有效方法。

还有另一研究成果，即使用一种含有机锡的抗污垢涂料，其中有机锡杀生物化合物作为附于聚合物骨架的可水解基团。这些键的水解释放

出毒性有机锡物质，余下水侵蚀聚合物残基，接着通过船只穿行于海水中的移动来去除，从而显示出清洁的表面。这种作用产生了一个“自抛光”(self-polishing)效果并增加了燃料效率。另外，在涂料的有效期里，有机锡杀生物剂的释放是比较恒定的。

近期的专利申请(PCT申请, W084/0 2915)中，揭示一种含有杀生物剂和可带有取代基的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯水侵蚀聚合物混合物的抗污垢涂料。同时描述了一些水解不稳定聚合物。

日本专利公告78-108126 描述了不同类型的涂料。该文献介绍了一种由杀生物剂(三苯基锡氢氧化物)和一聚合物粘合剂组成的溶剂基涂料，该聚合物粘合剂是基于聚丙二醇，异丁烯酸甲酯，丙烯酸乙酯和乙酸乙烯酯的共聚物。虽然所需要包括毒性物质，但具有抗污垢性和优良的抗龟裂性。

不能自抛光涂料需要常规更新，这是一个缺陷。同样聚合物链骨架由于自抛光过程中的水解作用而连续释放毒性有机基团，这对水(海洋)环境的危害也成为问题。

另一种解决这类问题的方法是使用这样一类试剂，即它对冒犯的生物不具毒性，但防止或降低这些生物粘附表面。作为该方法船体防护一个例子在涂料工艺杂志(the Journal of Coatings Technology), 1982 54卷83页上已公开。乙酸纤维素和含有二氧化硅的甲基硅氧烷制备的涂料，分别用于聚氯乙烯和钢板，在一个短的时间里，显示出海洋污垢阻力。据该作者所言，无毒性抗污垢涂料还未进入商业使用阶段。

另一例子(日本专利公告78-97084)揭示一种水稀释涂料组合物，该组合物是基于聚丙二醇甲基丙烯酸酯和各种甲基丙烯酸酯，组合物用于钢上并在 100℃ 烘焙，得到比现有的不含聚丙二醇单甲基丙烯酸酯的涂料更抗“污物”的涂料。

日本专利公告号77-81289揭示一种颇为不同的对海洋中的船体的处

理方法，它是关于防止海洋生物附着于水生贝壳类动物的表面的方法。该方法包括在壳体的表面形成一种水溶胀聚合物，借助于在酸性亚硫酸盐离子和过氧化物存在下，在表面聚合上一层单体。该文献特别描述了通过丙烯酰胺同小量亚甲基一双一丙烯酰胺的聚合作用，在珍珠牡蛎壳体上形成水溶胀聚合物。另外提到的单体包括丙烯酸和甲基丙烯酸的聚乙二醇酯，乙烯基吡咯烷酮，乙烯基吡啶和苯乙烯砷酸。为了能使聚合物牢固地与壳体表面结合，使用酸性亚硫酸盐离子是必需的。

在口腔卫生领域里，为了防止牙齿表面粘附结石和斑，已使用阳离子，非离子和阴离子表面活性剂（例如J.Peridont,38,294,1967和Caries Res.16,444,1982）。通常，已知非离子表面活性剂（常为聚氧乙烯化合物）活性比离子表面活性剂要低。

我们在欧洲专利申请公开号0182523A和英国专利申请公开号2167075A中，揭示含有聚氧乙烯和聚氧丙烯化合物的某些确定的组成。这些化合物实际上能有效地降低细菌对互齿表面的粘附和减少在处理过的疏水性表面（如漆过的钢体）的细菌生长。

关于使用非毒性基质涂料也已有描述（例如德国专利申请公开说明书2601928，PCT申请NO 80/00554，日本专利公告85-65076和德国专利申请公开说明书3322470），其中作为有效抗污垢涂料碳氢化合物和/或硅油的可按扩散释放是请求保护的。然而，可控扩散油的释放受到所有基质系统的限制，其中释放与时间有关，用过的膜在再涂覆前需处理，更重要的是缺乏自擦光作用。

本发明是关于在表面提供水侵蚀涂料的涂料组合物，该涂料包括含有磺酸酯和/或硫酸酯基团的可侵蚀聚合物，在水解时，这些基团产生酸性表面基团从而使聚合物和含有该聚合物的涂料可侵蚀；非磺酸盐或非硫酸盐（也就是醇的）残基自身可以有任意的疏水属性，因此其功能与上面提及的石蜡和硅油是相类似的，但它是与时间无关并具有上述

自擦光的优点。杀生物剂，尤其是非锡基的杀生物剂，可以结合的形式同可侵蚀聚合物组合成含聚合物的涂料，该涂料具有有效地抗污垢特点。再则，可侵蚀聚合物能任意含有烯化氧或聚(烯化氧)基团，便产生抗粘附作用而自身起防止抗污垢，在此杀生物剂的存在并非总是必需的(尽管使用杀生物剂仍是较好的)。

因此，本发明提供了一种适合处理表面，便于在表面上提供水侵蚀涂料的涂料组合物。本涂料组合物包括至少一种可侵蚀聚合物，该聚合物包括一种或多种可水解基团，它们选自磺酸酯和硫酸酯，在含水环境里经水解能产生相应的与聚合物结合的酸基团。

因此，当使用本发明组合物涂覆表面时，所得干燥涂料在水环境里是水侵蚀的，这是借助于水解磺酸和/或硫酸酯形成与聚合物结合的酸基团，这些基团(至少是大部分)是位于环境暴露部分的涂料外表面聚合物材料上。

磺酸酯或硫酸酯基团是指下式的基团或键：



其中在磺酸酯基团情况下，X为O，在硫酸酯基团情况里X为1。就每一个个别磺酸酯或硫酸酯基团而言，在聚合物中位置可如下表示



其中 $R_a$ 和 $R_b$ 为残基用以表示与每个单独磺酸酯或硫酸酯基团有关的聚合物的其余部分。任何磺酸酯或硫酸酯基团在水环境(特别pH 8.1至8.3的海洋环境里)里的水解可用下式表示



因此， $-SO_2OH$ 和/或 $-OSO_2OH$ 酸性基团并结合在位于环境暴露部分的聚合物的聚合残基(至少大部分)上。可能这些酸性基团在一定程度上自身阻止活性生物体粘附。然而更重要的是它们使与其相连的聚合物残

