

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03819511.9

[51] Int. Cl.

C08F 20/34 (2006.01)

C08F 20/60 (2006.01)

C08F 30/02 (2006.01)

C09D 5/16 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 8 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1330677C

[22] 申请日 2003.7.16 [21] 申请号 03819511.9
[30] 优先权
[32] 2002. 8. 9 [33] EP [31] 02255612.0
[86] 国际申请 PCT/EP2003/007693 2003.7.16
[87] 国际公布 WO2004/018533 英 2004.3.4
[85] 进入国家阶段日期 2005.2.16
[73] 专利权人 阿克佐诺贝尔国际涂料股份有限公司
地址 荷兰阿纳姆
[72] 发明人 R·莱恩斯 C·普赖斯
[56] 参考文献
US4012437A 1977.3.15
WO97/31042A 1997.8.28
EP0663409A 1995.7.19
EP0529693A 1995.7.19

审查员 肖 刚

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
代理人 刘金辉 林柏楠

权利要求书 3 页 说明书 10 页

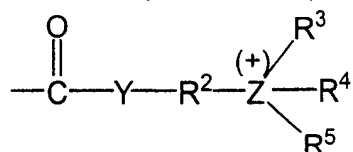
[54] 发明名称

酸封端的季化聚合物和包含该聚合物的组合物

[57] 摘要

本发明涉及一种包含与聚合物骨架键合的季铵基和/或季鏍基的聚合物, 所述季铵基和/或季鏍基被抗衡离子中和, 其中所述抗衡离子由具有包含 6 个或更多个碳原子的脂族、芳族或烷芳基烃基的酸的阴离子残基组成。 本发明进一步涉及该聚合物的制备、其在防污组合物中的用途以及包含该聚合物的防污组合物。

1. 一种包含下式季铵基和/或季磷基的海水不溶性聚合物:



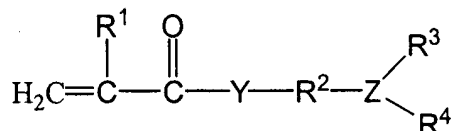
其中 Y 为 O 或 NH, Z 为 N 或 P, R^2 为 C_2 或 C_3 - C_{12} 二价烃基, R^3 和 R^4 独立地代表 C_1 - C_6 烷基, R^5 为 C_1 - C_5 烷基,

所述季铵基和/或季磷基与聚合物骨架键合, 并且

所述季铵基和/或季磷基由抗衡离子中和, 所述抗衡离子由具有包含 6 个或更多个碳原子的脂族、芳族或烷芳基烃基的酸的阴离子残基组成; 并且所述抗衡离子能够水解、离解或与海水物种交换而留下可溶于海水的聚合物骨架。

2. 制备包含与聚合物骨架键合的季铵基和/或季磷基并且包含能够水解、离解或与海水物种交换而留下可溶于海水的聚合物骨架的抗衡离子的海水不溶性聚合物的方法, 包括如下步骤:

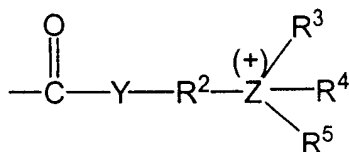
- 将式(I)的胺-或磷官能单体季化:



其中 Y 为 O 或 NH, Z 为 N 或 P, R^1 为氢原子或 C_1 - C_4 烷基, R^2 为 C_2 或 C_3 - C_{12} 二价烃基, R^3 和 R^4 独立地代表 C_1 - C_6 烷基;

- 季化的铵或磷单体的抗衡离子被衍生于具有包含 6 个或更多个碳原子的脂族、芳族或烷芳基烃基的酸的羧酸根置换;
- 将至少一种类型的长链、酸封端季铵单体和/或至少一种类型的长链、酸封端季磷官能单体聚合。

