



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105237694 B

(45)授权公告日 2018.06.29

(21)申请号 201510791084.X

C09D 133/00(2006.01)

(22)申请日 2015.11.17

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

CN 1386794 A,2002.12.25,

申请公布号 CN 105237694 A

CN 1286276 A,2001.03.07,说明书第6页-第10页.

(43)申请公布日 2016.01.13

CN 1735636 A,2006.02.15,

(73)专利权人 深圳市长辉新材料科技有限公司

CN 103497272 A,2014.01.08,

地址 518000 广东省深圳市龙岗区龙城街道爱联社区建新小组入口正对面4楼

熊清凤.RAFT活性自由基聚合合成嵌段聚合物.《中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程技术I辑》.2006,(第05期),

(72)发明人 陈耀祖 魏川

肖成贵.N-乙烯基吡咯烷酮的反向原子转移自由基聚合.《高分子材料科学与工程》.2011,第27卷(第6期),

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

审查员 张铭倚

代理人 赵青朵

(51)Int.Cl.

C08F 293/00(2006.01)

C09D 7/65(2018.01)

权利要求书1页 说明书15页 附图3页

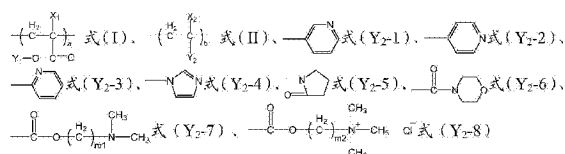
(54)发明名称

一种丙烯酸酯嵌段共聚物及其制备方法和应用

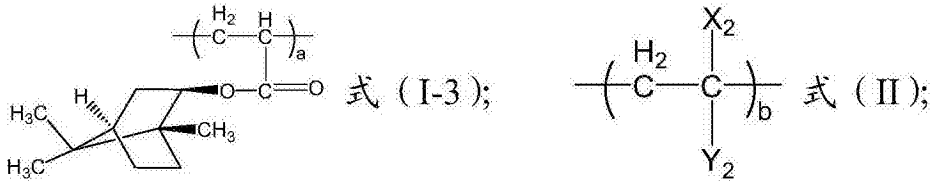
(57)摘要

本发明属于化学合成领域,尤其涉及一种丙烯酸酯嵌段共聚物及其制备方法和应用。本发明提供的丙烯酸酯嵌段共聚物包括式(I)结构嵌段和式(II)结构嵌段;其中,a和b表示聚合度,X1和X2独立的选自H或烷基,Y1为烷基或环烷基,Y2为具有式(Y2-1)~式(Y2-8)结构的基团中的任意一种;m1和m2为大于0的整数。本发明通过合理设计嵌段共聚物中两个嵌段的结构,从而显著提升了嵌段共聚物在作为分散剂使用时的分散性能。实验结果表明:添加有本发明提供的嵌段共聚物的涂料形成的漆膜表面光滑,无明显颗粒,且该涂料长时间静置后不出现分层。

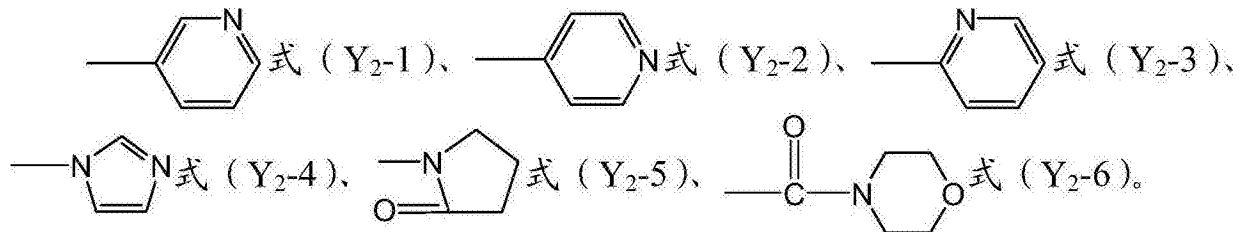
CN 105237694 B



1. 一种丙烯酸酯嵌段共聚物,包括式(I-3)结构嵌段和式(II)结构嵌段;



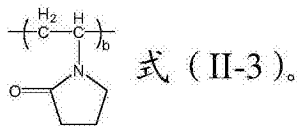
其中,a和b表示聚合度, X_2 选自H或烷基, Y_2 为具有式(Y₂-1)~式(Y₂-6)结构的基团中的任意一种:



2. 根据权利要求1所述的嵌段共聚物,其特征在于,所述 X_2 独立的选自C₁~C₅的烷基。

3. 根据权利要求1所述的嵌段共聚物,其特征在于, $5 \leq a \leq 300$; $5 \leq b \leq 100$ 。

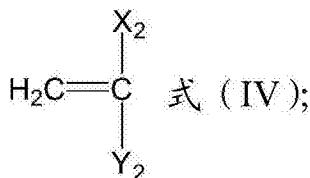
4. 根据权利要求1所述的嵌段共聚物,其特征在于,所述式(II)结构嵌段为具有式(II-3)结构的嵌段:



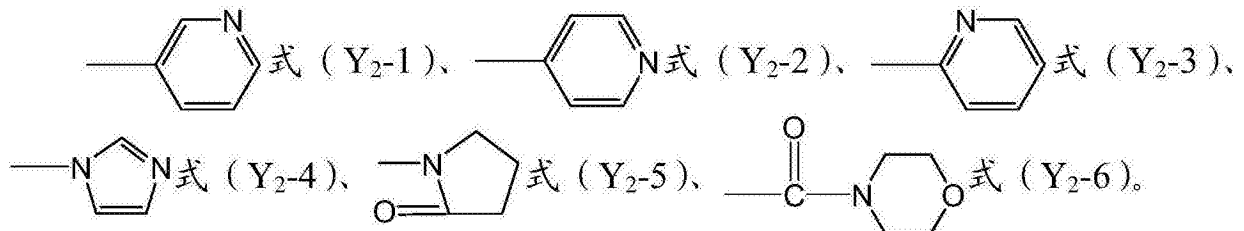
5. 一种权利要求1所述的丙烯酸酯嵌段共聚物的制备方法,包括以下步骤:

a)、丙烯酸异冰片酯在链转移剂和引发剂存在下进行聚合反应,得到预聚物;

b)、所述预聚物和式(IV)结构化合物在引发剂存在下进行聚合反应,得到丙烯酸酯嵌段共聚物;



其中, X_2 选自H或烷基, Y_2 为具有式(Y₂-1)~式(Y₂-6)结构的基团中的任意一种:



6. 一种权利要求1~4任一项所述的嵌段共聚物或权利要求5所述方法制得的嵌段共聚物作为涂料中分散剂的应用。

7. 根据权利要求6所述的应用,其特征在于,所述涂料包括10~100重量份的丙烯酸树脂、10~100重量份的颜料和1~10重量份的所述嵌段共聚物。

一种丙烯酸酯嵌段共聚物及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于化学合成领域,尤其涉及一种丙烯酸酯嵌段共聚物及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 分散剂是能够提高涂料等分散体系稳定性的界面活性物质。分散剂在化学结构上含亲水基团和亲油基团。当它加在涂料中时,或是亲水部分或是亲油部分吸附在颜料质点表面上,而另一端未吸附部分就定向排列在质点表面之外。如果质点表面是疏水性的,则吸附分散剂的亲油部分,反之则吸附亲水部分。在分散剂的吸附过程中,质点表面的水分和气体等被取代,因此,在分散剂的帮助下,颜料在基料中的润湿作用得到提高,从而提升颜料在基料中的分散性。

