



[12]发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 90109849.3

[51] Int.Cl⁵

C08F212 / 08

[43] 公开日 1991年7月10日

[22]申请日 90.11.20

[30]优先权

[32]89.11.20 [33]GB [31]8926210.9

[32]90.9.18 [33]GB [31]9020375.3

[71]申请人 帝国化学工业公司

地址 英国英格兰

[72]发明人 克里斯托弗·查尔斯·莫列特

约翰·杰弗里·杰勒德

埃丽卡·玛丽亚·弗莱彻

[74]专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 杨厚昌

C09D125 / 08

说明书页数: 32 附图页数:

[54]发明名称 用于易受水浸蚀涂料的聚合物体系的
制备方法

[57]摘要

可用作涂料组合物的活性组分的聚合物体系的生产方法,该涂料组合物适用于表面处理以便在表面上形成易受水浸蚀的涂层。在所提供的二步法中,先形成包括苯乙烯磺酰卤单元的第一种聚合物,然后在第一种聚合物的存在下,形成含少量或不含苯乙烯磺酰卤的第二种聚合物;或反之亦然,随后用链烷醇(优选的为甲醇)酯化酰基卤基团。此聚合物体系还包括苯乙烯单元,以及,特别优选的是在第一步和/或第二步聚合反应中将甲基丙烯酸烷基酯单元包含进去。

< 21 >

权 利 要 求 书

1、生产聚合物体系的方法，该方法包括：

(I) 在有机溶剂介质中使用单体混合物进行自由基引发的聚合反应，该混合物包括5—40摩尔%的苯乙烯磺酰卤和至少为一种的选自苯乙烯和一种或多种其他烯属不饱和单体的单体，其中，至少有70重量%的用于所说的聚合反应(I)的苯乙烯磺酰卤在聚合反应开始前已存在，由此形成聚合物A；

(II) 在有机溶剂介质中使用单体混合物进行另一种自由基引发的聚合反应，该单体混合物包括不超过10摩尔%的苯乙烯磺酰卤，还包括至少为一种的选自苯乙烯和一种或多种其他烯属不饱和单体的单体，由此制得聚合物B；

而在其中，或者使聚合反应(I)在聚合反应(II)之前进行，在此种情况下，聚合反应(I)是在聚合物A的存在下进行的；或者使聚合反应(II)在聚合反应(I)之前进行，在此种情况下，聚合反应(I)是在聚合物B的存在下进行的，

并在其中，以在聚合反应(I)和(II)中所用的全部单体计，所用的苯乙烯磺酰卤的量为4—20摩尔%，其中在(I)和/或(II)中必须使用苯乙烯，使苯乙烯的量至少占在(I)和(II)中所用的全部单体量的10摩尔%，其中在(I)和/或(II)中必须使用一种或多种其他烯属不饱和单体，其用量至少占在(I)和(II)中所用的全部单体量的10摩尔%；和

(III) 用醇酯化至少为50%的所形成的聚合物体系中的磺酰卤基，形成相应的磺酸烷基酯基，所用的醇为其烷基中含有1—5个碳原子的链烷醇。

2、根据权利要求1的方法，其中在聚合反应(I)的单体混合物中的苯乙烯磺酰卤的含量在5—30摩尔%范围内。

3、根据权利要求1或2的方法，其中在聚合反应开始前，将基本上100重量%的用于聚合反应(I)的苯乙烯磺酰卤加入之。

4、根据前述任何一项权利要求的方法，其中在聚合反应(II)的单体混合物中的苯乙烯磺酰卤的含量不超过5摩尔%。

5、根据前述任何一项权利要求的方法，其中聚合反应(I)在聚合反应(II)之前进行。

6、根据前述任何一项权利要求的方法，其中苯乙烯磺酰卤的用量占聚合反应(I)和(II)中所用全部单体量的4—15摩尔%。

7、根据前述任何一项权利要求的方法，其中在(I)和/或(II)中使用苯乙烯，苯乙烯的用量占(I)和(II)中所用全部单体总量的10—60摩尔%。

8、根据前述任何一项权利要求的方法，其中在(I)和/或(II)中使用所说的一种或多种其他烯属不饱和单体，其用量占(I)和(II)中所用的全部单体总量的25—86摩尔%。

9、根据前述任何一项权利要求的方法，其中在步骤(III)中，将80%的如此制得的聚合物体系中的磺酰卤基酯化为相应的磺酸烷基酯基。

10、根据前述任何一项权利要求的方法，其中在步骤(III)中所用的链烷醇为甲醇，由此酯化后形成磺酸甲基酯基。

11、根据前述任何一项权利要求的方法，其中所用的苯乙烯磺酰卤是苯乙烯磺酰氯。

12、根据前述任何一项权利要求的方法，其中所说的一种或多

种其他烯属不饱和单体包括至少为一种的由以下通式表示的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯： $\text{CH}_2=\text{CR}^1\text{COOR}^2$ ，其中 R^1 是H或甲基， R^2 是1—20个碳原子的烷基或环烷基。