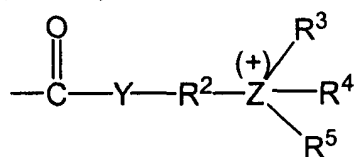
3. 包含与聚合物骨架键合的下式季铵基和/或季磷基的海水不溶性聚合物在防污涂料组合物中的用途:



其中 Y 为 O 或 NH, Z 为 N 或 P, R^2 为 C_2 或 C_3-C_{12} 二价烃基, R^3 和 R^4 独立地代表 C_1-C_6 烷基, R^5 为 C_1-C_5 烷基,

所述季铵基和/或季磷基由抗衡离子中和, 所述抗衡离子由具有包含 6 个或更多个碳原子的脂族、芳族或烷芳基烃基的酸的阴离子残基组成; 并且所述抗衡离子能够水解、离解或与海水物种交换而留下可溶于海水的聚合物骨架。

4. 防污涂料组合物, 包含具有海洋生物杀伤性能的成分和包含与聚合物骨架键合的下式季铵基和/或季磷基的海水不溶性聚合物:



其中 Y 为 O 或 NH, Z 为 N 或 P, R^2 为 C_2 或 C_3-C_{12} 二价烃基, R^3 和 R^4 独立地代表 C_1-C_6 烷基, R^5 为 C_1-C_5 烷基,

所述季铵基和/或季磷基由抗衡离子中和, 所述抗衡离子由具有包含 6 个或更多个碳原子的脂族、芳族或烷芳基烃基的酸的阴离子残基组成; 并且所述抗衡离子能够水解、离解或与海水物种交换而留下可溶于海水的聚合物骨架。

5. 根据权利要求 4 的涂料组合物, 其特征在于抗衡离子包含 6-50 个碳原子。

6. 根据权利要求 4 或 5 的涂料组合物, 其特征在于该涂料组合物额外包含松香材料。

7. 根据权利要求 6 的涂料组合物, 其特征在于该涂料组合物的基料包含重量比为 20: 80-95: 5 的松香材料和辅助成膜树脂的共混物, 所述辅助成膜树脂包含 20-100 重量%的季铵-和/或季磷官能的成膜聚合物(A)和至多 80 重量%的非水解的水不溶性成膜聚合物(B), 所述成膜聚合物(A)的季化基团被能够水解、离解或与海水物种交换而留下可溶于海水中的聚合物的基团封闭, 所述封闭基团为具有包含 6 个或更多个碳原子的脂族、芳族或烷芳基烃基的酸的阴离子残基。

8. 根据权利要求 7 的涂料组合物, 其特征在于基料包含重量比为 55:45-80: 20 的松香材料和辅助成膜树脂的共混物。

9. 根据权利要求7的涂料组合物,其特征在于辅助成膜树脂包含30-90重量%的能够水解或离解成可溶于海水中的聚合物的成膜聚合物(A)和70-10重量%的非水解的水不溶性成膜聚合物(B)。

10. 根据权利要求4或5的涂料组合物,其特征在于非水解的水不溶性成膜聚合物(B)为丙烯酸酯聚合物或乙烯基醚聚合物。

11. 根据权利要求4或5的涂料组合物,其特征在于基料包括基于总基料聚合物以至多50重量%存在的非聚合增塑剂。

12. 根据权利要求4-11中任一项的涂料组合物在保护浸没在水中的人造结构体中的用途。

13. 根据权利要求12的用途,用于保护船壳、浮标、钻井平台、石油生产装备和管道。

酸封端的季化聚合物和包含该聚合物的组合物

本发明涉及一种防污漆，尤其是用于海洋的防污漆。

浸没在水中的人造结构体如船壳、浮标、钻井平台、石油生产装备和管道易于被诸如绿藻和褐藻、藤壶、贝类等水生生物污损。这些结构体一般由金属制造，但是也可能包含其他结构材料，例如混凝土。这种污损在船壳上是有危害的，因为它增加了在船舶航行时穿过水的摩擦阻力，从而降低航速并提高燃料成本。这种污损在静态结构体例如钻井平台和石油生产装备的支柱上是有危害的，这首先因为厚厚的污损层对波浪和水流的阻力可在结构体中导致不可预见和潜在危险的应力，其次因为污损使得难以检查结构体的缺陷例如应力开裂和浸蚀。污损在管道例如冷却水进口和出口中是有危害的，因为有效横截面积因污损而减小，从而降低流速。