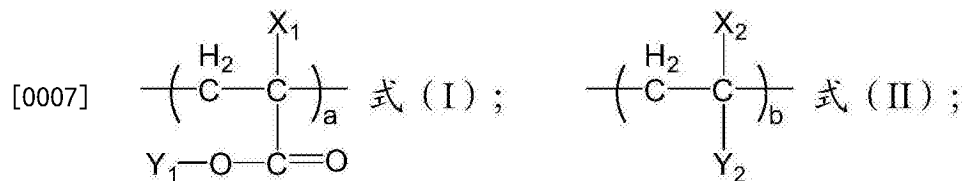
[0003] 目前,应用最为普遍的分散剂为高分子聚合物分散剂,典型的高分子聚合物分散剂是把与颜料和基料分别有亲和性的物质采用嵌段共聚的方式聚合成活性高分子。由于这种分散剂既具有亲颜料的链节,又具有亲基料的链节,因此可以显著提升颜料在基料中的分散性。

[0004] 作为高分子聚合物分散剂的一种,丙烯酸酯类聚合物分散剂的应用越来越广泛,但由于现有丙烯酸酯类聚合物分散剂中的链段结构设计不合理,导致现有丙烯酸酯类聚合物分散剂的分散性能难以满足使用要求。

发明内容

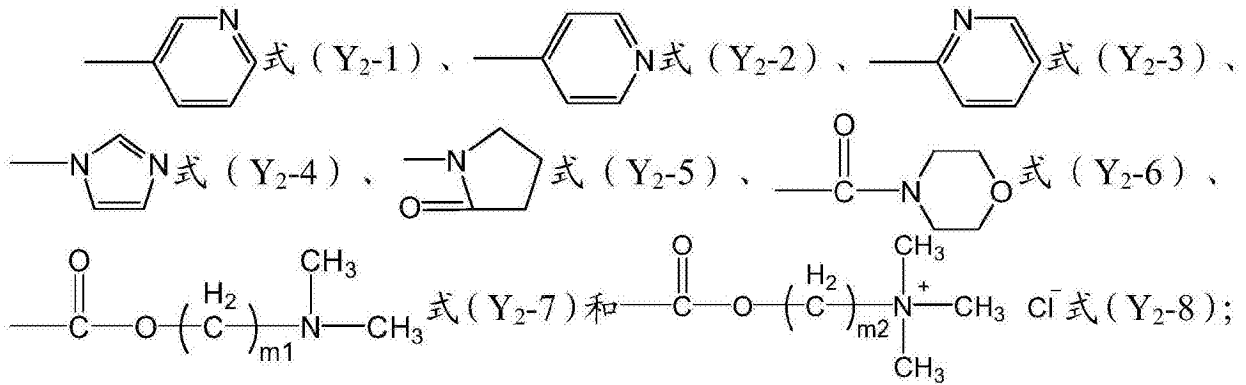
[0005] 有鉴于此,本发明的目的在于提供一种丙烯酸酯嵌段共聚物及其制备方法和应用,本发明提供的丙烯酸酯嵌段共聚物作为分散剂使用时具有优异的分散性能。

[0006] 本发明提供了一种丙烯酸酯嵌段共聚物,包括式(I)结构嵌段和式(II)结构嵌段;



[0008] 其中,a和b表示聚合度,X₁和X₂独立的选自H或烷基,Y₁为烷基或环烷基,Y₂为具有式(Y₂-1)~式(Y₂-8)结构的基团中的任意一种:

[0009]



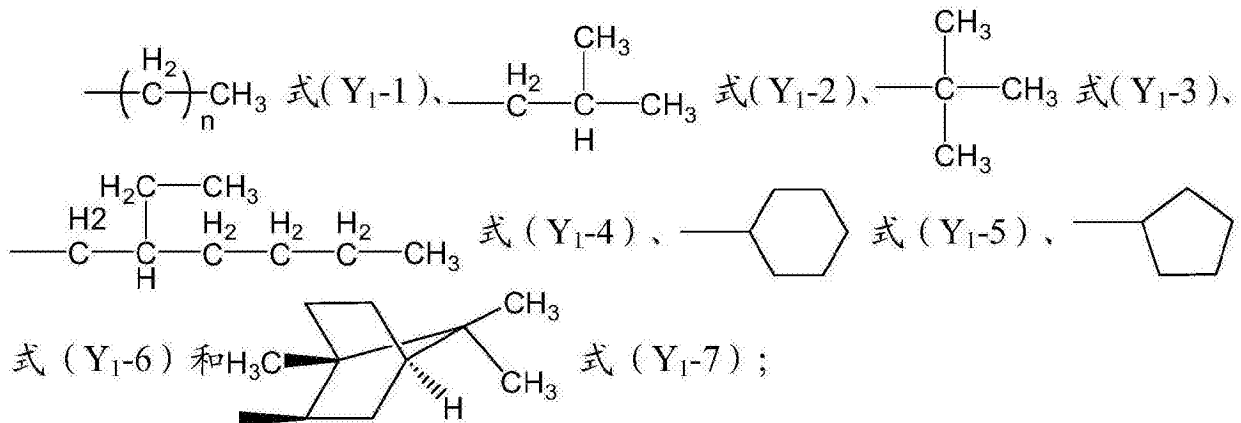
[0010] 式 (Y₂-7) 和式 (Y₂-8) 中, m₁和m₂为大于0的整数。

[0011] 优选的, 所述X₁和X₂独立的选自C₁~C₅的烷基。

[0012] 优选的, 所述Y₁为C₁~C₂₅的烷基或C₃~C₂₅的环烷基。

[0013] 优选的, 所述Y₁为具有式 (Y₁-1)~式 (Y₁-7) 结构的基团中的任意一种:

[0014]



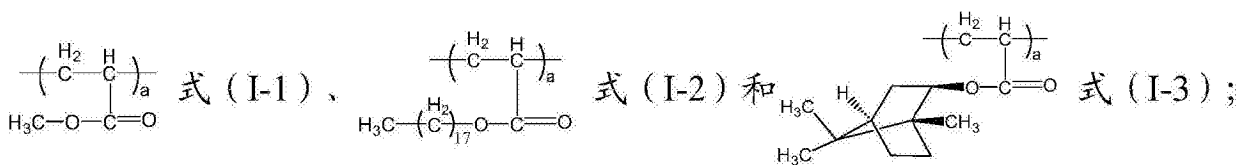
[0015] 式 (Y₁-1) 中, 0 ≤ n ≤ 24。

[0016] 优选的, 0 < m₁ ≤ 10, 0 < m₂ ≤ 10。

[0017] 优选的, 5 ≤ a ≤ 300; 5 ≤ b ≤ 100。

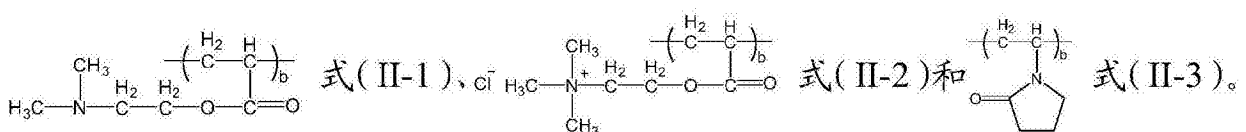
[0018] 优选的, 所述式 (I) 结构嵌段为具有式 (I-1)~式 (I-3) 结构的嵌段中的任意一种:

[0019]



[0020] 所述式 (II) 结构嵌段为具有式 (II-1)~式 (II-3) 结构的嵌段中的任意一种:

[0021]