13、根据前述任何一项权利要求的方法，其中在聚合反应(I)和/或(II)中包括至少为一种的在烷基中含有1—5个碳原子的甲基丙烯酸烷基酯。

14、根据权利要求13的方法，其中至少在聚合反应(II)中使用至少为一种的甲基丙烯酸烷基酯。

15、根据权利要求13或权利要求14的方法，其中在聚合反应(I)和聚合反应(II)两步中至少使用一种甲基丙烯酸烷基酯。

16、根据权利要求13—15中任何一项权利要求的方法，其中在聚合反应(I)中的甲基丙烯酸烷基酯的用量在0—50摩尔%范围内。

17、根据权利要求13—16中任何一项权利要求的方法，其中在聚合反应(II)中甲基丙烯酸烷基酯的用量至少为10摩尔%。

18、根据权利要求13—17中任何一项权利要求的方法，其中用于(I)和(II)的甲基丙烯酸烷基酯的总量至少为5摩尔%。

19、根据权利要求13—18中任何一项权利要求的方法，其中所说的至少为一种的甲基丙烯酸烷基酯选自甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸正丁酯。

20、根据前述任何一项权利要求的方法，其中在聚合反应(I)和/或(II)中包括至少为一种的在烷基中含有1—8个碳原子的丙烯酸烷基酯。

21、根据权利要求20的方法，其中至少在聚合反应(I)中使用所说的至少为一种的丙烯酸烷基酯。

22、根据权利要求21的方法，其中在聚合反应(I)和聚合反应(II)的两步中使用所说的至少为一种的丙烯酸烷基酯。

23、根据权利要求20—22中任何一项权利要求的方法，其中聚合反应(I)中丙烯酸烷基酯的用量在20—90摩尔%范围内。

24、根据权利要求20—23中任何一项权利要求的方法，其中在聚合反应(II)中丙烯酸烷基酯的用量在0—50摩尔%范围内。

25、根据权利要求20—24中任何一项权利要求的方法，其中在(I)和(II)中所用的丙烯酸烷基酯的总量至少为10摩尔%。

26、根据权利要求20—25中任何一项权利要求的方法，其中所说的至少为一种的丙烯酸烷基酯选自丙烯酸正丁酯和丙烯酸—2—乙基己基酯。

27、根据前述任何一项权利要求的方法，其中仅在聚合反应(II)中使用苯乙烯，而在聚合反应(I)中不使用苯乙烯。

28、根据前述任何一项权利要求的方法，其中在(II)中所用的苯乙烯量处在10—100摩尔%范围内。

29、根据前述任何一项权利要求的方法，它包括以下的单体：
——在聚合反应(I)中：

5—30摩尔%的苯乙烯磺酰卤，

0摩尔%的苯乙烯，

0—50摩尔%的至少为一种的甲基丙烯酸的C₁—C₅的烷基酯，和

20—90摩尔%的至少为一种的丙烯酸的C₁—C₈的烷基酯，

——在聚合反应(II)中：

0—10摩尔%的苯乙烯磺酰氯，

20—80摩尔%的苯乙烯，

10—70摩尔%的至少为一种的甲基丙烯酸的C₁—C₅的烷基酯，
和

0—50摩尔%的至少为一种的丙烯酸的C₁—C₅的烷基酯，
——在(I)和(II)中的总量中：

4—15摩尔%的苯乙烯磺酰卤，

10—60摩尔%的苯乙烯，

5—65摩尔%的至少为一种的甲基丙烯酸的C₁—C₅的烷基酯，

10—50摩尔%的至少为一种的丙烯酸的C₁—C₅的烷基酯。

30、根据前述任何一项权利要求的方法，其中在(I)和(II)中所用的有机溶剂是二甲苯。

31、根据前述任何一项权利要求的方法，其中这样生产的聚合物体系的玻璃化转变温度(T_g)在0—30°C的范围内。

32、根据前述任何一项权利要求的方法，其中在(I)中生产的单一聚合物的T_g在-30—30°C的范围内。

33、根据前述任何一项权利要求的方法，其中在(II)中生产的单一聚合物的T_g在10—100°C的范围内。

34、根据前述任何一项权利要求的方法所生产的聚合物体系。

35、涂料组合物，它包括被含在有机溶剂介质中的权利要求34的聚合物体系。

36、根据权利要求35的涂料组合物，它呈现油漆组合物的形式。

37、用权利要求35或36的组合物处理表面，以便在其上形成一种易受水浸出的涂层。

用于易受水浸蚀涂料的
聚合物体系的制备方法

本发明与某种用作涂料组合物的活性组分的聚合物体系的生产方法有关。该涂料组合物适用于表面处理，在表面上形成易受水浸蚀的涂层。本发明还与用这种方法制备的聚合物体系、含这种聚合物体系的涂料组合物、以及用该组合物进行的表面处理有关。