已知使用防污漆例如作为船壳上的面漆来抑制海洋生物如藤壶和藻类的沉积和生长，这通常是通过向海洋生物释放生物杀伤剂。

传统上讲，防污漆包含相对惰性的基料和从漆中浸出的生物杀伤性颜料。已经使用的基料是乙烯基树脂和松香。乙烯基树脂是海水不溶性的且基于它们的漆使用高颜料浓度以在颜料颗粒之间具有接触而确保浸出。松香是硬脆性树脂，在海水中具有非常轻微的溶解性。基于松香的防污漆被称为可溶性基质或浸蚀性漆。生物杀伤性颜料在使用时从松香基料的基质中非常缓慢地浸出，留下松香的骨架基质，后者在船壳表面上被洗去而使生物杀伤性颜料从漆膜深处浸出。

近年来很多成功的防污漆是基于聚合物基料的“自抛光共聚物”漆，生物杀伤性三有机锡结构部分化学键合于聚合物基料上且由海水逐渐从基料上水解生物杀伤性结构部分。在这类基料体系中，线性聚合物单元的侧基通过与海水反应而在第一步中断裂，留下的聚合物骨架因此变成水溶性或水分散性的。在第二步中，在船上的漆层表面处的水溶性或水分散性骨架被洗去或浸蚀。这类漆体系例如描述于 GB-A-1 457 590 中。因为三有机

锡的使用受到立法限制且在全世界范围内将被禁止，需要可以用于防污组合物中的替代防污物质。

GB-A-2 273 934 描述了替代基于有机锡的防污体系的基料体系。所述的可水解聚合物基料之一包含键合于聚合物骨架上的季铵基。该聚合物基料通过卤化物封端的季铵单体的共聚制备，所述单体中 R 基团之一具有(甲基)丙烯酰胺官能度。这些聚合物基料因卤化物封端的季铵基团而在海水中部分可溶。然而，因为整个基料在某种程度上从一开始就是海水可溶的，因此该漆较快速地浸蚀。

释放非生物杀伤性结构部分的自抛光共聚物漆描述于 EP-A-69 559、EP-A-204 456、EP-A-529 693、EP-A-779 304、WO-A-91/14743、WO-A-91/09915、GB-A-231 070 和 JP-A-9-286933 中。

US-A-4,675,051 描述了一种海洋防污漆，其逐渐溶于海水中且包含树脂形式的基料，该树脂通过使松香和含有至少一个伯或仲胺基的脂族多胺反应而生产。EP-A-802 243 描述了一种包含松香化合物、含有机甲硅烷基酯基的聚合物和防污剂的涂料组合物。

WO-A-02/02698 描述了一种逐渐溶于海水中的防污漆。该漆包含基料和具有海洋生物杀伤性能的成分。该基料包含松香材料和辅助成膜树脂。该辅助成膜树脂包含非水解的水不溶性成膜聚合物和酸官能的成膜聚合物，所述聚合物的酸基被季铵基或季磷基封闭。在第一步中，封闭基团水解、离解或与海水物种交换，结果留下的聚合物骨架在海水中变得可溶或可分散。在第二步中，在船上的漆层表面处的可溶性或可分散性骨架被洗去或浸蚀。

在酸官能聚合物上用作封闭基团的季铵基或季磷基的结构影响漆的溶解或浸蚀速率。尽管更长链的季铵基确保了漆的缓慢降解，但这些基团随着尺寸的增大而更具毒性。该毒性例如用于 JP-A-2-120372 中所述的防霉涂料组合物中。