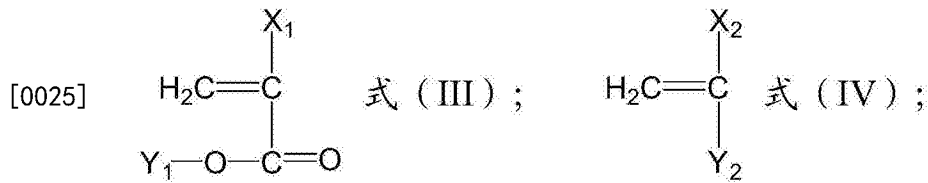


[0022] 本发明提供了一种上述技术方案所述的丙烯酸酯嵌段共聚物的制备方法, 包括以

下步骤:

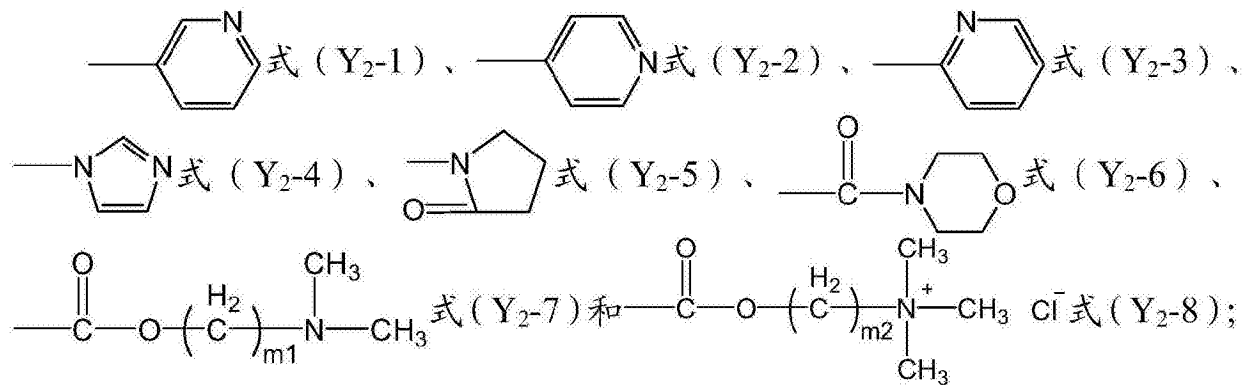
[0023] a)、式(III)结构化合物在链转移剂和引发剂存在下进行聚合反应,得到预聚物;

[0024] b)、所述预聚物和式(IV)结构化合物在引发剂存在下进行聚合反应,得到丙烯酸酯嵌段共聚物;



[0026] 其中, X_1 和 X_2 独立的选自H或烷基, Y_1 为烷基或环烷基, Y_2 为具有式(Y₂-1)~式(Y₂-8)结构的基团中的任意一种:

[0027]



[0028] 式(Y₂-7)和式(Y₂-8)中, m_1 和 m_2 为大于0的整数。

[0029] 本发明提供了一种上述技术方案所述的嵌段共聚物或上述技术方案所述方法制得的嵌段共聚物作为涂料中分散剂的应用。

[0030] 优选的,所述涂料包括10~100重量份的丙烯酸树脂、10~100重量份的颜料和1~10重量份的所述嵌段共聚物。

[0031] 与现有技术相比,本发明提供了一种丙烯酸酯嵌段共聚物及其制备方法和应用。本发明提供的丙烯酸酯嵌段共聚物包括式(I)结构嵌段和式(II)结构嵌段;其中, a 和 b 表示聚合度, X_1 和 X_2 独立的选自H或烷基, Y_1 为烷基或环烷基, Y_2 为具有式(Y₂-1)~式(Y₂-8)结构的基团中的任意一种; m_1 和 m_2 为大于0的整数。本发明通过合理设计嵌段共聚物中两个嵌段的结构,从而显著提升了嵌段共聚物在作为分散剂使用时的分散性能。实验结果表明:添加有本发明提供的嵌段共聚物的涂料形成的漆膜表面光滑,无明显颗粒,且该涂料长时间静置后不出现分层。从而证明本发明提供的丙烯酸酯嵌段共聚物作为涂料分散剂使用时具有优异的分散性能,能够有效促进颜料在涂料中的分散。

附图说明

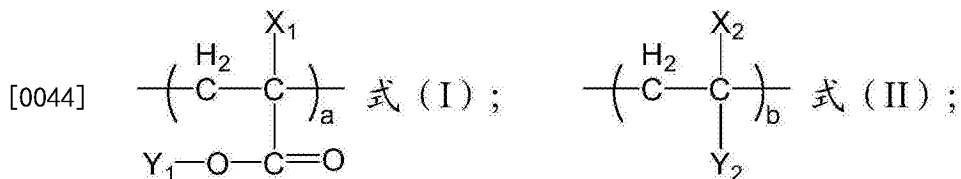
[0032] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据提供的附图获得其他的附图。

- [0033] 图1是本发明实施例1提供的GPC图；
 [0034] 图2是本发明实施例1提供的添加有本发明提供的丙烯酸嵌段共聚的涂料的漆膜观察图；
 [0035] 图3是本发明实施例1提供的添加市售分散剂的涂料的漆膜观察图；
 [0036] 图4是本发明实施例2提供的GPC图；
 [0037] 图5是本发明实施例2提供的添加有本发明提供的丙烯酸嵌段共聚的涂料的漆膜观察图；
 [0038] 图6是本发明实施例2提供的添加市售分散剂的涂料的漆膜观察图；
 [0039] 图7是本发明实施例3提供的GPC图；
 [0040] 图8是本发明实施例3提供的涂料观察图；
 [0041] 图9是本发明实施例3提供的涂料静置60天后的观察图。

具体实施方式

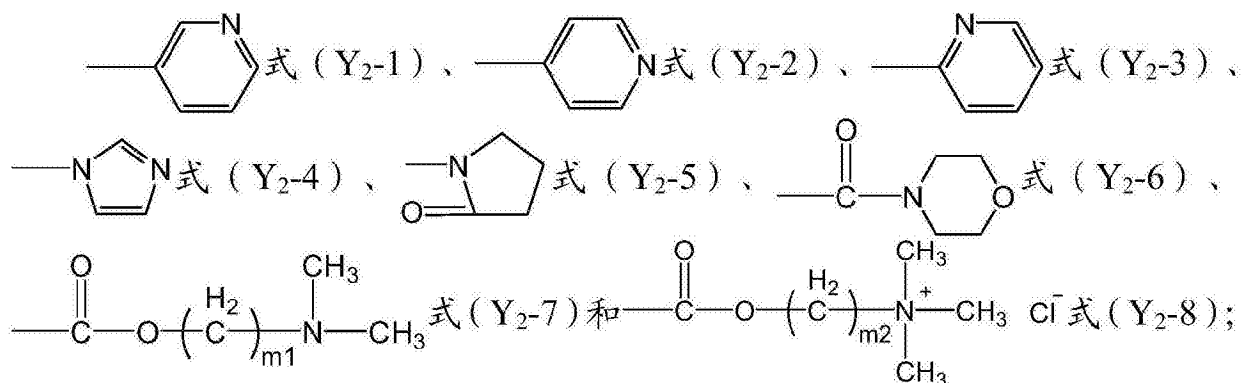
[0042] 下面对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0043] 本发明提供了一种丙烯酸酯嵌段共聚物,包括式(I)结构嵌段和式(II)结构嵌段;



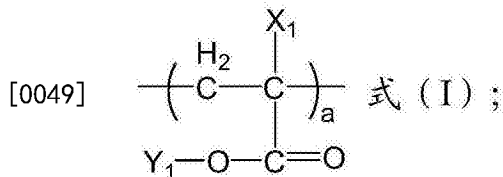
[0045] 其中,a和b表示聚合度, X_1 和 X_2 独立的选自H或烷基, Y_1 为烷基或环烷基, Y_2 为具有式(Y₂-1)~式(Y₂-8)结构的基团中的任意一种:

[0046]



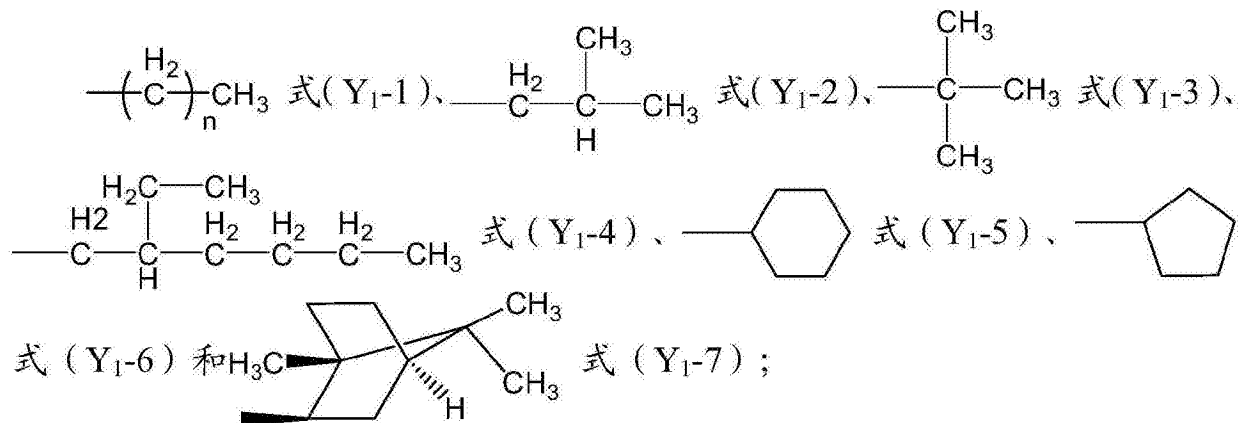
[0047] 式(Y₂-7)和式(Y₂-8)中, m_1 和 m_2 为大于0的整数。

[0048] 本发明提供的丙烯酸酯嵌段共聚物包括式(I)结构嵌段和式(II)结构嵌段。其中,式(I)结构的嵌段的具体结构如下:



[0050] 式(I)中, X₁为H或烷基, Y₁为烷基或环烷基, a表示聚合度。在本发明提供的一个实施例中, X₁为C₁~C₅的烷基;在本发明提供的另一个实施例中, X₁为甲基、乙基或丙基。在本发明提供的一个实施例中, Y₁为C₁~C₂₅的烷基或C₃~C₂₅的环烷基;在本发明提供的另一个实施例中, Y₁为C₁~C₂₂的烷基或C₃~C₂₂的环烷基;在本发明提供的其他实施例中, 所述Y₁为具有式(Y₁-1)~式(Y₁-7)结构的基团中的任意一种:

[0051]

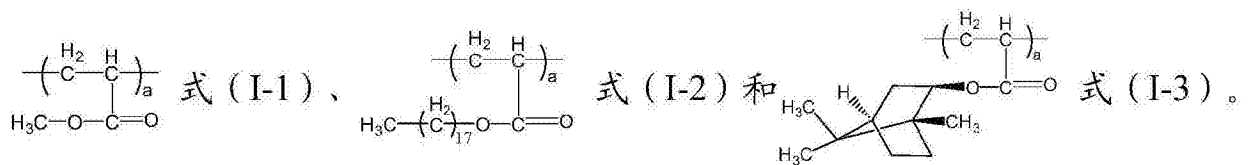


[0052] 式(Y₁-1)中, 0 ≤ n ≤ 24。在本发明提供的一个实施例中, 0 ≤ n ≤ 21。

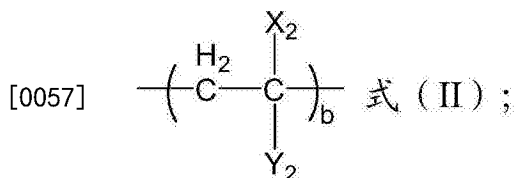
[0053] 在本发明中, 式(I)中, a表示聚合度;在本发明提供的一个实施例中, 5 ≤ a ≤ 300;在本发明提供的另一个实施例中, 5 ≤ a ≤ 200。

[0054] 在本发明提供的一个实施例中, 所述式(I)结构嵌段为具有式(I-1)~式(I-3)结构的嵌段中的任意一种:

[0055]

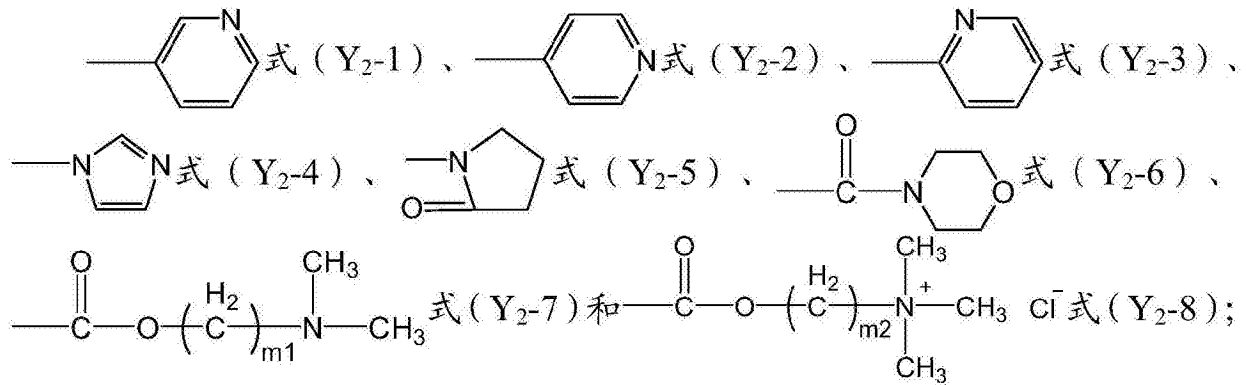


[0056] 在本发明中, 式(II)结构的嵌段的具体结构如下:



[0058] 式(II)中, X₂为H或烷基, Y₂为含氮基团, b表示聚合度。在本发明提供的一个实施例中, X₂为C₁~C₅的烷基;在本发明提供的另一个实施例中, X₂为甲基、乙基或丙基。在本发明提供的一个实施例中, Y₂为具有式(Y₂-1)~式(Y₂-8)结构的基团中的任意一种:

[0059]

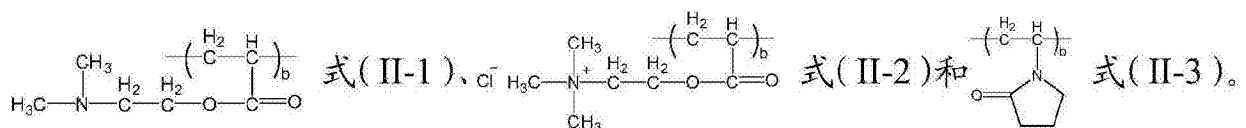


[0060] 式 (Y₂-7) 和式 (Y₂-8) 中, m₁ 和 m₂ 为大于 0 的整数。在本发明提供的一个实施例中, 0 < m₁ ≤ 10, 0 < m₂ ≤ 10; 在本发明提供的另一个实施例中, 0 < m₁ ≤ 5, 0 < m₂ ≤ 5; 在本发明提供的其他实施例中, m₁ = 1、2 或 3, m₂ = 1、2 或 3。