众所周知，在表面上、特别是在处于水中的表面上粘附生物体会带来问题。这些问题的一个实例是水下表面的沾污，诸如在海洋、河流、湖泊、沟渠、游泳池、工业设备、管道等表面。这种沾污是由于在这些表面附着各种微生物和其他生物体引起的，这些生物体然后生长和繁殖，最后导致有关表面的严重问题。特别重要的是船体的情况，海洋生物在船体上生长、增加了船体穿水运行时的摩擦阻力，因而增加了燃料消耗和/或减慢了船的速度。在干船坞通过清除和重新油漆船体可除去生长物，但这种清除是极为昂贵和耗时的。

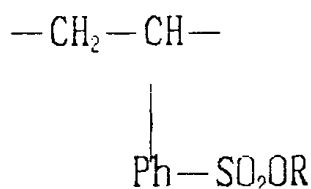
解决这些问题的一个方法是使用生物杀伤剂(这里，“生物杀伤剂”是指对于各种微生物有毒害作用并能将其毁灭的物质，包括杀菌剂、杀藻剂等)。因此，已知将防污涂料应用到船体上，其中的活性组分是生物杀伤剂，它在一定的时间内被缓慢地从涂料中释放出，其浓度足以使接近被防护表面处的海洋生物死亡。最后，涂料中的生物杀伤剂之浓度下降到致死浓度以下，必须更新涂料。这种方法一度曾为减少表面沾污提供了有效的手段。

一种可变化的并被广泛应用的改进方法是使用含有可浸蚀的聚

合物的防污涂料，这种聚合物包括可水解的有机锡生物杀伤剂基团，其中，有机锡生物杀伤剂化合物是以连接到聚合主链上的可水解基团的形式存在的。这些连接键被水解后，释放出有毒的有机锡材料，随后剩余的易受水浸蚀的聚合物之残留物，通过船穿过海水的运动而被除去，因而暴露出新的表面。这种作用产生了“自抛光”效果，能够提高燃料的效率。此外，在涂料的使用寿命期，有机锡生物杀伤剂是较均匀地释放出的。

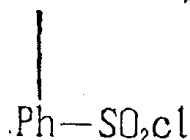
在我们的欧洲专利公开0232006A2号中，叙述了含有某些无锡聚合物的涂料组合物，在该聚合物的主链上连接有选自磺酸酯和硫酸酯(特别是前者)的可水解的侧基，这些酯基在水环境中会产生相应的酸基。因此，当采用EP0232006号发明的组合物涂敷表面时，所得的干涂层由于聚合物上键合有酸基而在水环境中是易受水浸蚀的。这些酸基是由磺酸酯(或硫酸酯)基水解而产生的，这些酸基位于(至少大部分位于)涂层的暴露于环境中的外层部分。这些酸基导致聚合物残留物(酸基就连接在其上)是易受水浸蚀的，从而连续地形成包括新的未水解聚合物分子的外表面，即聚合物象是产生了一种“自抛光”效果。

EP0232006号说明书中特别提到并举例说明包括可浸蚀聚合物的有机溶剂溶液的涂料组合物，这种聚合物包括通式为



的含磺酸酯的重复单元，其中—Ph—是对亚苯基、R是烷基；重复单元是由苯乙烯衍生的；并且重复单元是由至少为一种的其他烯属

不饱和羧酸的烷基酯衍生的。可以很容易地制得含磺酸酯的单元，首先使用会产生通式为 $-\text{CH}_2-\text{CH}-$ 的重复



单元的苯乙烯对磺酰氯，和与其一起使用并会在最终聚合物中产生其它重复单元的单体，制得相应的聚合物母体；然后，用通式为ROH的链烷醇酯化连接在主链上的磺酰氯侧基，得到含磺酸酯的聚合物。

这种聚合物——在EP0232006号的实施例中是采用一步聚合法先制得其母体而被制备的——必须用苯乙烯对磺酰氯来生产，事实上，这种单体是昂贵的。因此，如果不降低所得的可浸蚀涂料性能的前提下，在生产可浸蚀聚合物时大大地减少这种单体的用量，这将是很有利的。

我们现在发现一种生产主链上连接有磺酸烷基酯侧基的聚合物体系的方法，这些酯基是由苯乙烯磺酰卤的聚合反应而衍生的。这种聚合物体系在浸蚀性能方面比迄今为止我们所制得的含有磺酸烷基酯侧基(也是由数量相当的苯乙烯磺酰卤衍生的)的任何聚合物都更有效。结果，这使得在EP0232006的一般范围内生产易浸蚀聚合物体系时，在不降低浸蚀性能的情况下，可能使用比以前的可能用量少得多的苯乙烯磺酰卤；反过来说，它使得一种聚合物体系的生产成为可能，其中使用苯乙烯磺酰卤，这种聚合物体系比迄今为止我们用数量相当的苯乙烯磺酰卤所制得的任何聚合物都具有极大改进的性能。