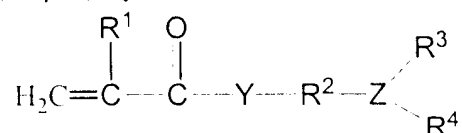
因此，需要包含其封闭基团可以水解、离解或与海水物种交换的被封闭官能基团的基料聚合物，结果留下的聚合物骨架在海水中变得可溶或可分散，其中所述封闭基团具有低毒性，优选为非生物杀伤的。

本发明涉及一种对上述问题/缺点提供了解决方案的聚合物。本发明进一步涉及该聚合物的制备，其在防污组合物中的用途，包含该聚合物的防污组合物以及该防污组合物在保护浸没在水中的人造结构体如船壳、浮标、钻井平台、石油生产装备和管道中的用途。

本发明的基料聚合物为包含与聚合物骨架键合(侧挂)的季铵基和/或季磷基的聚合物，所述季铵基和/或季磷基由抗衡离子中和，换句话说被封闭或封端。这些抗衡离子由具有包含至少 6 个碳原子的脂族、芳族或烷芳基烷基的酸的阴离子残基组成。

本发明进一步涉及一种制备该长链、羧酸根封端的季铵或季磷官能化聚合物的方法，该方法包括如下步骤：

- 将式(I)的胺-或磷官能单体季化：

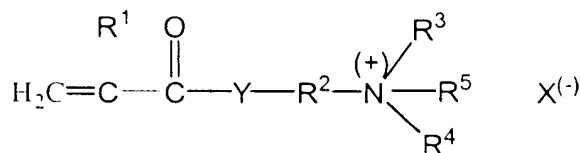


其中 Y 为 O 或 NH，Z 为 N 或 P，R¹ 为氢原子或 C₁-C₄ 烷基，优选氢或 C₁-C₂ 烷基，R² 为 C₂ 或 C₃-C₁₂ 二价烃基，优选 C₂ 或 C₃-C₈ 二价烃基，更优选 C₂ 或 C₃-C₄ 二价烃基，R³ 和 R⁴ 独立地代表 C₁-C₆ 烷基，优选甲基，或任选取代的苯基；

- 季化的铵或磷单体的抗衡离子被衍生于具有包含 6 个或更多个碳原子的脂族、芳族或烷芳基烷基的酸的羧酸根置换；这导致季化单体被抗衡离子封端，其中抗衡离子由具有包含 6 个或更多个碳原子的脂族烷基的酸的阴离子残基组成；
- 将至少一种类型的长链、酸封端季铵单体和/或至少一种类型的长链、酸封端季磷官能单体聚合。

式(I)的胺-或磷官能单体的季化可以通过使单体(I)与碳酸二酯，优选具有至多 6 个碳原子的碳酸二酯如碳酸二甲酯、碳酸乙基甲基酯、碳酸二乙酯和碳酸二丙酯反应而进行。最优选使用碳酸二甲酯的反应。

例如，式(I)的胺官能单体使用碳酸二酯的季化导致式(II)的季铵官能单体：



其中 Y、R¹、R²、R³ 和 R⁴ 如上所述，R⁵ 为 C₁-C₅ 烷基，优选 R⁵ 为甲基，且 X 为碳酸二酯的阴离子残基。反应条件可以如 EP-A-291 074 对叔胺 R^xR^yR^zN(其中 R^x、R^y 和 R^z 代表烃残基)的季化所述。例如，式(I)的胺官能单体和碳酸二酯可以 0.2-5 的摩尔比使用。通常，该反应可以在溶剂存在或不存在下在 20-200°C 的反应温度下进行。