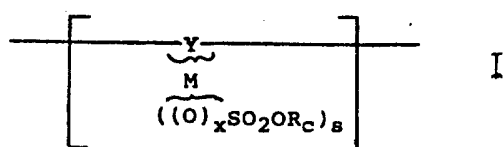
基可被水侵蚀，因此不断地形成由新鲜未水解的聚合物分子组成的外表面，也就是说该聚合物显示出“自擦光”效果。这里“可侵蚀的聚合物”是指一种具有在使用条件下可移去的聚合物残基的聚合物，从而涂覆的表面受此影响使涂层本身受到侵蚀。作为在涂层表面邻近相对移动的结果，这里涉及到在水环境中的单纯溶解，而通常涉及到相对容易但慢速的迁移，例如表面（如容器部分，如船体）穿行于水中的移动，或静止表面（例如输水的水管和导管部分）上方的水流动。如果涂料还含有一种杀生物剂，那么与涂料表面释放出的与聚合物结合的那部分同样也在相同的时间，释放进入水环境，从而起到抗污垢作用。如上所述，该聚合物本身含有产生扩粘附作用的基团，这可能使杀生物剂成为不必要的。

可水解的磺酸酯和 / 或硫酸酯基团通常是作为重复基团存在于一种或多种聚合物重复单元中（每一个重复单元至少有一个磺酸酯和 / 或硫酸酯基团），通常存在于聚合物分子的一种或全部二种重复单元里。换句话说，在通常由 A 表示的一种或多种重复单元里，其中每个磺酸酯或硫酸酯基团对主链骨架是侧基，并且（或者）在 B 表示的一种或多种重复单元里，其中每个磺酸酯或硫酸酯基团是处于聚合物主链骨架之中，并成为聚合物主链的一部分。

能够使用任何适当聚合技术制备可侵蚀聚合物，例如自由基或离子引发加成法聚合或缩聚法聚合。在制备含重复单元 A 的聚合物时，通常使用自由基加成法（采用烯属不饱和单体），而制备含重复单元 B 的聚合物时，则通常使用缩聚。

可侵蚀聚合物包括 1 到 50% 摩尔的重复单元 A 和 / 或 B 较好，包括 3 到 40% 摩尔更好，3 到 30% 摩尔最好（典型的范围是 5-20% 摩尔）。在一些情况下，聚合物中重复单元 A 和 / 或 B 高于 50% 摩尔，可能会造成的涂层太易侵蚀或易于很快破坏。

A型重复单元最好以下式表示：



Y在通式I的重复单元A可以相同，也可以不同，它是主链骨架里的一个基团（最好为烃基残基或其取代的衍生物），

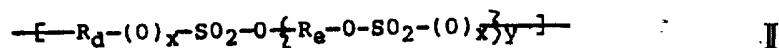
X为0或1（如前）；

S为相应于通式I的重复单元A中 $(\text{O})_x \text{SO}_2 \text{OR}_c$ 基团数目的1或1以上的整数（最好1至4，更好为1）；

$\text{R}_c$ 是与磺酸酯或硫酸酯官能团相连并形成酯的一个基团，它在通式I（S为2或2以上）的相同重复单元A或在通式I的不同重复单元A中可以相同或不同；

其中每个 $(\text{O})_x \text{SO}_2 \text{OR}_c$ 基团通过一个或多个中间体M同基团Y相连接，在S为2或2以上的情况下，每个 $(\text{O})_x \text{SO}_2 \text{OR}_c$ 同相同的或不同Y原子相连接；其中M代表在通式I的重复单元A一或多个中间体。

B型重复单元最好以下式表示：



其中X是0或1（如前）；

Y为0或1；

$\text{R}_d$ 为提供聚合物主链骨架部分的基团，在通式II的不同重复单元B里可相同或不同；

$\text{R}_e$ 为提供聚合物主链骨架部分的基团，在通式II的不同重复单元B里可相同或不同。

聚合物中的重复单元A（或B）通常都为相同的特殊结构，尽管本

发明范围是致力于含多于一个特殊结构的重复单元 A (或 B) 的聚合物。

在通式 II 的重复单元 B 里, Rd 和 Re 可以是二价脂肪基或芳香基, 最好是选自亚烷基 (包括亚环烷基) 和亚苯基或者它们的取代衍生物。通式  $\text{HO-Rd-SO}_2\text{Cl}$  (如 3-羟基-丙烷-磺酰氯, 4-羟基-环己烷-磺酰氯, 或 3-羟基-苯磺酰氯) 的单体自身缩聚可制得通式  $-\text{Rd-SO}_2-\text{O}-$  的重复单元 B 的聚合物, 而通式  $\text{ClO}_2\text{S-Rd-SO}_2\text{Cl}$  (如 1,3-二磺酰氯丙烷, 1,4-二磺酰氯环己烷或 1,3-二磺酰氯苯) 的单体与通式  $\text{HO-Re-OH}$  (如 1,3-二羟基丙烷, 1,4-二羟基正丁烷, 或 1,3-二羟基苯) 的二醇共缩聚制得通式  $-\text{Rd-SO}_2-\text{O-Re-O-SO}_2-$  的重复单元 B 的聚合物。

在通式 I 的重复单元 A 中, 一种或多种中间物 M (可以知道它们在重复单元 A 中, 可以相同或不同), 例如可选自一个或多个直接键合 (也就是说一个或多个直接的结合) 和一个或多个原子或原子团, 它们提供一个键合原子或原子键, 使每个  $(\text{O})_x\text{SO}_2\text{OR}_c$  基接到 Y 上。除了直接键合外, M 提供的基团例子包括:

脂肪基团	如	- (亚烷基) -
羧酸酯基团	如	- CO- O- (亚烷基) -
羧酸酰胺基团	如	-CO-NH- (亚烷基) -
	或	- NH-CO- (亚烷基) -
芳香基团	如	- (亚芳基) -
亚烷芳基团	如	- (亚烷基) - (亚芳基) -
醚基团	如	- (亚烷基) - O- (亚烷基) -
		- (亚烷基) - O- (亚芳基) -
		- (亚芳基) - O- (亚芳基) -
		- (亚芳基) - O- (亚烷基) -