本发明提供一种生产聚合物体系的方法，该方法包括：

(I) 在有机溶剂介质中使用单体混合物进行自由基引发的聚合反应，该混合物包括5—40摩尔%的苯乙烯磺酰卤和至少为一种的选自苯乙烯和一种或多种其他烯属不饱和单体的单体，其中至少有70重量%的用于所说的聚合反应(I)的苯乙烯磺酰卤在聚合反应开始前已存在，由此形成聚合物A；

(II) 在有机溶剂介质中使用单体混合物进行另一种自由基引发的聚合反应，该单体混合物包括不超过10摩尔%的苯乙烯磺酰卤，还包括至少为一种的选自苯乙烯和一种或多种其他烯属不饱和单体的单体，由此制得聚合物B；

而在其中，或者使聚合反应(I)在聚合反应(II)之前进行，在此种情况下，聚合反应(II)是在聚合物A的存在下进行的；或者使聚合反应(II)在聚合反应(I)之前进行，在此种情况下，聚合反应(I)是在聚合物B的存在下进行的；

并在其中，以在聚合反应(I)和(II)中所用的全部单体计，所用的苯乙烯磺酰卤的量为4—20摩尔%，其中在(I)和/或(II)中必须使用苯乙烯，使苯乙烯的量至少占在(I)和(II)中所用的全部单体量的10摩尔%，其中在(I)和/或(II)中必须使用一种或多种其他烯属不饱和单体，其用量至少占在(I)和(II)中所用的全部单体量的10摩尔%；和

(III) 用醇酯化至少为50%的所形成的聚合物体系中的磺酰卤基形成相应的磺酸烷基酯基，所用的醇为其烷基中含有1-5个碳原子的链烷醇。

在聚合反应(I)中，单体混合物中苯乙烯磺酰卤的量优选的为5—30摩尔%。还有在聚合反应(I)中，最好是在聚合反应开始前就存

在基本上为100重量%(即全部或基本上为全部)的所用的苯乙烯磺酰卤。

在聚合反应(II)中, 单体混合物中的苯乙烯磺酰卤的含量最好不超过5摩尔%, 更优选的是单体混合物中不包含苯乙烯磺酰卤。

在根据本发明的方法中, 最好不在聚合反应(I)之前进行聚合反应(II)(即, 更优选的是在聚合反应(II)之前先进行聚合反应(I))。

关于在该方法中所用苯乙烯磺酰卤的量占聚合反应(I)和(II)中所用全部单体(即总量)的比例而言, 最好是在4—15摩尔%的范围内, 更优选的是4—13摩尔%。而且, 最好在(I)和/或(II)中使用苯乙烯, 使苯乙烯的用量占(I)和(II)中所用全部单体总量的10—60摩尔%。而且, 最好在(I)和/或(II)中使用所说的一种或多种其他的烯属不饱和单体, 使其他烯属不饱和单体的用量占(I)和(II)中所用全部单体总量的25—86摩尔%。

关于酯化步骤(III), 最好是使至少80%、更优选的是全部(或基本上为全部)的如此制得的聚合物体系中的磺酰卤基被酯化为相应磺酸烷基酯基。而且, 优选的磺酸烷基酯基中的烷基是甲基, 所用的链烷醇是甲醇。

显然, 用于聚合反应(I)的单体的量必须达到100摩尔%的总量; 类似地, 用于聚合反应(II)的单体量必须达到100摩尔%的总量。当涉及用于(I)和(II)的单全总量时, 意指用于(I)和(II)的全部单体, 此总量也必须达到100摩尔%的总和。

用于该方法的苯乙烯磺酰卤通常是氟化物或氯化物, 特别是氯化物。

该方法的结果是产生包括混合的聚合物A和B的聚合物体系。在

优选的情况下，即(I)在(II)之前进行的情况下，据认为在聚合物A存在下生产聚合物B期间，在聚合物A上产生某种形式或程度的接枝；类似地，当(II)在(I)之前进行时，据认为在聚合物B存在下生产聚合物A期间，在聚合物B上产生某种形式或程度的接枝。然而，我们对于性能改进的确切机理或原因还不清楚，而且我们也不想被任何特定的理论所束缚。

已经发现，由以上规定方法制得的包括聚合物A和B的聚合物体系，与具有相同的重复单元和相当于聚合物体系A/B中的磺酸烷基酯单元总数的磺酸烷基酯基数(也是由苯乙烯磺酰卤衍生)的单一聚合物相比，前者的水浸蚀性能(当其作为被敷施到基材表面的涂料的浸蚀——活性组份时)大大地改进了。或者，由以上规定方法制得的包括聚合物A和B的聚合物体系，与具有相同的重复单元和比聚合物体系A/B中的磺酸烷基酯基总数多得多的该基团(也是由苯乙烯磺酰卤衍生)数的单一聚合物所具有的水——浸蚀性相同。