优选该反应在 115-135°C 的温度下在醇，优选甲醇存在下于约 90-100psi(6.1×10⁵-6.8×10⁵Pa)的加压下进行。

季铵或季磷单体的碳酸根抗衡离子的置换可以使用具有包含 6 个或多个碳原子的脂族、芳族或烷芳基烃基的酸进行。例如，该酸可以是碳酸、磺酸或硫酸。优选该酸包含 6 个或多个碳原子，更优选 8 个或多个碳原子。该酸优选包含至多 50 个碳原子，甚至更优选至多 30 个碳原子，最优选至多 20 个碳原子。

长链、酸封端季铵-或季磷官能单体或季官能单体的混合物的聚合可以使用各种共聚单体，任选共聚单体的混合物进行。例如，可以使用不饱和单体进行加成共聚，所述单体通过使烷基、烷氧基烷基、碳环或杂环醇或胺的酯或酰胺与不饱和羧酸反应而制备且例如为丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸甲酯，丙烯酸丁酯或甲基丙烯酸丁酯，丙烯酸异丁酯或甲基丙烯酸异丁酯以及丙烯酸异冰片酯或甲基丙烯酸异冰片酯。另外，不饱和共聚单体可以是乙烯基化合物，例如苯乙烯、乙烯基吡咯烷酮或乙酸乙烯酯。

包含具有衍生于包含 6 个或多个碳原子的脂族、芳族或烷芳基烃基的酸的抗衡离子的季铵基和/或季磷基的聚合物可以通过聚合至少一种类型的上述长链、酸封端季官能单体而制备。另外，它可以通过使含有季铵基和/或季磷基的聚合物与具有包含 6 个或多个碳原子的脂族、芳族或烷芳基烃基的酸反应而制备。

本发明进一步涉及包含与聚合物骨架键合的季铵基和/或季磷基的聚合物在防污涂料组合物中的用途，所述季铵基和/或季磷基由抗衡离子中和，其中所述抗衡离子由具有包含 6 个或多个碳原子的脂族、芳族或烷

芳基烃基的酸的阴离子残基组成。

本发明进一步涉及包含具有海洋生物杀伤性能的成分和包含与聚合物骨架键合的季铵基和/或季磷基的聚合物的防污涂料组合物，所述季铵基和/或季磷基由抗衡离子中和，其中所述抗衡离子由具有包含6个或更多个碳原子的脂族、芳族或烷芳基烃基的酸的阴离子残基组成。

本发明的漆在海水中溶解或浸蚀的速率可以通过封闭基团的结构进行调节，基本不具有与所释放的基团的毒性相关的问题。优选封闭基团包含一种或多种具有包含6-50个，更优选6-20个碳原子的脂族烃基的酸的阴离子残基。

根据本发明的另一实施方案，除了具有海洋生物杀伤性能的成分和包含季铵基和/或季磷基的聚合物(所述季铵基和/或季磷基由抗衡离子中和，所述抗衡离子由具有包含6个或更多个碳原子的脂族、芳族或烷芳基烃基的酸的阴离子残基组成)外，该漆还包含松香材料。

松香不是非常好的成膜剂，且已知向基于松香的防污漆中加入其他成膜树脂。因此，本发明包含松香材料的防污涂料组合物优选额外包含非水解的水不溶性成膜聚合物。松香材料与长链、酸封端季官能聚合物以及任选一种或多种其他成膜树脂之间的比例影响漆膜的强度和/或基于松香的漆基质在具有海洋生物杀伤性能的成分从漆中浸出之后的可靠浸蚀。

根据本发明的优选实施方案，防污漆具有的基料包含重量比为20:80-95:5的松香材料和辅助成膜树脂的共混物，所述辅助成膜树脂包含20-100重量%的季铵-和/或季磷官能的成膜聚合物(A)和80-20重量%的非水解的水不溶性成膜聚合物(B)，所述成膜聚合物(A)的季化基团被能够水解、离解或与海水物种交换而留下可溶于海水中的聚合物的基团封闭，所述封闭基团为具有包含6个或更多个碳原子的脂族、芳族或烷芳基烃基的酸的阴离子残基。