一亚烷氧基或聚(亚烷氧基)基团, 或者它们的取代衍生物 (上例中的 NB, 即运处右边的键是表示连接磺酸酯或) 硫酸酯基的键)。

在上述M的各种例子中，其中-(亚烷基)-基团可提供一个或多个碳原子的连接链，例如1-20个碳原子（当超过约20个原子尤其是碳原子存在于可水解侧链的磺酸酯或硫酸酯基团与聚合物骨架之间时，这种基团可能使聚合物可侵蚀性变的非常弱，因此可能不是非常有用）。因此在上述对于M（当选用时）例举的例子中，较好的-(亚烷基)-基团可表示为 $-(CR_1R_2)_n$ -其中n是1-20的整数， $R_1$ 和 $R_2$ （当n为2或2以上时， $R_1$ 和 $R_2$ （在-(亚烷基)-链的每一个或不同 $-CR_1R_2-$ 基团里可相同或不同）选自H和烷基或者取代的烷基基团（更好为H为1-5个碳原子的低级烷基，尤其甲基）。这较佳的亚烷基团例子如 $-(CH_2)_n$ ，其中n例如为1-20。基本相同条件用于更亲水的亚烷氧基或聚亚烷氧基时，由 $-(CHR_3CHR_4)$ 表示这类较佳基团，其中m例如是1-15， $R_3$ 和 $R_4$ （在每个 $-CHR_3CHR_4O-$ 单元里可相同或不同）是选自H和烷基或者取代烷基（更好为H或1-5个碳原子的低级烷基，特别是甲基）。较好的亚烷基基团的例子 $-(CH_2CH_2O)$ 和 $-(CH_2CH(CH_3)O)$ ，这里m例如是1-15，上述m的例子里，-(亚芳基)-可用二价芳香基表示，该芳香基包括一个单一的苯环或连接的苯环系或者共轭的苯环系（虽然也可想象到能使用芳杂环）。通常亚芳基团是对亚苯基（也可使用邻或间亚苯基）。对于M，使用对亚苯基特别好，因为含有亚苯基的原料单体（用于制备A重复单元）容易制备。

在通式I的重复单元A里，残基Rc可选择以提供理想的水解速率，即在使用条件下，提供一定程度的水解速率控制。（在通式II的重复单元B里，残基Re也采用类似的条件）。如上所述，如果Rc本身是疏水的，它的释放还将提供附加的抗污垢程度。Rc残基的例子包括一种或多种下述基团：

脂肪基团，尤其为烷基，最好含有1-20个碳原子（更好为1-15个碳原子），并且包括伯、仲、叔烷基及环烷基，例如，甲基，乙基，正丙

基，异丙基，正丁基，异丁基，叔丁基，正戊基，正己基，环己基和正癸基，

芳基，尤其是苯基，

- 烷芳基或芳烷基，例如-(亚烷基)-(芳基)如苯甲基，-(亚芳基)-(烷基)，-(亚烷基)-(亚芳基)-(烷基)如 $-(CH_2)_p-Ph-(CH_2)_{p'}-CH_3$ ，式中 $p$ 和 $p'$ 分别为0-100，-Ph-为对亚苯基，

亚烷氧基烷基或聚(亚烷氧基)烷基，例如 $(CH_2CH_2O)_pCH_3$ 或 $(CH_2CH_2(CH_3)O)_pCH_3$ ，式中 $p$ 同上为0-100，

- 甲硅烷基团。

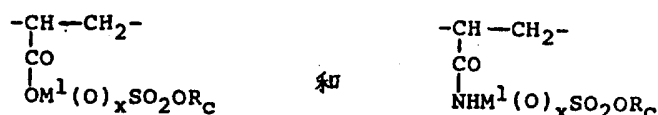
当然如果合适的话，上述例子的取代衍生物也可使用(取代基例如可为卤素，羟基，烷氧基，芳基，烷基等)。我们业已发现可通过适当选择 $R_c$ 来控制水解速率，有趣的是，迄今我们的结果已表明，在 $R_c$ 为低级烷基的情况下，随着 $R_c$ 链长增加水解看来是进行得更快(相反的情况或许已可预料)。

同上所述， $Y$ 较好为烃基或其取代衍生物， $s$ 为1或1以上的整数，较好为1-4，最好为1，而当 $s$ 为2-4，每个 $(O)_xSO_2OR_c$ 基团通过一个或多个中间体 $M$ 连接到 $Y$ 的相同或不同的碳原子上，除了多于2个的这种基团当然不能直接连到 $Y$ 的相同碳原子上，(如果该碳原子形成聚合物骨架部分)以外。

$Y$ 基可以例如是 $-CH-$ 或 $-CH-CH_2-$ 或它们的烷基取代衍生物(尤其是1-5个碳原子的低级烷基，例如甲基)。因此，作为例子，通式I的重复单元A可以从可聚合的烯属不饱和酯或酰胺聚合(通常自由基引发)得到，该酯或酰胺是由不饱和羧酸，或其可酯化或酰胺化的衍生物(如酰基氯或酸酐)和通式 $HO-M'-(O)_xSO_2OR_c$ 的羟基化合物反应(形成酯)或和通式 $H_2N-M'-(O)_xSO_2OR_c$ 的胺反应(形成酰胺)(其中 $M'$ 将形成连接中间体 $M$ 的部分)制得。用于制成酯或酰胺的酸可以是例如丙烯酸或

甲基丙烯酸，得到 A 的结构：

对于丙烯酸来说，为

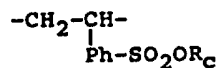


对于甲基丙烯酸来说，为

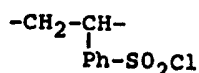


式中链节  $\text{-COOM}^1\text{-}$  和  $\text{-CONHM}^1\text{-}$  表示 M。在这种情况下，M<sup>1</sup> 可为例如上面描述的亚烷基，亚芳基，亚烷氧基，聚亚烷氧基。

更简单地说，通式 I 的重复单元可以由适当取代的不饱和链烯自由基引发聚合获得。例如通式  $\text{CH}_2\text{-CHM}(\text{O})_x\text{SO}_2\text{OR}_c$  的链烯（式中 M 为一个单价的二价键基团），或者相关化合物  $\text{CH}_2\text{-CHM}(\text{O})_x\text{SO}_2\text{G}$ （式中 G 是聚合后容易转化成  $\text{-OR}_c$  的基团，具体地说为如 Cl（或 Br）的卤素，因为卤素在聚合后例如与醇  $\text{RcOH}$  反应便很容易转换为  $\text{-OR}_c$ ）。我们已广泛地采用了这种技术，通过使用原料单体来制备重复单元 A，重复单元 A 或者为对磺酸酯苯乙烯（ $\text{CH}_2\text{-CH-Ph-SO}_2\text{OR}_c$ ，式中  $\text{-Ph-}$  为对亚苯基），或者为对磺酰氯苯乙烯（ $\text{CH}_2\text{-CH-Ph-SO}_2\text{Cl}$ ），前者便直接得到如下式的重复单元 A：