由上述规定方法制备的聚合物体系所达到的改进的性能是令人非常吃惊的。

苯乙烯磺酰卤的用量(总量)低于4摩尔%的下限时，难以获得有效的浸蚀性能。苯乙烯磺酰卤的用量(总量)高于20摩尔%的上限时，就会对物理性能(特别是膜强度)产生不良影响(聚合物体系太易溶于水)，至少该材料太贵了(高于15摩尔%也是相当费钱的)。

聚合反应(I)和(II)是在适当的有机溶剂中进行的溶液聚合。适当溶剂的实例包括链烷醇如甲醇、乙醇、正丙醇和异丙醇，酮类如甲乙酮和丙酮，芳香族溶剂如甲苯和二甲苯，以及常用的氯代溶剂如三氯代乙烯、二氯甲烷、氯仿和四氯化碳。特别优选的有机溶

剂是二甲苯:这可以是工业用二甲苯(一般为异构体的混合物),我们已经成功地应用了可从市场上获得的一般用途的二甲苯。

当聚合反应(II)随聚合反应(I)之后进行时,可以简单地将用于(II)的单体加入到由(I)得到的聚合反应介质中而进行聚合反应(II)——尽管原则上可以分离出A,并将此分离出的聚合物用于(II)的聚合过程。当在(I)之前进行(II)时,采用类似的方法,只是做相应的修正。

用于(I)和/或(II)的一种或多种其他烯属不饱和单体(即除苯乙烯磺酰卤和苯乙烯以外的单体),如被用于(I)和(II)时它(们)可以是相同的或不相同的。它(们)可以是任何烯属不饱和单体,只要其使用不会对聚合反应(I)和(II)以及酯化步骤(III)产生不良的影响。这样单体的实例包括乙烯基卤化物如亚乙烯基二氯和氯乙烯,乙烯基酯如醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯和月桂酸乙烯酯,以及烯属不饱和羧酸酯。

最好所说的一种或多种其他烯属不饱和单体包括至少为一种的通式为 $\text{CH}_2=\text{CR}^1\text{COOR}^2$ 的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,式中 R^1 为H或甲基, R^2 为1—20个碳原子(更好的是1—8个碳原子)的烷基或环烷基。其实例是丙烯酸甲酯、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、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸—2—乙基己基酯、甲基丙烯酸—2—乙基己基酯、丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丙酯和甲基丙烯酸正丙酯。

此外,特别优选的是在聚合反应(I)和/或(II)中包括至少为一种的在烷基中含有1—5个碳原子(特别是1—4个碳原子)的甲基丙烯酸烷基酯,因为这可以使所得聚合物体系的浸蚀性能得到特别大的

改进。在其特别优选的实例中，至少在聚合反应(II)、更优选的是在聚合反应(I)和聚合反应(II)两者之中至少使用一种甲基丙烯酸烷基酯。

在聚合反应(I)中，甲基丙烯酸烷基酯的量优选在0—50摩尔%范围内，更优选的在10—40摩尔%范围内。在聚合反应(II)中甲基丙烯酸烷基酯的量优选的至少为10摩尔%，更优选的在10—70摩尔%范围内，特别是在10—65摩尔%范围内。在(I)和(II)中的甲基丙烯酸烷基酯的总量优选的为至少5摩尔%，更优选的在5—65摩尔%范围内，特别是在15—60摩尔%范围内。

优选的甲基丙烯酸烷基酯是甲基丙烯酸甲酯，特别是甲基丙烯酸正丁酯。

在聚合反应(I)和/或(II)中包括至少为一种的在烷基中含有1—8个碳原子的丙烯酸烷基酯也是有用的，因为这可以有助于调整所得聚合物体系的其他性能，如玻璃化转变温度(T_g)。在这样的实例中，更优选的是至少在聚合反应(I)中、常常是在聚合反应(I)和(II)的两者之中至少使用一种丙烯酸烷基酯。在聚合反应(I)中丙烯酸烷基酯的量最好在20—90摩尔%范围内(更优选的为20—80摩尔%)。在聚合反应(II)中丙烯酸烷基酯的量最好在0—50摩尔%范围内(更优选的为0—30摩尔%)。在(I)和(II)中的丙烯酸烷基酯的总量，如果使用的话，最好至少为10摩尔%，更优选的在10—50摩尔%范围内，特别是在15—45摩尔%范围内。

优选的丙烯酸烷基酯是丙烯酸正丁酯和丙烯酸—2—乙基己基酯。

如上所述，总的说来必须使用苯乙烯，即至少在聚合反应步骤

(I)和(II)的其中一步、优选的为至少在(II)中使用苯乙烯。在(I)和(II)中的苯乙烯总量至少为10摩尔%、更优选的在10—60摩尔%特别是在15—50摩尔%范围内。更优选的是，苯乙烯仅存在于(II)中，在这种情况下，在(I)中的苯乙烯量为零(在(I)中必须存在至少为一种的其他烯属不饱和单体)。在(II)中苯乙烯的量最好在10—100摩尔%范围内(更优选的是20—100摩尔%，特别是20—80摩尔%) (在(II)中可随意地加入至少为一种的其他烯属不饱和单体，但通常这是优选的方案)。