可以加入包含具有海洋生物杀伤性能的成分和长链、酸封端季官能聚合物的组合物中的松香材料优选为松香，更具体的是木松香或者是浮油松香(tall rosin)或树胶松香(gum rosin)。松香的主要化学成分为松香酸。松香可以是市售的任何品级，优选以WW(水白)松香销售的那些。松香材料还

可以是松香衍生物，例如马来酸化或富马酸化松香，氢化松香，甲酰化松香或聚合松香，或松香金属盐如松香酸钙、镁、铜或锌。

非水解的水不溶性成膜聚合物(B)例如可以为乙烯基醚聚合物，例如聚(乙烯基烷基醚)或乙烯基烷基醚与乙酸乙烯酯或氯乙烯的共聚物，丙烯酸酯聚合物如优选在烷基中含有 1-6 个碳原子且可以含有共聚单体如丙烯腈或苯乙烯的一种或多种丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯的均聚物或共聚物，或乙酸乙烯酯聚合物如聚乙酸乙烯酯或乙酸乙烯酯/氯乙烯共聚物。聚合物(B)还可以是多胺，特别是具有增塑效果的聚酰胺，如脂肪酸二聚体的聚酰胺或以商标“Santiciser”销售的聚酰胺。

我们已经发现本发明的漆在非水解的水不溶性成膜聚合物(B)存在于该组合物中时具有成膜和浸蚀性能的最佳组合。最优选松香与总辅助成膜树脂的重量比为 25:75，50:50 或 55:45，至多为 80:20。水解或离解性成膜聚合物(A)优选占辅助成膜树脂的至少 30 重量%，最优选至少 50 重量%，至多占 80 或 90 重量%，剩余的为非水解的水不溶性聚合物(B)。

松香和形成辅助成膜树脂的聚合物可以在常见溶剂中混合，所述溶剂构成漆溶剂的至少一部分且例如为芳族烃类如二甲苯、甲苯或三甲基苯，醇类如正丁醇，醚醇如丁氧基乙醇或甲氧基丙醇，酯类如乙酸丁酯或乙酸异戊酯，醚-酯如乙酸乙氧基乙酯或乙酸甲氧基丙酯，酮类如甲基异丁基酮或甲基异戊基酮，脂族烃如石油溶剂，或这些溶剂中两种或更多种的混合物。

含或不含松香的本发明防污漆可以包括非聚合增塑剂。该增塑剂例如基于总基料聚合物可以以至多 50 重量%，最优选至少 10 重量%和至多 35 重量%存在。该类增塑剂的实例是邻苯二甲酸酯如邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸丁基苄基酯或邻苯二甲酸二辛基酯，磷酸三酯如磷酸三甲苯酯或磷酸三(异丙基)苯酯，或氯化石蜡。

具有海洋生物杀伤性能的成分通常为用于水生生物的生物杀伤剂或颜料，或其混合物。该生物杀伤剂和/或颜料可以使用常规混漆技术与基料混合。当具有海洋生物杀伤性能的成分为颜料时，它可以为该漆的颜料的一部分或全部。该涂料组合物优选具有的颜料体积浓度例如为 15-55%。

当具有海洋生物杀伤性能的成分为颜料时，该颜料可以包括金属颜料(metalliferous pigment)，例如在海水中的溶解度为 0.5-10ppm(重量)的金属颜料。也用作水生生物杀伤剂的该类颜料的实例包括铜或锌化合物，如氧化亚铜、硫氰酸亚铜、硫酸亚铜、亚乙基双(二硫代氨基甲酸)锌、二甲基二硫代氨基甲酸锌、2-巯基吡啶锌氧化物、2-巯基吡啶铜氧化物、二乙基二硫代氨基甲酸锌、树脂酸铜或亚乙基双(二硫代氨基甲酸)亚铜。其他在海水中的溶解度为 0.5-10ppm 的微溶性颜料包括硫酸钡、硫酸钙、白云石和氧化锌。可以使用微溶性颜料的混合物；例如可以将为高度有效的生物杀伤性颜料的氧化亚铜、硫氰酸亚铜或亚乙基双(二硫代氨基甲酸)锌与作为生物杀伤剂不太有效但稍微更快速溶解于海水中的氧化锌混合。金属铜可以作为水生生物杀伤剂存在，例如以薄片或粉末形式存在。