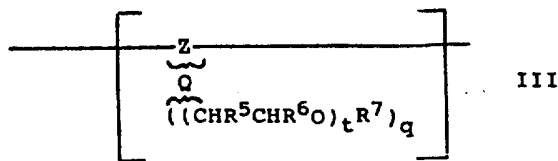
而后者便得到下式的重复单元 A



它能同RcOH酯化快速转换成上述 A 单元。事实上，我们宁可在这个体系里经过酰氯进行反应（见实例），因为对磺酸酯苯乙烯本身趋向于产生低分子量的聚合物，并且需要重复引发以促使完全聚合。而酰基氯顺利地聚合并获得高分子量物质。

如果用于本发明涂料组合物的聚合物含有烯化氧或聚（烯化氧）基团，这个方法本质上可提供用于涂料的抗污垢（抗粘附）特性，这同上文提及的欧洲专利公开号0182523A和英国专利公开号2167075A揭示的方法一样。这样的基团例如可包括或形成在通式 I 重复单元 A 的中间体 M（一个或多个）或残基Rc部分，或者这样的基团能够存在于重复单元 A 里，但不是连接基团 M 或残基Rc的部分。他们也可以作为Rd或Re的部分存在于通式 II 重复单元 B 中。另外，这种烯化氧或聚（烯化氧）基团能成为聚合物其它重复单元部分，但不与磺酸酯或硫酸酯基团相连（当它们在重复单元 A 里，便形成中间体 M 或残基Rc的部分，或包括 M 或Rc，或存在于重复单元 A 的其它部位。或者当它们在重复单元 B 里，它们便形成残基Rd或Re的部分）。这补充的或替换的含烯化氧或含聚（烯化氧）重复单元（即与磺酸酯或硫酸酯基团）不相连的单元）在下文称为重复单元 C。涂料组合物的可侵蚀聚合物含 0 至 50% 摩尔的重复单元 C 较好，

(0至40%摩尔更好，特别是0至30%摩尔)重复单元C(使用的话，较好至50%摩尔，更至40%摩尔并且特别是至30%摩尔的重复单元C)，这里聚烯化氧的链长通常包括1至200个这样的单元。较好的重复单元C为如下通式：



式中t是1至200的一个整数，转好为1至60，特别是1至20；

q是1至4的一个整数，转好为1或2；

Z是烃基残基或其取代衍生物(倘若为聚合物骨架的部分)，它在通式Ⅲ的重复单元C中可以相同或不同；

R<sup>5</sup>是氢或甲基，它在通式Ⅲ(当t或q为2或2以上时)的相同重复单元C里，或在通式Ⅲ的不同重复单元C里可以相同或不同；

R<sup>6</sup>是氢或甲基，它在通式Ⅲ(当t或q为2或2以上时)的相同重复单元C里，或在通式Ⅲ的不同重复单元C里可以相同或不同；

只是在单一单元(CHR<sup>5</sup>CHR<sup>6</sup>O)里，R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>不能都为甲基；

R<sup>7</sup>是氢或烷基(例如1至5个碳原子的低级烷基，如甲基)，或酰基，R<sup>7</sup>在通式Ⅲ(当q为2或2以上时)的相同重复单元C里，或在通式Ⅲ的不同重复单元C里可以相同或不同。在那里每个(CHR<sup>5</sup>CHR<sup>6</sup>O)基团通过中间体Q(一个或多个)同烃基残基乙连接，在q为2至4的情况下，每个(CHR<sup>5</sup>CHR<sup>6</sup>O)可以通过Q被连接到相同或不同的Z的碳原子上；

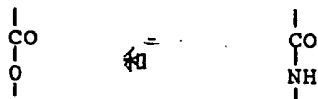
在重复单元C里Q代表1个或多个中间物，Q可以相同或不同，并且选自一个或多个直接键合和一个或多个原子或原子基团，提供

(CHR<sup>5</sup>CHR<sup>6</sup>O) 基同 Z 连接的一个或多个原子的链，只是如果这个碳原子形成主链聚合物骨架的部分，两个以上的 (CHR<sup>5</sup>CHR<sup>6</sup>O) 基团不能直接连到 Z 上的这个相同碳原子上。

在通式 III 的重复单元 C 里，借助于用 Q 表示的一个或多个中间体（即连接单元），把每个 (CHR<sup>5</sup>CHR<sup>6</sup>O) 基团同烃基残基连接，这中间体是选自一个或多个直接键合和一个或多个原子或原子基团，提供用于 (CHR<sup>5</sup>CHR<sup>6</sup>O)<sub>n</sub> 基团同 Z 连接。通常，Q 不含有水解性不稳定的键。虽然二个以上的 (CHR<sup>5</sup>CHR<sup>6</sup>O) 基团不能直接连接到 Z 的相同碳原子上（其中该碳原子形成主链聚合物骨架部分），但在 q 为 2 至 4 场合，每个 (CHR<sup>5</sup>CHR<sup>6</sup>O) 基团通过 Q 可从连到 Z 中相同的碳原子，在 Q 代表多于一个中间体情况下，可以连接到 Z 中相同或不同的碳原子上。应注意到在重复单元 C 中，大体上 Q 能够表示，直至 4 的单独中间体（在 q 为 4 情况里）。通式 III 的重复单元 C 中的 Q 可以相同或不同。

在通式 III 的重复单元 C 中，Z 例如可以是 -CH- 或 -CH-CH<sub>2</sub>- 或其取代的烷基衍生物（特别是 1 至 5 个碳原子的低级烷基，如甲基），例如 -C(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>- 或 -CH-C(CH<sub>3</sub>)H-。

尽管在通式 III 重复单元 C 里，Q 可代表一个或多个直接键合，但在本发明中较好 Q 是一或多个原子或原子基团，提供一个或多个原子的直接键，这样的链通常包括一个或多个碳和 / 或杂原子（特别为 N 和 / 或 O）。Q 提供的特别好的链的例子为：