根据本发明的典型方法包括下列单体：

在聚合反应(I)中：

5—30摩尔%(更优选的为10—30摩尔%)

的苯乙烯磺酰卤，

0摩尔%的苯乙烯，

0—50摩尔%(更优选的为10—40摩尔%)

的至少为一种的甲基丙烯酸的 $C_1—C_5$ 的烷基酯，和

20—90摩尔%(更优选的为20—80摩尔%)

的至少为一种的丙烯酸的 $C_1—C_9$ 的烷基酯。

在聚合反应(II)中：

0—10摩尔%(更优选的为0摩尔%)的

苯乙烯磺酰氯，

20—80摩尔%(更优选的为20—75摩尔%)的苯乙烯，

10—70摩尔%(更优选的为10—65摩尔%)的至少为一种的甲基丙烯酸的 $C_1—C_5$ 的烷基酯，和

0—50摩尔%(更优选的为0—30摩尔%)的至少为一种的丙烯酸的

C₁—C₅的烷基酯。

在(I)和(II)的总量中:

4—15摩尔%(更优选的为4—13摩尔%)的苯乙烯磺酰卤,

10—60摩尔%(更优选的为15—50摩尔%)的苯乙烯,

5—65摩尔%(更优选的为15—60摩尔%)的至少为一种的甲基丙烯酸
的C₁—C₅的烷基酯, 和

10—50摩尔%(更优选的为15—45摩尔%)的至少为一种的丙烯酸的
C₁—C₅的烷基酯。

如果需要的话, 在上述的典型方法中还可以使用少量的其他单体。

在本发明的方法中, 通常在(I)中就至少为70重量%(优选的为100重量%)的除苯乙烯磺酰卤以外的所用单体是在聚合反应开始之前加入的。

通常还在(II)中的聚合反应开始之前加入至少为70重量%(优选的为100重量%)的其中所用的全部单体。

我们相信, 用上述规定方法生产的聚合物体系也是一种新的组合物, 因此, 对于这种聚合物体系提出了权利要求。

聚合物体系(即总的体系)的玻璃化转变温度T_g通常在0—30°C的范围内, 更常见的在2—20°C的范围内。在(I)中生产的单独的聚合物A的T_g通常在-30—30°C的范围内, 更常见的是在-20—20°C的范围内; 在(II)中生产的单独的聚合物B的T_g通常在10—100°C范围内, 更常见的是15—50°C。(注意, 温度前没有负号, 这通常表示指定为正值)。

通常, 聚合物A和B、以及整个聚合物体系的重均分子量在5000

—500000范围内。

根据本发明进一步提供了一种涂料组合物，它包括被含在有机溶剂介质中的本发明的聚合物体系。当这种涂料组合物被敷施到基材的表面上时，涂料的液体介质被除去（例如通过自然或加速干燥），结果得到易受水浸蚀的涂层。这是指涂料的暴露于环境的表面，在涂敷面所处的使用条件下是可以被除去的；这或许牵涉到在水介质中的单纯溶解，但是更常见的是牵涉到作为在接近被涂敷表面处相对运动的结果，而使其暴露于环境的表面被较容易而缓慢地除去

如表面（例如作为船一部分的船体）穿过水的运动或水通过静止表面（例如作为输水管道的部分）的运动。如果涂料还包含生物杀伤剂的话，与位于涂层表面被释放的聚合物相连接的那部分生物杀伤剂也被同时释放到水介质中，这样，除了自抛光效果外，还产生了抗沾污作用。

涂料组合物的聚合物体系通常基本上是被完全溶解于有机溶剂载体介质中的。聚合物体系/有机溶剂载体的重量比通常在1/5—1/1之间，更常用的是1/3—1/1。如果需要的话，典型的有机载体可以包括（完全地或部分地）在本发明方法的步骤（III）结束时所存在的有机溶剂介质，并且如果需要的话，该方法的最终产品可以作为本发明涂料配方的基础（根据需要还可以加入另外的溶剂和其他材料）。

涂料组合物可以包括其他组份，例如包括颜料如氧化亚铜和碳酸钙、其他类型的聚合物材料、用来赋予或提高抗沾污性的各种各样的生物杀伤剂（如杀藻剂、杀真菌剂、杀菌剂）、稳定剂、填料、染料、抗锈剂、聚结剂和/或任何其他特定用途所需的材料。这样

的物质(如果使用的话)可以通过任何的合适工艺而被结合到组合物中。该组合物被设计成能象油漆一样地应用到表面上,因此,它包括通常用于油漆配方中的材料,如颜料和其他合适的成份(增充剂、稳定剂、增稠剂、聚结剂、消泡剂、表面活性剂等等)。