该防污涂料组合物可以含有用于海洋生物的非金属生物杀伤剂，即具有海洋生物杀伤性能且为生物杀伤剂但不是颜料的成分。该类化合物的实例是二硫化四甲基秋兰姆、亚甲基双(硫氰酸酯)、克菌丹、三苯基硼吡啶鎓、取代的异噻唑啉酮如 4,5-二氯-2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮、2-甲巯基-4-叔丁基氨基-6-环丙基氨基均三嗪、N-3,4-二氯苯基-N',N'-二甲基脲(“Diuron”)、2-(硫氰酸基甲巯基)苯并噻唑、2,4,5,6-四氯间苯二氯、益发灵(dichlorofluanid)、甲基益发灵(tolylfluanid)、2-(对氯苯基)-3-氰基-4-溴-5-三氟甲基吡咯、3-丁基-5-(二溴亚甲基)-2(5H)-呋喃酮和 2,3,5,6-四氯-4-(甲基磺酰基)吡啶。该非金属生物杀伤剂可以在不含铜或甚至不含金属或不含颜料的防污涂料中用作该涂料的唯一生物杀伤剂。

防污组合物任选包含一种或多种酸官能生物杀伤剂，例如(9E)-4-(6,10-二甲基辛-9,11-二烯基)呋喃-2-甲酸和对-(磺基氧基)肉桂酸(zosteric acid)。该非金属酸官能生物杀伤剂(的混合物)可以在不含铜或甚至不含金属或不含颜料的防污涂料中用作该涂料的唯一生物杀伤剂。

除了通常为用于水生生物的生物杀伤剂或颜料或其混合物的具有海洋生物杀伤性能的成分外，该涂料组合物可以含有(其他)颜料。例如对海水没有反应性且可以高度不溶于海水(溶解度低于 0.5ppm(重量))中的颜料，如二氧化钛或氧化铁或有机颜料如酞菁或偶氮颜料。该高度不溶性颜料基

于该漆的总颜料组分优选以低于 60 重量%，最优选低于 40 重量%的量使用。

该涂料组合物可以额外含有其他添加剂，例如常规增稠剂，特别是触变胶如二氧化硅或膨润土和/或稳定剂如沸石或脂族或芳族胺如脱氢枞胺。

本发明将参考下列实施例进行阐述。这些实施例用于说明本发明而不能被认为以任何方式限制其范围。

实施例 1

使用棕榈酸以下列方式中和三甲基铵丙基甲基丙烯酰胺的甲基碳酸盐。

将固态棕榈酸(60.26g, 0.235mol)加入三甲基铵丙基甲基丙烯酰胺的甲基碳酸盐(61.18g, 0.235mol)的甲醇溶液(300ml)中。将鼓泡的悬浮液(释放 CO₂ 气体)在室温和 N₂ 气氛下搅拌过夜。将所得溶液加热到 35°C 并再保持 1 小时，以确保反应完全。在减压下蒸发除去溶剂，得到灰白色固体/半固体，¹H-NMR 证实其为所需产物，无需进一步提纯就可使用。

上述试验在常用于该反应的条件下进行。这些反应条件的改变是可能的。例如，可以使用另外的溶剂如乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇或这些溶剂与二甲苯的共混物来得到可以直接(不加分离)供入聚合步骤的单体溶液。此外，该反应可以在高温下进行更短的时间。