式中上面的键用于连接 Z，底部的键用于连接 (CHR<sup>5</sup>CHR<sup>6</sup>O)。

在通式 III 的重复单元 C 里，较好 q 为 1 或 2（因此 Q 能表示 1，或最多

2 个中间体)。

通式Ⅲ的重复单元 C 由可聚合的烯属不饱和酯或酰胺聚合制的较好 (通常自由基引发) 该酯或酰胺由  $\alpha$ ,  $\beta$  不饱和羧酸 (或其可酯化的或可酰胺化的衍生物, 如酰氯或酸酐) 和式子为  $\text{HO}-(\text{CHR}^5\text{CHR}^6\text{O})_t\text{R}^7$  的羟基化合物反应 (形成酯) 或和通式为  $\text{H}_2\text{N}(\text{CHR}^5\text{CHR}^6\text{O})_t\text{R}^7$  的胺反应 (形成酰胺) 制得。用于形成酯或酰胺的较好的酸是丙烯酸或甲基丙烯酸 (特别为后者), 这样分别得到 C 的下式结构:



重复单元 C 也可以由  $\alpha$ ,  $\beta$  不饱和羧酸 (或者其可酯化的衍生物, 如酰基氯) 自身聚合制得, 例如丙烯酸或甲基丙烯酸 (或其酰基氯), 接着聚合物酸基团 (或酰基氯基团) 同烯化氧 (如环氧乙烷或环氧丙烷) 进行酯化反应。

另一方面, 重复单元 C 可以通过已经聚合的烯属不饱和  $\alpha$ ,  $\beta$  羧酸 (或它们的可酯化或可酰胺化的衍生物, 如: 酰基氯或酸酐), 用最好为式  $\text{HO}(\text{CHR}^5\text{CHR}^6\text{O})_t\text{R}^7$  的醇或式  $\text{H}_2\text{N}(\text{CHR}^5\text{CHR}^6\text{O})_t\text{R}^7$  的胺进行部分酯化或酰胺化来形成。如有留下的羧基 (未酯化或未酰胺化的), 与它与聚合物骨架相连的部分一起, 将提供结构 D 的酸性单元 (见后面; 与用烯化氧进行酯化时同时)。

正常的重复单元 C (假定存在), 均具有同样的特殊结构, 虽然本发明的范围打算包括具有多于一个特殊结构的重复单元 C 聚合物。

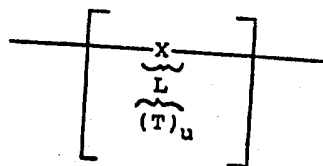
在式Ⅲ的重复单元 C 中, 实际上最好  $\text{R}^5$  和  $\text{R}^6$  是氢, 在这种情况下  $(\text{CHR}^5\text{CHR}^6\text{O})_t$  是  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_t$ 。可以选择  $\text{R}^5$  和  $\text{R}^6$  其中之一是氢, 另一个是

甲基，得到  $(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{HO})_t$  或  $(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_t$ 。这些基团可以从醇  $\text{HO}(\text{CHR}^5\text{CHR}^6\text{O})_t\text{R}^7$  或相应的胺  $\text{H}_x\text{N}(\text{CHR}^5\text{CHR}^6\text{O})_t\text{R}^7$  衍生。这里在聚合物中的  $\text{R}^5$  和  $\text{R}^6$  基的一部分是甲基，或者在 1 个或多个  $(\text{CHR}^5\text{CHR}^6\text{O})$  链中所有的  $\text{R}^5$  或  $\text{R}^6$  基可以是甲基，或者在 1 个或多个  $(\text{CHR}^5\text{CHR}^6\text{O})$  链中的  $i$  个或多个（但不是所有的） $\text{R}^5$  或  $\text{R}^6$  基可以是甲基。但无论如何，如同上文所述，在相同的单元  $(\text{CHR}^5\text{CHR}^6\text{O})$  中， $\text{R}^5$  和  $\text{R}^6$  不能都是甲基。实例中的一些链可以从胺如  $\text{H}_x\text{N}-(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_t(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{C}_4\text{H}_9$ （其中  $\text{CHR}^5\text{CHR}^6$  是  $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}$  和  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ， $t$  是 6 及  $\text{C}_4\text{H}_9$  是正丁基）或其它类似胺（不同的  $\text{CHR}^5\text{CHR}^6\text{O}$  和  $t$ ）中衍生；它也可以从醇如  $\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OR}$  中衍生。

应该了解，在许多情况下，式 III 重复单元 C 是从聚烷氧基单体（尤其如果是可从市场得到的）衍生的该单体可以具有不大的聚烷氧基链长，因此，总的来说， $n$  可以为非整数的平均值（虽然严格地讲  $n$  必须在任何具体的聚合物重复单元中均应为整数）。例如：我们可以按本发明从平均分子量为 420 的聚丙烯乙二醇单甲基丙烯酸酯衍生制备聚合物，这单体主要是  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_n\text{CH}_2$  和  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_n\text{CH}_2$  的等量混合物，得到相应的重复单元 C，其中  $n=5$  和  $n=6$ ，但  $n$  平均值约为 5.5。

$\text{R}^7$  是好是含 1-5 个碳原子的低到级烷基，如正丁基或（更好是）甲基，然而还可以是氢。

本发明用于涂料组合物的可浸蚀的聚合物，也可以随意包括 1 个或多个重复单元，其中含有酸性的和 / 或碱性的基团（不同于那些聚合物分子中的磺酸酯或硫酸酯水解衍生的基团）。这种重复单元在下文称为重复单元 D，并且本发明涂料组合物的聚合物，包括重复单元 D 为 0-30% 摩尔较好（0-20% 摩尔更好，特别是 0-10% 摩尔最好）（如含重复单元 D，直至 30% 摩尔较好，直至 20% 摩尔更好，特别是直至 10% 克分子最好）。酸性的或碱性的重复单元 D 最好是下式：



式中 X 在式 IV 的重复单元 D 中可以相同或不相同，可以是烃基或它们的取代衍生物（提供聚合物骨架部份）；

u 是 1-4 的整数；

T 的式 IV 的重复单元 D 中可以相同或不相同，是带有酸性或碱性取代基的基团（不同于那些可以从水解磷酸酯或硫酸酯衍生得到的基团）；并且其中每个 T 基团是通过一个或多个中间体 L 与烃基残基 X 连接，当 u 是 2-4 时可以通过 L 连接至 X 的相同或不同的碳原子上；并且

L 是 1 个或多个中间体并且在式 IV 的重复单元中，L 可以相同或不相同，是从 1 个或多个直接键合，或从一个或多个原子或由一个或多个原子提供的基团中选择，用以使一个 T 基团与 X 连接，但是当多于 2 个 T 基团时，它们不能直接连接到在 X 中的同样碳原子上去，该碳原子形成主键聚合物骨架部份。