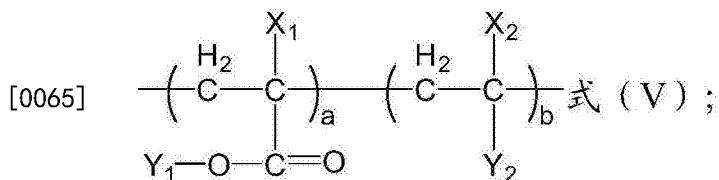
[0061] 在本发明中, 式 (II) 中, b 表示聚合度; 在本发明提供的一个实施例中, 5 ≤ b ≤ 100; 在本发明提供的另一个实施例中, 5 ≤ b ≤ 50。

[0062] 在本发明提供的一个实施例中, 所述式 (II) 结构嵌段为具有式 (II-1) ~ 式 (II-3) 结构的嵌段中的任意一种:

[0063]



[0064] 在本发明提供的一个实施例中, 所述丙烯酸酯嵌段共聚物由式 (I) 结构嵌段和式 (II) 结构嵌段构成, 其结构可用式 (V) 结构通式表示:



[0066] 在本发明中, 式 (V) 中的各取代基的选择范围与式 (I) 和式 (II) 结构嵌段相同, 在此不再赘述。

[0067] 本发明通过合理设计嵌段共聚物中两个嵌段的结构, 显著提升了嵌段共聚物在作为分散剂使用时的分散性能, 本发明提供的丙烯酸酯嵌段共聚物具体具有如下优点:

[0068] 1)、本发明提供的丙烯酸酯嵌段共聚物的丙烯酸酯溶剂链段即式 (I) 结构嵌段具有非常突出的相容性, 可以和丙烯酸树脂、醇酸树脂等大部分树脂相容, 从而保证了本发明提供的丙烯酸酯嵌段共聚物可在多数树脂涂料中作为分散剂使用, 包括家具漆、工业漆、汽车漆等; 特别是当所述式 (I) 结构嵌段为聚丙烯酸丁酯时, 相容性尤为突出。

[0069] 2)、本发明提供的丙烯酸酯嵌段共聚物中的锚固基团 (含氮基团) 全部在一个嵌段 (式 (II) 结构嵌段) 中, 因此该嵌段共聚物可以更好的和涂料中的颜料结合, 进而提高该嵌段共聚物对颜料的分散能力。

[0070] 3)、本发明提供的丙烯酸酯嵌段共聚物中不含有聚醚、聚苯乙烯等链段组分, 该共

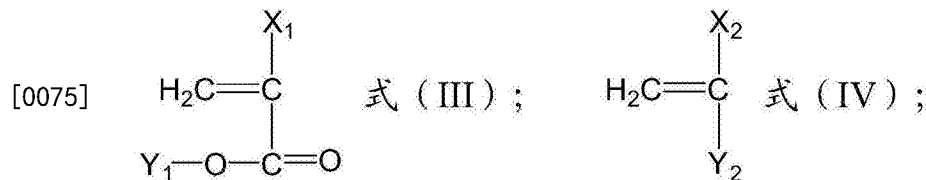
聚物在结构上更为简单,各结构单元作用明确,因此性能更优越。

[0071] 实验结果表明:添加有本发明提供的嵌段共聚物的涂料形成的漆膜表面光滑,无明显颗粒,且该涂料长时间静置后不出现分层,从而证明本发明提供的丙烯酸酯嵌段共聚物作为涂料分散剂使用时具有优异的分散性能,能够有效促进颜料在涂料中的分散。

[0072] 本发明提供了一种上述丙烯酸酯嵌段共聚物的制备方法,包括以下步骤:

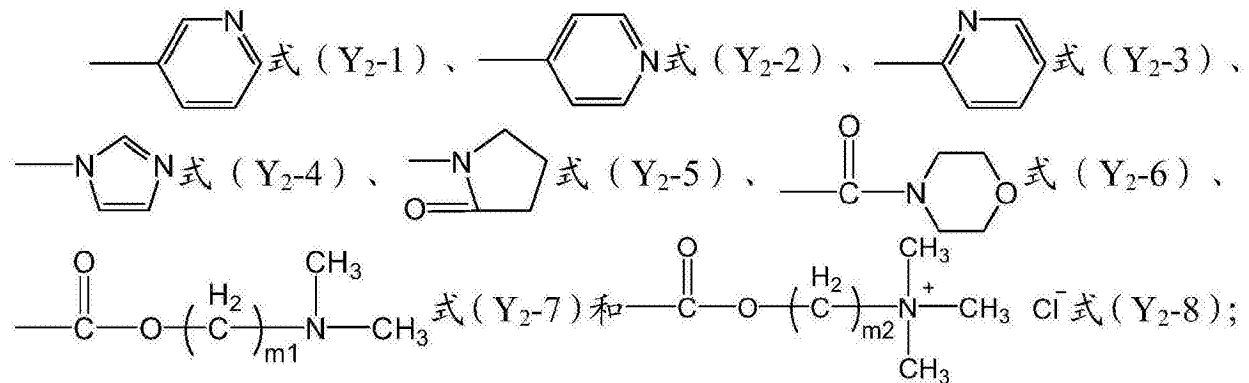
[0073] a)、式(III)结构化合物在链转移剂和引发剂存在下进行聚合反应,得到预聚物;

[0074] b)、所述预聚物和式(IV)结构化合物在引发剂存在下进行聚合反应,得到丙烯酸酯嵌段共聚物;



[0076] 其中, X_1 和 X_2 独立的选自H或烷基, Y_1 为烷基或环烷基, Y_2 为具有式(Y₂-1)~式(Y₂-8)结构的基团中的任意一种:

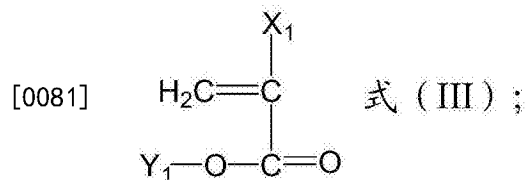
[0077]