根据本发明,涂料组合物的固体含量通常在45—85重量%范围内,更常用的范围是50—85重量%。

本发明的涂料组合物可应用于各种固体物体,如船只,管道和各种机械设备如蒸馏釜和造纸机,其中有一个或多个表面会与水介质接触,水介质可以使涂敷层的表面浸蚀。该涂料特别适用于各种船体及其他用于海洋环境中的设备。此外,被本发明的涂料组合物处理的物体本身也可以是固体涂层,例如被敷施到基材上的用于防护或装饰的油漆涂层,其本身就需要防止有机体沾污。

可用本发明组合物处理的表面包括无机材料如金属、玻璃或氧化硅的表面,以及有机材料如木材、塑料和其它聚合物材料(如上面提到的涂料)的表面。

将组合物敷施到表面上的最合适的工艺取决于具体的组合物、所牵涉的表面、以及可能发生沾污蔓延的环境。根据适用的情况,可以考虑使用刷涂、辊涂、轧涂、浸涂和喷涂等涂敷方式。

现在,通过参考以下的实施例来说明本发明。除非另有说明外,所有的份数、百分数和比率均是以重量表示的。

在实施例中使用以下的缩写字:

St : 苯乙烯

ssc : 苯乙烯对磺酰氯($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Ph}-\text{SO}_2\text{Cl}$, 其中Ph是对亚苯基)

BA : 丙烯酸正丁基酯

BMA : 甲基丙烯酸正丁基酯

MMA : 甲基丙烯酸甲酯

Tg : 玻璃化转变温度; 第1步和第2步聚合物的Tg由各自的组分计算出; 用差示扫描量热法测量出总的聚合物体系的Tg(发现该值与计算值很相近)

在实施例中, 按下述一般化的配方制备聚合物体系。

将一定量的步骤1的单体混合物(用于聚合反应步骤(I))装入到反应器中(反应器装有冷凝器、搅拌器和氮气充排系统), 使最终聚合物的固体含量为30重量%。在所有情况下, 聚合反应温度为90℃, 所用的溶剂是二甲苯, 所用的引发剂如偶氮双异丁腈AIBN(2摩尔%, 以加入的单体量计)。步骤1单体加入的具体数量列于下面的具体配方中。

在完成步骤1(即聚合反应(I))反应后, 加入第二批单体混合物, 步骤2的单体混合物(供聚合步骤(II)用), 其用量使得聚合后的最终固体含量为50重量%。同样, 在所有情况下, 聚合温度为90℃, 所用的引发剂是AIBN(2摩尔%, 以加入的单体量计)。步骤2单体的具体装入量列于后面的具体配方中。

完成第二步聚合反应后, 在一种酸性接受体(通常为三乙基胺)的存在下, 用化学计算量的甲醇酯化该聚合物溶液, 随后经过过滤制得聚合物体系。

实施例1-16

用上述一般的配方, 制备相应于实施例1-16的聚合物体系。每种配方的特定内容如下:

实施例1配方

单体	单体含量 (摩尔%)	装料量 (g)	总的单体含量 (摩尔%)
SSC	20	19.01	SSC 6.0%
BA	55	33.13	St 16.6%
BMA	25	16.71	BA 26.5%
St	0	0.00	BMA 32.8%
第一步的重量 (g)		68.84	MMA 18.1%
(第二步)			
St	23.7	26.92	
BA	14.2	19.88	
BMA	36.2	56.13	
MMA	25.9	28.23	
第二步的重量 (g)		131.16	
第一步	Tg-8.5°C		总的 Tg+16.2°C
第二步	Tg+31°C		

实施例2配方

单体 (第一步)	单体含量 (摩尔%)	装料量 (g)	总的单体含量 (摩尔%)	
SSC	20.0	15.82	SSC	5.0%
BA	55.0	27.56	St	16.7%
BMA	25.0	13.90	BA	26.6%
St	0	0.00	BMA	33.1%
第一步的重量 (g)		57.27	MMA	18.7%
(第二步)				
St	22.1	27.28		
BA	17.2	26.06		
BMA	35.8	60.04		
MMA	24.8	29.36		
第二步的重量 (g)		142.73		
第一步	Tg -8.5°C		总的 Tg +15.4°C	
第二步	Tg +26.2°C			

实施例3配方

单体 (第一步)	单体含量 (摩尔%)	装料量 (g)	总的单体含量 (摩尔%)	
SSC	20.0	12.87	SSC	4.0%
BA	55.0	22.43	St	16.8%
BMA	25.0	11.31	BA	25.7%
St	0	0.00	BMA	35.4%
第一步的重量 (g)		46.61	MMA	18.2%
(第二步)				
St	21.0	27.50		
BA	18.2	29.36		
BMA	38.0	67.86		
MMA	22.8	28.67		
第二步的重量 (g)		153.39		
第一步	Tg -8.5°C		总的 Tg +15.2°C	
第二步	Tg +23.2°C			