最好重复单元 D 是从由 1 个或多个可聚合物的烯属不饱和单体（其中带有碱性基团如叔胺基或带有酸性基团如羧酸基）作用（通常是自由基引发）衍生的重复单元。例如，带有羧酸基的单体是丙烯酸、甲基丙烯酸、顺丁烯二酸、或反丁烯二酸，亚甲基丁二酸、N-异丁烯酰基丙氨酸、和 N-丙烯酰基羟基甘氨酸。例如，带有叔胺基的不饱和单体是甲基丙烯酸（N,N-二甲基-2-氨基乙基）酯。按我们目前的知识用于制备重复单元 D 的单体的最好例子是甲基丙烯酸、丙烯酸、顺丁烯二酸和甲基丙烯酸（N,N-二甲基-2-氨基乙基）酯。通常，重复单元 D（假定存在）都是相同的特殊结构，虽然本发明范围的意图是包括具有多个 1 个特殊

结构的重复单元D的聚合物。

用于本发明的涂料组合物的可侵蚀聚合物，除了包括含有如上面A或B概述的磺酸酯和/或硫酸酯基团的重复单元，并可选用含有亚烷基氧化物或聚(亚烷基氧化物)基团的重复单元C，以及可选用含有酸性和/或碱性基团的重复单元D之外，还可以随意包括1个或多个其它类型的重复单元。其它的重复单元，比如不同于那些含有磺酸酯或硫酸酯基团或具有重复单元C或D结构的基团的重复单元，下文中统称为重复单元E(为方便起见)。可侵蚀的聚合物包括0-99%摩尔(假定存在，直至99%摩尔)的重复单元E较好(更好是5-97%摩尔，尤其是30-95%摩尔这种重复单元)。这种其它重复单元E可以通过由1个或多个烯属不饱和单体(不同于那些在上文已提到的通常比较简单的已知类型的单体)的游离基加成聚合，或通过缩合或其它适宜于本发明可以制备的可侵蚀聚合物的聚合方法。形成重复单元E的游离基加成聚合的单体的例子包括烯属不饱和羧酸的酯和酰胺如丙烯酸或甲基丙烯酸酯(如，丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸酰胺、甲基丙烯酸酰胺等)， $\alpha$ -芳基单烯烃(如苯乙烯或 $\alpha$ -甲基苯乙烯)，乙烯酯如乙酸乙烯酯、乙烯基或亚乙烯基卤化物，如乙烯基氯和亚乙烯基氯，烯属不饱和腈如丙烯腈和异丁烯腈，及二烯烃如1-3-丁二烯、异戊烯和氯代戊二烯。

在本发明的涂料组合物中，较好的可侵蚀聚合物包括3-40%摩尔的1个或多个重复单元A和/或，0-40%摩尔的一个或多个重复单元C，0-20%摩尔的1个或多个重复单元D和5-97%摩尔的1个或多个重复单元E。特别好的聚合物包括3-30%摩尔的1个或多个重复单元A和/或B，0-30%摩尔的1个或多个重复单元C，0-10%摩尔的1个或多个重复单元D，和30-95%摩尔的1个或多个重复单元E。

本发明用作涂料组合物的可侵蚀聚合物，不一定是直链的聚合物，

也可以是支链和 / 或 ( 很小范围 ) 交链的聚合物。

应该理解, 可侵蚀聚合物的定义 ( 如上文所述 ) 还包括一种聚合物, 该聚合物中如果存在重复单元 D, 其中至少有一些酸性或碱性基团, 已转化成相应盐的阴离子或阳离子, 如就羧基来说的  $\text{CO}_2^-$  或就胺来说的季铵阳离子 ( 就 D 的定义而论, 这些仍被认为是羧基或氨基 )。这样的转化可能是有效的, 例如, 使聚合物结合到碱性或酸性介质中 ( 分别 )。

本发明用作涂料组合物的典型可侵蚀聚合物, 具有重量平均分子量 (Mw) 为 5,000-500,000 ( 多为 50,000-300,000 ), 虽然我们并不排除具有上述分子量范围之外的合适的可侵蚀聚合物也可以用于本发明的可能性。

我们认为, 包括 1 种或多种重复单元 A ( 如本文定义 ) 的可侵蚀聚合物, 本身是新的及可取得专利的化合物, 因此按也间提供这样的聚合物。

按照本发明进一步提供了一个处理物体表面的方法, 该方法包括将本文定义的涂料组合物施用于被处理的表面, 由此在表面上 ( 在除去液体载体后 ) 形成水可侵蚀的涂层, 该涂层由至少一种包括一种或多种从磺酸酯或硫酸酯中选择的可水解基团的聚合物组成, 它们是在水的环境中, 于环境暴露的涂层外表面的聚合物材料上经过水解相应的聚合物酸基而产生的。

事实上对于所说的涂料组合物的至少一种可侵蚀聚合物，将分散或溶解在合适用于组合物的介质、赋料或载体中。主要可包括水，如水基质的，但也可以是有机基质的（如二甲苯、甲醇、乙醇或乙醇/水基质）或甚至于一种液体预聚合物。其它需要的成分也可以包括在组合物中。这些例子包括附加的聚合材料（也可以选用水浸蚀的，但当然不是上述定义的）；一种或另一种杀生物剂（如灭藻剂、杀真菌剂、灭菌剂），但最好不基于锡递来赋予或增强防污能力；催化剂和增塑剂（或其它类型的稀释剂或填料）来用于进一步控制水解速率（如催化剂使加速，而增塑剂使减速）；可释放的（扩散控制）烃和硅油用于再进一步的增强防污能力（见上述）；稳定剂；填料；染料；颜料；抗锈剂；凝结剂；增稠剂；消沫剂；和/或其它因特别使用而需要的材料。这些物质（如果使用的话）可以通过任何合适的技术混合或配制成组合物。特别注意到：组合物是以涂料形式使用于表面，因此包括通常用于涂料配方的材料，如颜料和其它合适的成份（增量剂、稳定剂、增稠剂、凝结剂、消沫剂、表面活性剂等）。