实施例 2

将在实施例 1 中制备的三甲基铵丙基甲基丙烯酰胺棕榈酸盐与甲基丙烯酸异冰片酯(iBoMA)(20:80)聚合，以得到 50%固含量的聚合物溶液。

制备在(3:1)二甲苯:丁醇(50g)、iBoMA(208.96g, 0.940mol)和 2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)AMBN 引发剂(2.26g, 0.118mol, 1mol%)中包含三甲基铵丙基甲基丙烯酰胺棕榈酸盐(103.57g, 0.235mol)的进料溶液。在机械搅拌和 N₂ 气氛下将该进料溶液在 3.5 小时内于 85°C 下滴加到含有(3:1)二甲苯:丁醇(265g)的反应容器中。单体加料完成后，将温度升至 95°C 并加入增加量的 AMBN(1.13g, 0.0059mol, 0.5mol%)。将反应在该高温下维持 1 小时。将聚合物溶液转移到储存容器中冷却。

上述试验在常用于该反应的条件下进行，但可以对这些条件进行变化。

包括常规漆溶剂的其他溶剂或溶剂共混物可以用作替代物。其他共聚单体例如为(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、苯乙烯和其他乙烯基单体。还可以改变单体的比例。通常而言,季官能酸封端单体的存在量为15-30mol%。聚合物溶液的粘度应使材料通常可以配制成固体百分数超过30%,或超过40%且例如低于75%。此外,可以使用其他引发剂如 α,α' -偶氮异丁腈(AIBN)。

实施例 3

使用高速分散机以所示重量%将下列材料混合,形成根据本发明的含铜防污漆。

名称	说明	干膜体积	重量%
棕榈酸根封端的树脂	树脂溶液	21.61	16.37
氢醌	抑制剂	0.24	0.10
Tixogel MP [®]	有机粘土胶凝剂	2.42	1.36
二氧化硅-Wacker HDK-N20 [®]	触变胶	1.47	1.01
二甲苯	溶剂	-	3.05
Hansa-Scarlet RN-C [®]	颜料	5.10	2.27
Copper Omadine [®]	生物杀伤剂	6.77	3.89
氧化锌	颜料	6.76	11.63
氧化亚铜	生物杀伤剂	20.25	36.73
Lutonal A25 [®] (聚乙烯基乙基醚)	增塑剂	11.93	3.54
甲基异戊基酮	溶剂	-	2.27

实施例 4

使用高速分散机以所示重量%将下列材料混合,形成根据本发明的不含铜防污漆。

名称	说明	干膜体积	重量%
棕榈酸根封端的树脂	树脂溶液	43.24	36.29
二甲苯	溶剂	-	5.09
Bentone SD1 [®]	有机粘土胶凝剂	1.01	0.52
二氧化硅-Wacker HDK-N20 [®]	触变胶	0.68	0.52
Anti-Terra 203 [®]	分散剂	0.76	0.46
Irgarol 1051 [®]	生物杀伤剂	12.94	4.93
氧化锌	颜料	21.45	40.88
Zinc Omadine [®]	生物杀伤剂	6.33	3.91
Lutonal A25 [®] (聚乙烯基乙基醚)	增塑剂	10.81	3.56

二氧化钛(金红石型)	颜料	2.77	3.84
------------	----	------	------

实施例 5

使用高速分散机以所示重量%将下列材料混合，形成根据本发明的不含锌和铜的防污漆。

名称	说明	干膜体积	重量%
棕榈酸根封端的树脂	树脂溶液	34.61	28.87
二甲苯	溶剂	-	4.63
Tixogel MP [®]	有机粘土胶凝剂	1.43	1.01
二氧化硅-Wacker HDK-N20 [®]	触变胶	0.35	0.30
Sea-Nine 211 [®]	生物杀伤剂	6.89	9.94
Preventol A5 [®]	生物杀伤剂	8.69	5.12
氧化铁(Bayferrox Red 130BM [®])	颜料	3.32	6.53
Lutonal A25 [®] (聚乙烯基乙基醚)	增塑剂	8.65	3.23
Dolomite Microdol H extra [®]	填料	36.06	40.36