实施例4配方

单体 (第一步)	单体含量 (摩尔%)	装料量 (g)	总的单体含量 (摩尔%)
SSC	20.0	9.74	SSC 3.0%
BA	55.0	16.98	St 17.9%
BMA	25.0	8.56	BA 25.3%
St	0	0.00	BMA 35.5%
第一步的重量 (g)		35.29	MMA 18.2%
(第二步)			
St	21.0	29.60	
BA	20.0	34.58	
BMA	37.4	71.59	
MMA	21.5	28.94	
第二步的重量 (g)		164.71	
第一步	Tg -8.5°C		总的 Tg +15.1°C
第二步	Tg +20.6°C		

实施例5配方

单体	单体含量 (摩尔%)	装料量 (g)	总的单体含量 (摩尔%)	
SSC	20.0	6.60	SSC	2.0%
BA	55.0	11.51	St	18.9%
BMA	25.0	5.80	BA	25.0%
St	0	0.00	BMA	35.7%
第一步的重量 (g)		23.92	MMA	18.4%
(第二步)				
St	21.0	31.45		
BA	21.6	39.76		
BMA	36.9	75.45		
MMA	20.5	29.43		
第二步的重量 (g)		176.08		
第一步	Tg -8.5°C		总的 Tg +15°C	
第二步	Tg +18.4°C			

实施例6配方

单体	单体含量 (摩尔%)	装料量(g)	总的单体含量(摩尔%)	
SSC	20.0	39.00	SSC	12.5%
BA	65.7	81.17	St	37.5%
BMA	14.3	19.60	BA	41.1%
St	0	0.00	BMA	8.9%
第一步的重量 (g)		139.77		
(第二步)				
St	100.0	60.23		
BA	0	0.00		
BMA	0	0.00		
第二步的重量 (g)		60.23		
第一步	Tg -15.9°C	总的 Tg +10.6°C		
第二步	Tg +100°C			

实施例7配方

单体	单体含量 (摩尔%)	装料量 (g)	总的单体含量 (摩尔%)	
SSC	20.0	37.81	SSC	12.4%
BA	62.8	75.23	St	27.3%
BMA	17.2	22.86	BA	45.2%
St	0	0.00	BMA	15.0%
第一步的重量 (g)		135.89		
(第二步)				
St	72.1	42.82		
BA	16.4	11.98		
BMA	11.5	9.30		
第二步的重量 (g)		64.11		
第一步	Tg -14°C	总的 Tg +2.4°C		
第二步	Tg +45°C			

实施例8配方

单体 (第一步)	单体含量 (摩尔%)	装料量 (g)	总的单体含量 (摩尔%)	
SSC	20.0	37.49	SSC	12.5%
BA	62.8	74.6	St	23.1%
BMA	17.2	22.67	BA	43.0%
St	0	0.00	BMA	21.4%
第一步的重量 (g)		134.76		
(第二步)				
St	61.7	35.71		
BA	10.0	7.13		
BMA	28.3	22.40		
第二步的重量 (g)		65.24		
第一步	Tg -14°C	总的 Tg +2.6°C		
第二步	Tg +44.4°C			

实施例9配方

单体	单体含量 (摩尔%)	装料量 (g)	总的单体含量 (摩尔%)	
SSC	20.0	8.41	SSC	6.0%
BA	30.0	7.99	St	34.5%
BMA	50.0	14.78	BA	27.1%
St	0	0.00	BMA	32.4%
第一步的重量 (g)		31.19		
(第二步)				
St	49.2	25.12		
BA	25.8	16.26		
BMA	25.0	17.44		
第二步的重量 (g)		58.81		
第一步	Tg +9.9°C	总的 Tg +15.5°C		
第二步	Tg +18.5°C			

实施例10配方

单体 (第一步)	单体含量 (摩尔%)	装料量 (g)	总的单体含量 (摩尔%)	
SSC	20.0	8.31	SSC	5.9%
BA	43.0	11.33	St	34.4%
BMA	37.0	10.81	BA	27.4%
St	0	0.00	BMA	32.4%
第一步的重量 (g)		30.45		
(第二步)				
St	48.8	25.04		
BA	20.8	13.17		
BMA	30.4	21.33		
第二步的重量 (g)		59.55		
第一步	Tg +0.1°C	总的 Tg +5.2°C		
第二步	Tg +23.4°C			

实施例11配方

单体 (第一步)	单体含量 (摩尔%)	装料量 (g)	总的单体含量(摩尔%)	
SSC	20.0	8.58	SSC	6.0%
BA	54.0	14.68	St	39.4%
BMA	26.0	7.84	BA	29.3%
St	0	0.00	BMA	25.4%
第一步的重量 (g)		31.10		
(第二步)				
St	56.2	29.15		
BA	18.7	11.96		
BMA	25.1	17.79		
第二步的重量 (g)		58.90		
第一步	Tg -7.8°C	总的 Tg +6.1°C		
第二步	Tg +30.4°C			