本发明的方法适用于各种固体物品，如船、管子、及所有类型的机械，如钢和纸研磨机，它们具有一个或多个与水介质接触的表面，该水介质能够侵蚀施用涂料的表面。本发明特别适用于舰艇和船壳及其它航海环境中的结构。此外，按本发明方法处理的物体，其本身可以是一种固体涂层，如为了保护或装饰目的；已施用于被用物的涂层以及本身要求防止有机物粘附的涂层。在某些情况下，组合物可以是表面涂料配方部份，施用于表面，这种表面涂料配方作为组合物的赋料，不损害涂层的可侵蚀性。

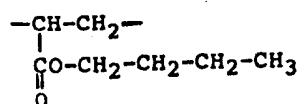
本发明处理的表面可以包括无机材料的表面如金层、玻璃、硅石和有机材料的表面如塑料物品和其它的聚合材料如上述涂层。

组合物使用于表面的最合适技术取决于具体的组合物及所涉及的表

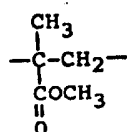
面，也取决于那些可能发生侵扰的情况。在适当的情况下，采用刷、压辊、底漆、浸渍、喷涂等工艺是应考虑。

下列实例将说明本发明。除了在聚合物中单体衍生物单元的部分以摩尔为基数表示比例外，除非另有规定，其余全部份数，百分含量及比率均以重量为基数。下列缩略语在实例中使用：

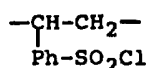
n-BA：丙烯酸正丁酯衍生的重复单元，如下式



MMA：甲基丙烯酸甲酯衍生的重复单元，如下式

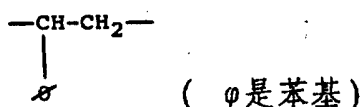


SSCl：对-磺酰氯基苯乙烯衍生的重复单元，如下式

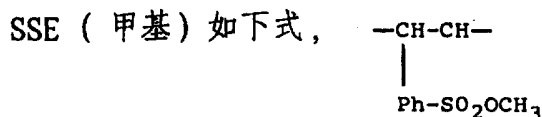


(-Ph-是对-亚苯基)

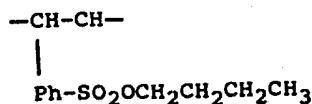
S：苯乙烯衍生的重复单元，如下式：



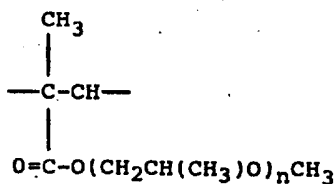
SSE (烷基)：从对-苯磺酸烷基酯苯乙烯衍生的重复单元，在括弧中的烷基为烷氧基中的烷基，例如，



SSW (正-丁基) 如下式,



PPGMA : 下式的重复单元:



其中n 是5 和6 (主要) (平均值n 约为5.5)

#### 实例1 - 15

本发明(实例1 - 15)的共聚物。通过使对-磺酰氯苯乙烯 (CH<sub>2</sub>=CH-Ph-SO<sub>2</sub>Cl 其中-Ph-是对位亚苯基) 与丙烯酸正丁酯和甲基丙烯酸甲酯, 或与丙烯酸正丁酯和苯乙烯共聚来制备。得到带有侧基 -Ph-SO<sub>2</sub>Cl-的共聚物, 接着用不同的链烷醇, 对其磺酰氯基进行酯化, 可以得到本发明的不同的共聚物。

合成对-磺酰氯苯乙烯:

将盛有300 毫升干燥的二甲基甲酰胺的烧瓶置于冰/盐浴内却至 3 °C, 于2 小时内向其中边搅拌边滴加亚硫酸氯(250 毫升), 再于1 小时内分批加入对-磺酸钠苯乙烯(200 克)。反应混合物于室温放非24小时, 将溶液倾注入冰中, 用甲(1000毫升)提取, 提取物用碳酸钠中和, 用水洗涤、硫酸镁干燥, 于30 °C真空蒸发除去溶剂, 最后过滤得到纯化的对-磺酰氯苯乙烯, 并于5 °C在暗处保存。

上述操作在下列文献中有详细描述: Kamgawa等(日本化学会通报 56 762 1983)。

合成带有侧磺酰氯基的共聚物:

(a) 用丙烯酸正丁酯及甲基丙烯酸甲酯作为共聚物单体介绍一个典型的聚合反应。

聚合是在四颈的反应容器内进行。将丙烯酸正丁酯(0.8 摩尔)和甲基丙烯酸甲酯(0.8 克分子)及二甲苯(500 毫升)加入反应瓶内,反应物在68℃搅拌1 小时。反应系统内通氮除去氧,在脱气后,先加入偶氮异丁腈(AIBN)引发剂(4.87克),再将含有对- 磺酰氯苯乙烯(0.4克分子)和AIBN引发剂(4.87克)及二甲苯(90毫升)的溶液,通过压缩泵,以每分钟2 毫升的速率加入搅拌的反应容器内,聚合在68℃持续24小时,形成共聚物。经化学分析发现,所用共聚单体反应得到共聚物中相应的重复单元,共聚物中重复单元的相对摩尔比例与用作起始共聚单体的克分子比例非常相近,这点适用于所有制备的共聚物。因此上述的共聚物的组成是:丙烯酸正丁酯(40% 摩尔) / 甲基丙烯酸甲酯(40% 摩尔) / 对磺酰氯苯乙烯(20% 摩尔)。

(b) 用丙烯酸正丁酯及苯乙烯作为共聚单体:

四颈烧瓶内加入二甲苯(100 毫升)和丙烯酸丁酯(0.08摩尔),在氮气下搅拌30分钟以除去溶解氧。加入AIBN引发剂(0.164 克),再将含有苯乙烯(0.08摩尔)、对- 磺酰氯苯乙烯(0.04摩尔)、二甲苯(100毫升)及AIBN(0.328克)的混合物于8 小时内加入反应混合物中。

聚合在68℃持续24小时,得到下列组成的共聚物:丙烯酸正丁酯(40%摩尔) / 苯乙烯(40% 摩尔) / 对- 磺酰氯苯乙烯(20% 摩尔)。

含有5 或10% 摩尔对- 磺酰氯苯乙烯的聚合物也可以用本方法制备。

含有侧链磺酰氯基的共聚物的酯化:

介绍一个典型的酯化反应。

采用(a) 或(b) 制备的共聚物在二甲苯中的溶液。向含有5 克共聚物(20% 摩尔含量的对- 磺酰氯苯乙烯)的溶液中,加入三乙胺( $2 \times 10^{-2}$  摩尔),反应混合物放置24小时,过滤除去三乙胺盐酸盐,得到一个透明的含有对- 磺酸酯苯乙烯单元(SSE 单元)的磺酸酯共聚物的二甲苯溶液。样品微量分析指出对所有制备的共聚物酯化是定量的。

按本发明的下列磺酸酯共聚物(如表1所示)是用上述方法制备的。

表 I

实例号	共聚体组合物 (单体和单体摩尔%)	SSCl 中间体使用 使用方法 (a) 或 (b)
1	n-BA/MMA/SSE (乙基) 40 40 20	a)
2	n-BA/MMA/SSE (正丁基) 40 40 20	a)
3	n-BA/MMA/SSE (正己基) 40 40 20	a)
4	n-BA/S/SSE (乙基) 40 40 20	b)
5	n-BA/S/SSE (正丙基) 40 40 20	b)
6	n-BA/S/SSE (异丙基) 40 40 20	b)
7	n-BA/S/SSE (正丁基) 40 40 20	b)
8	n-BA/S/SSE (异丁基) 40 40 20	b)
9	n-BA/S/SSE (叔丁基) 40 40 20	b)
10	n-BA/S/SSE (正己基) 40 40 20	b)
11	n-BA/S/SSE (环己基) 40 40 20	b)
12	n-BA/S/SSE (乙基) 45 45 10	b)
13	n-BA/S/SSE (正丙基) 45 45 10	b)
14	n-BA/S/SSE (正丁基) 45 45 10	b)
15	n-BA/S/SSE (正己基) 45 45 10	b)

实例1 至15的共聚物，所有的重量平均分子量(MW)范围是130000-240000 (由凝胶渗透色谱法测定)。

丙烯酸正丁酯 / 甲基丙烯酸甲酯 / 对磺酸酯苯乙烯(烷基) (47.5 / 47.5/5) 共聚物也可以制备(方法(a))但尚未试验。甲基丙烯酸甲酯 / 甲基丙烯酸聚丙二醇酯 / 对磺酸酯苯乙烯(烷基)也可以制备(通过类似于b的方法)但尚未试验。

#### 实例16-31

取实例1 - 15共聚物二甲苯溶液的样品，每个样品与氧化锌(白色颜料)以固体共聚物:氧化锌为65:35的比例(重量/重量)混合，形成简单涂料组合物(实例16-30)。在组合物中氧化锌颜料的存在，对于这些组合物中共聚物的水解性能的影响(可能发生在干燥后使用的涂层中)下面将评价。

每个组合物被干燥的并用研钵和研杵磨碎。在35℃，搅拌下将已知量的所需组合物悬浮于蒸馏水中，pH8.15(海水pH)，悬浮液用0.01摩尔氢氧化钠每小时滴定，以便维持最初pH，使磺酸酯转化为磺酸基的百分数可每小时估计。水解结果列于表2。为了比较效果，取65份含有33%市场上可得到的三丁基锡甲基丙烯酸酯共聚物(已知的自擦光聚合物)和67%聚甲基丙烯酸甲酯聚合物的混合物，35份氧化锌制备成组合物(实例31)，有机锡聚合物的水解情况可以类似方法测定。(见表2)

表 2

组合物 实验号	组合物所用 共聚体 实验号	随时间酯转化成酸基团 %							
		1hr	2hr	3hr	4hr	5hr	6hr	7hr	8hr
16	1	0.77	1.34	1.88	2.20	2.45	2.68	2.90	nm
17	2	5.10	7.30	8.60	9.51	10.34	11.15	11.74	nm
18	3	4.41	6.48	7.72	8.65	9.14	9.72	10.11	nm
19	4	0.99	1.47	1.91	2.19	2.45	2.63	2.80	nm
20	5	0.74	1.55	2.25	2.85	3.23	3.55	nm	nm
21	6	0.22	0.60	1.19	1.73	2.30	3.06	3.80	nm
22	7	5.19	7.23	8.43	9.27	10.12	10.86	11.53	12.12
23	8	3.87	7.63	11.70	12.40	13.30	14.10	nm	nm
24	9	5.60	10.80	16.40	21.30	27.60	32.40	nm	nm
25	10	4.17	6.29	7.55	8.44	9.03	9.68	10.04	10.52
26	11	3.07	4.99	6.31	7.91	8.36	8.78	nm	nm
27	12	0.35	0.65	0.90	1.11	1.31	1.47	1.59	nm
28	13	0.35	0.65	0.92	1.19	1.39	1.58	1.75	nm
29	14	0.55	1.22	1.88	2.30	2.78	3.19	nm	nm
30	15	0.37	0.95	1.52	1.91	2.45	2.65	nm	nm
31	-	0.47	0.78	0.99	1.14	1.30	1.41	1.55	1.68

从表2的结果可以看出，正如预料到的，含有10%摩尔对-磺酸酯苯乙烯(SSE)单元的共聚物水解较慢于含有20%摩尔对-磺酸酯苯乙烯的共聚物，其它聚合物是相同的(比较实例组：19,27,20,28,22,29,及25,30)。此外，也许意想不到的，含有长链对-磺酸烷基酯苯乙烯单元的共聚物，如对-磺酸正丁酯苯乙烯、对-磺酸异丁酯苯乙烯、对-磺酸叔丁酯苯乙烯、对-磺酸正己酯苯乙烯、对-磺酸环己酯苯乙烯，它们的水解快于由短链对-磺酸烷基酯苯乙烯的共聚物，如对-磺酸乙基酯苯乙烯、对-磺酸正丙酯苯乙烯、对-磺酸异丙酯苯乙烯的共聚物。(比较实例17,18,22,23,24,25,26，与实例16,19,20,21对照，它们均含20%摩尔的对-磺酸酯苯乙烯单元)。这一效果清楚地表明，能通过选择合适的烷基酯来达到控制涂料水解速度的有效度。应注意到，含有实例31共聚物的已知自擦光含锡共聚物，其水解速率大约相同于用实例27和28含有10%摩尔对-磺酸乙酯苯乙烯和对-磺酸正丙酯苯乙烯的共聚物(所有其它共聚物的水解速度在不同的程度上更快一些)。

此外，应注意到：开始时聚合物和颜料粒子紧密粘结在一起，形成的颗粒固体相悬浮于透明的水相中，但在水解发生时，由于与水解的聚合物相关联的氧化锌释放，因而水相变得越来越不透明(乳白色)。可以看到，似乎不透明度随着水解的比率而增加，这表明含共聚物的涂层的可侵蚀性是有实用性的。