[0078] 式(Y₂-7)和式(Y₂-8)中, m_1 和 m_2 为大于0的整数。

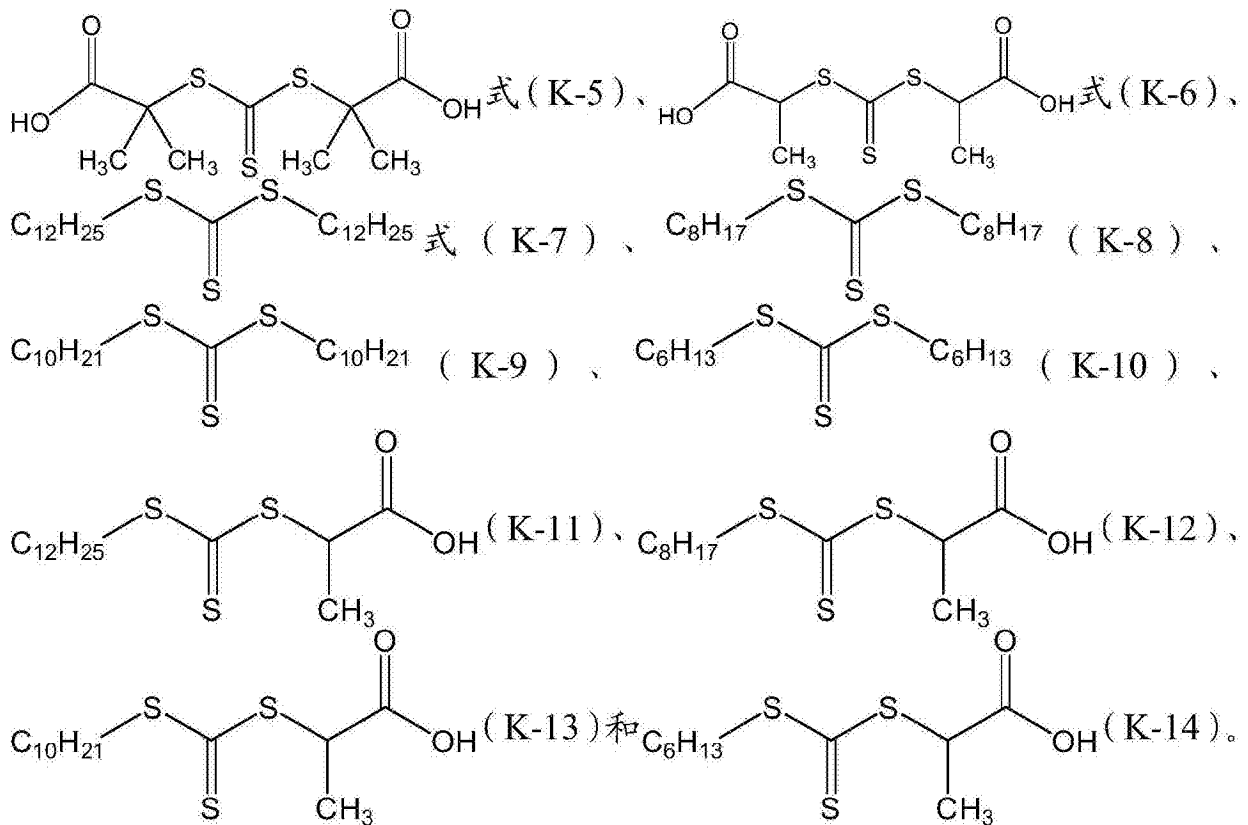
[0079] 在本发明提供的制备方法中,首先将式(III)结构化合物进行聚合反应。在本发明中,所述式(III)结构化合物在链转移剂和引发剂存在下进行聚合反应,该过程具体为:

[0080] 将式(III)结构化合物、链转移剂和引发剂在有机溶剂中混合,进行聚合反应。其中,所述式(III)结构化合物结构如下:



[0082] 式(III)中, X_1 为H或烷基, Y_1 为烷基或环烷基。在本发明提供的一个实施例中, X_1 为C₁~C₅的烷基;在本发明提供的另一个实施例中, X_1 为甲基、乙基或丙基。在本发明提供的一个实施例中, Y_1 为C₁~C₂₅的烷基或C₃~C₂₅的环烷基;在本发明提供的另一个实施例中, Y_1 为C₁~C₂₂的烷基或C₃~C₂₂的环烷基;在本发明提供的其他实施例中,所述 Y_2 为具有式(Y₁-1)~式(Y₁-7)结构的基团中的任意一种:

[0088]



[0089] 在本发明中,所述式(III)结构化合物、链转移剂和引发剂在有机溶剂中混合进行聚合反应的过程中,所述引发剂包括但不限于偶氮二异丁腈、偶氮二异丁庚腈、过氧化苯甲酰、过氧化苯甲酰、过氧化2-乙基己酸叔戊酯、过氧化2-乙基己酸叔丁酯、1,1-双(叔戊基过氧)环基烷、1,1-双(叔戊基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷、过氧化醋酸叔戊酯、过氧化苯甲酸叔戊酯、过氧化3,5,5三甲基己酸叔丁酯、过氧化苯甲酸叔丁酯、3,3-双(叔戊基过氧)丁酸乙酯、3,3-双(叔丁基过氧)丁酸乙酯、过氧化二异丙苯、过氧化二叔戊基、过氧化二叔丁基、叔戊基过氧化氢和叔丁基过氧化氢的一种或多种。

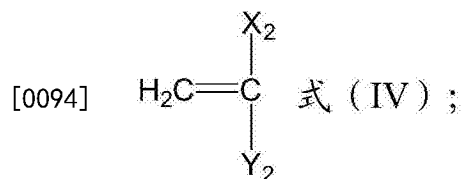
[0090] 在本发明中,所述式(III)结构化合物、链转移剂和引发剂在有机溶剂中混合进行聚合反应的过程中,所述有机溶剂包括但不限于甲苯、二甲苯、乙酸乙酯、丁酮、乙酸异丙酯、2-戊酮、乙酸丙酯、甲基异丁基甲酮、乙酸异丁酯、乙酸正丁酯,甲基异戊基甲酮、乙酸异己酯、丙酸正丁酯、丙二醇甲醚醋酸酯、乙酸戊酯、甲基正戊基甲酮、异丁酸异丁酯、乙二醇乙醚、环己酮、丙二醇单丁基醚、丙二醇正丙醚、丙二醇甲醚醋酸酯、乙二醇乙醚乙酸酯、二异丁基甲酮、二丙酮醇、乙二醇丁醚、丙二醇丁醚、乙酸-2-乙基己酯、乙二醇丁醚乙酸酯、二丙二醇甲醚、乙二醇二乙酸酯、二乙二醇甲醚、二乙二醇乙醚、乙二醇己醚、二乙二醇乙醚乙酸酯、二乙二醇丁醚、乙二醇-2-乙基己醚、二乙二醇丁醚乙酸酯和丙二醇苯醚中的一种多种。

[0091] 在本发明中,所述式(III)结构化合物、链转移剂和引发剂在有机溶剂中混合进行聚合反应的过程中,所述式(III)结构化合物、链转移剂、引发剂和有机溶剂的摩尔比优选为(5~300):1:(0.1~0.5):(10~1000),更优选为(5~200):1:(0.1~0.5):(10~1000)。所述式(III)结构化合物、链转移剂和引发剂在有机溶剂中混合的方式优选为先将式(III)

结构化合物与链转移剂混合,之后再含引发剂的有机溶剂滴加到式(III)结合化合物与链转移剂组成的混合体系中。在本发明中,所述聚合反应的温度优选为50~160℃。本发明对所述聚合反应的时间没有特别限定,优选在式(III)结构化合物的转化率达到80%以上后停止反应。在本发明提供的一个实施例中,所述聚合反应的时间为6~7.5h。

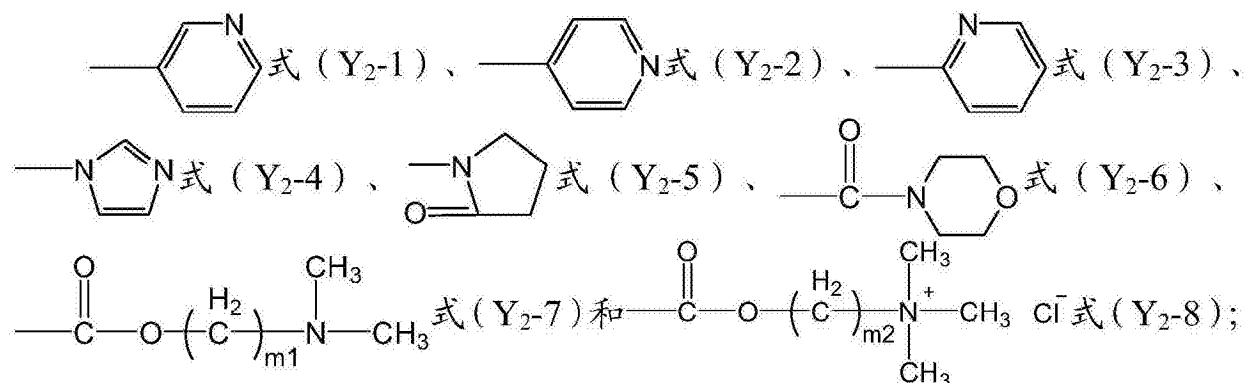
[0092] 在本发明中,式(III)结构化合物进行聚合反应结束后,得到预聚物。得到所述预聚物后,所述预聚物和式(IV)结构化合物进行聚合反应。在本发明中,所述预聚物和式(IV)结构化合物在引发剂存在下进行聚合反应,该过程具体为:

[0093] 将所述预聚物、式(IV)结构化合物和引发剂在有机溶剂中混合,进行聚合反应。其中,所述式(IV)结构化合物结构如下:



[0095] 式(IV)中, X_2 为H或烷基, Y_2 为含氮基团。在本发明提供的一个实施例中, X_2 为 $C_1\sim C_5$ 的烷基;在本发明提供的另一个实施例中, X_2 为甲基、乙基或丙基。在本发明提供的一个实施例中, Y_2 为具有式(Y₂-1)~式(Y₂-8)结构的基团中的任意一种:

[0096]



[0097] 式(Y₂-7)和式(Y₂-8)中, m_1 和 m_2 为大于0的整数。在本发明提供的一个实施例中, $0 < m_1 \leq 10, 0 < m_2 \leq 10$;在本发明提供的另一个实施例中, $0 < m_1 \leq 5, 0 < m_2 \leq 5$;在本发明提供的其他实施例中, $m_1 = 1, 2$ 或 $3, m_2 = 1, 2$ 或 3 。

[0098] 在本发明提供的一个实施例中,所述式(IV)结构化合物具体为N,N-二甲基氨基乙基丙烯酸酯、2-三甲基乙基丙烯酸氯化铵、N,N-二甲基氨基丙基丙烯酸酯、4-乙基吡啶、2-乙基吡啶、乙基咪唑、N-乙基己内酰胺、N-乙基吡咯烷酮、4-丙烯酰吗啉、N,N-二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯、2-三甲基乙基甲基丙烯酸氯化铵或N,N-二甲基氨基丙基甲基丙烯酸酯。

[0099] 在本发明中,所述预聚物、式(IV)结构化合物和引发剂在有机溶剂中混合进行聚合反应的过程中,所述引发剂包括但不限于偶氮二异丁腈、偶氮二异丁庚腈、过氧化苯甲酰、过氧化苯甲酰、过氧化2-乙基己酸叔戊酯、过氧化2-乙基己酸叔丁酯、1,1-双(叔戊基过氧)环基烷、1,1-双(叔戊基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷、过氧化醋酸叔戊酯、过氧化苯甲酸叔戊酯、过氧化3,5,5-三甲基己酸叔丁酯、过氧化苯甲酸叔丁酯、3,3-双(叔戊基过氧)丁

酸乙酯、3,3-双(叔丁基过氧)丁酸乙酯、过氧化二异丙苯、过氧化二叔戊基、过氧化二叔丁基、叔戊基过氧化氢和叔丁基过氧化氢的一种或多种。

[0100] 在本发明中,所述预聚物、式(IV)结构化合物和引发剂在有机溶剂中混合进行聚合反应的过程中,所述有机溶剂包括但不限于甲苯、二甲苯、乙酸乙酯、丁酮、乙酸异丙酯、2-戊酮、乙酸丙酯、甲基异丁基甲酮、乙酸异丁酯、乙酸正丁酯,甲基异戊基甲酮、乙酸异己酯、丙酸正丁酯、丙二醇甲醚醋酸酯、乙酸戊酯、甲基正戊基甲酮、异丁酸异丁酯、乙二醇乙醚、环己酮、丙二醇单丁基醚、丙二醇正丙醚、丙二醇甲醚醋酸酯、乙二醇乙醚乙酸酯、二异丁基甲酮、二丙酮醇、乙二醇丁醚、丙二醇丁醚、乙酸-2-乙基己酯、乙二醇丁醚乙酸酯、二丙二醇甲醚、乙二醇二乙酸酯、二乙二醇甲醚、二乙二醇乙醚、乙二醇己醚、二乙二醇乙醚乙酸酯、二乙二醇丁醚、乙二醇-2-乙基己醚、二乙二醇丁醚乙酸酯和丙二醇苯醚中的一种多种。

[0101] 在本发明中,所述预聚物、式(IV)结构化合物和引发剂在有机溶剂中混合进行聚合反应的过程中,制备所述预聚物的原料即式(III)结构化合物、式(IV)结构化合物、引发剂和有机溶剂的摩尔比优选为(5~300):(5~100):(0.1~0.5):(10~1000),更优选为(5~200):(5~50):(0.1~0.5):(10~1000)。所述预聚物、式(IV)结构化合物和引发剂在有机溶剂中混合的方式优选为先将所述预聚物和式(IV)结构化合物混合,之后再含引发剂的有机溶剂滴加到预聚物和式(IV)结构化合物组成的混合体系中。在本发明中,所述聚合反应的温度优选为50~160℃。本发明对所述聚合反应的时间没有特别限定,优选在式(IV)结构化合物的转化率达到100%后停止反应。在本发明提供的一个实施例中,所述聚合反应的时间为7~8h。

[0102] 在本发明中,预聚物和式(IV)结构化合物进行聚合反应结束后,得到本发明提供的丙烯酸酯嵌段共聚物。

[0103] 本发明提供的方法以式(III)结构化合物和式(IV)结构化合物为共聚单体,采用分步聚合的方式制备得到丙烯酸酯嵌段共聚物,该嵌段共聚物作为分散剂使用表现出的优异分散性能。本发明提供的制备方法具体具有如下优点:

[0104] 1)、本发明提供的制备方法对于环境要求更温和,对反应装置更宽容,单体选择面更广,适应性更强;同时,采用本发明提供的方法制备的嵌段聚合物分子量可控,分子量分布较窄。

[0105] 2)、在本发明提供的优选实施方式中,采用具有式(K-1)~式(K-14)结构的链转移剂,该转移剂制备过程简单,适合工业化实施。

[0106] 实验结果表明:添加有本发明提供方法制得的嵌段共聚物的涂料形成的漆膜表面光滑,无明显颗粒,且该涂料长时间静置后不出现分层,从而证明本发明提供方法制得的丙烯酸酯嵌段共聚物作为涂料分散剂使用时具有优异的分散性能,能够有效促进颜料在涂料中的分散。

[0107] 本发明提供的一种将上述技术方案所述的嵌段共聚物或上述技术方案所述方法制得的嵌段共聚物作为涂料中分散剂的应用。

[0108] 在本发明提供的应用中,以所述嵌段共聚物作为涂料分散剂使用,添加到涂料中后表现出优异的分散性能。在本发明提供的一个实施例中,所述涂料包括10~100重量份的丙烯酸树脂、10~100重量份的颜料和1~10重量份的所述嵌段共聚物;在本发明提供的另一个实施例中,所述涂料包括10~60重量份的丙烯酸树脂、10~60重量份的颜料和1~7重

量份的所述嵌段共聚物。在本发明中,所述颜料包括但不限于钛白粉、碳黑和酞菁蓝中的一种或多种。在本发明提供的一个实施例中,所述涂料还包括溶剂,所述溶剂优选为二甲苯(列举其他溶剂),所述溶剂在涂料中的添加量优选为2~60重量份。

[0109] 为更清楚起见,下面通过以下实施例进行详细说明。

[0110] 实施例1

[0111] 1)、制备丙烯酸酯嵌段共聚物:

[0112] 1-1)、预聚物的制备:

[0113] 将1mol具有式(K-1)结构的链转移剂、5mol丙烯酸甲酯加入到反应釜中,通入氮气10min,在温度为50℃下缓慢滴加含有0.1mol偶氮二异丁腈的二甲苯溶液(偶氮二异丁腈与二甲苯的摩尔比为0.1:10),滴加含偶氮二异丁腈的二甲苯溶液后,丙烯酸甲酯开始进行聚合反应,待反应6h后,停止反应,得到预聚物。

[0114] 采用气相色谱对所述预聚物中丙烯酸甲酯的含量进行检测,并根据丙烯酸甲酯的含量计算丙烯酸甲酯的转化率,结果为:丙烯酸甲酯的转化率达到80%。

[0115] 1-2)、嵌段聚合物的制备:

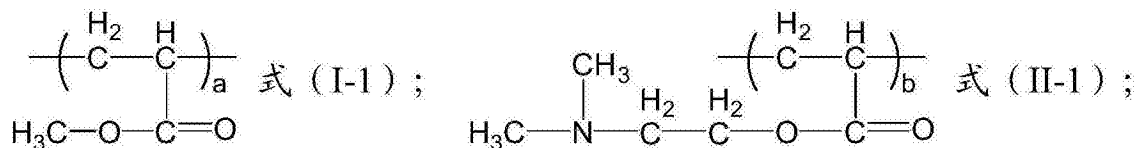
[0116] 将制备的预聚物加入到反应釜中,并加入N,N-二甲基氨基乙基丙烯酸酯5mol,在温度为50℃下缓慢滴加含有0.1mol过氧化苯甲酰的二甲苯溶液(过氧化苯甲酰与二甲苯的摩尔比为0.1:10),滴加含过氧化苯甲酰的二甲苯溶液后,预聚物和N,N-二甲基氨基乙基丙烯酸酯开始进行聚合反应,待反应7.5h后,停止反应,得到丙烯酸酯嵌段共聚物。

[0117] 采用气相色谱对所述丙烯酸酯嵌段共聚物中N,N-二甲基氨基乙基丙烯酸酯的含量进行检测,并根据N,N-二甲基氨基乙基丙烯酸酯的含量计算N,N-二甲基氨基乙基丙烯酸酯的转化率,结果为:N,N-二甲基氨基乙基丙烯酸酯的转化率达到100%。

[0118] 对制得的丙烯酸酯嵌段共聚物进行凝胶渗透色谱(Gel Permeation Chromatography, GPC)分析,结果如图1所示,图1是本发明实施例1提供的GPC图,通过图1可以看出,该丙烯酸酯嵌段共聚物的数均分子量为1620g/mol,分子量分布系数(PDI)为1.21。

[0119] 根据原料种类、原料投料比以及GPC分析结果可以推算出本实施例制得的丙烯酸酯嵌段共聚物为式(I-1)结构嵌段和式(II-1)结构嵌段组成的嵌段共聚物:

[0120]



[0121] 其中,a=5、b=5。

[0122] 2)、制备的丙烯酸酯嵌段共聚物在涂料中的应用:

[0123] 将35克丙烯酸树脂(厂家:骏邦,型号:32221)、60克钛白粉、1克上述制得的丙烯酸酯嵌段共聚物和4克二甲苯一起加入到分散缸中,在1200rpm/min搅拌20min,得到白色涂料1。

[0124] 将35克丙烯酸树脂(厂家:骏邦,型号:32221)、60克钛白粉、1克某市售分散剂和4克二甲苯一起加入到分散缸中,在1200rpm/min搅拌20min,得到白色涂料2。

[0125] 将上述白色涂料1和白色涂料2在马口铁上涂膜,观察漆膜,漆膜观察结果如图2和图3所示,图2是本发明实施例1提供的添加有本发明提供的丙烯酸嵌段共聚的涂料的漆膜

观察图；图3是本发明实施例1提供的添加市售分散剂的涂料的漆膜观察图。通过图2和图3的比较可以看出，图2中的漆膜表面光滑，无明显的颗粒，图3中的漆膜有明显颗粒。从而证明本实施例提供的丙烯酸酯嵌段共聚物作为涂料分散剂使用时具有优异的分散性能，能够有效促进颜料在树脂涂料中的分散。

[0126] 实施例2

[0127] 1)、制备丙烯酸酯嵌段共聚物：

[0128] 1-1)、溶剂化链段的制备：

[0129] 将1mol具有式(K-5)结构的链转移剂、100mol丙烯酸硬脂酸酯加入到反应釜中，通入氮气30min，在温度为100℃下缓慢滴加含有0.3mol过氧化2-乙基己酸叔丁酯的乙二醇乙醚乙酸酯溶液(过氧化2-乙基己酸叔丁酯与乙二醇乙醚乙酸酯的摩尔比为0.3:500)，滴加含过氧化2-乙基己酸叔丁酯的乙二醇乙醚乙酸酯溶液后，丙烯酸硬脂酸酯开始进行聚合反应，待反应6.5h后，停止反应，得到预聚物。

[0130] 采用气相色谱对所述预聚物中丙烯酸硬脂酸酯的量进行检测，并根据丙烯酸硬脂酸酯的含量计算丙烯酸硬脂酸酯的转化率，结果为：丙烯酸硬脂酸酯的转化率达到90%。

[0131] 1-2)、嵌段聚合物的制备：

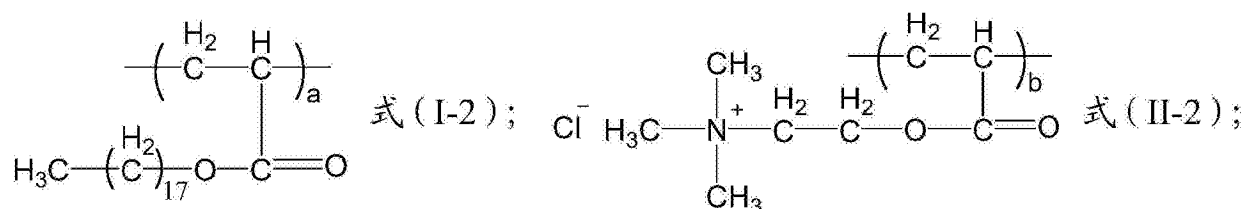
[0132] 将制备的预聚物加入到反应釜中，并加入2-三甲基乙基丙烯酸氯化铵20mol，在温度为100℃下并缓慢滴加含有0.3mol过氧化2-乙基己酸叔丁酯的乙二醇乙醚乙酸酯溶液(过氧化2-乙基己酸叔丁酯与乙二醇乙醚乙酸酯的摩尔比为0.3:500)，滴加含过氧化2-乙基己酸叔丁酯的乙二醇乙醚乙酸酯溶液后，预聚物和2-三甲基乙基丙烯酸氯化铵开始进行聚合反应，待反应7.5h后，停止反应，得到丙烯酸酯嵌段共聚物。

[0133] 采用气相色谱对所述丙烯酸酯嵌段共聚物中2-三甲基乙基丙烯酸氯化铵的含量进行检测，并根据2-三甲基乙基丙烯酸氯化铵的含量计算2-三甲基乙基丙烯酸氯化铵的转化率，结果为：2-三甲基乙基丙烯酸氯化铵的转化率达到100%。

[0134] 对制得的丙烯酸酯嵌段共聚物进行凝胶渗透色谱(Gel Permeation Chromatography, GPC)分析，结果如图4所示，图4是本发明实施例2提供的GPC图，通过图4可以看出，该丙烯酸酯嵌段共聚物的数均分子量为38000g/mol，分子量分布系数(PDI)为1.29。

[0135] 根据原料种类、原料投料比以及GPC分析结果可以推算出本实施例制得的丙烯酸酯嵌段共聚物为式(I-2)结构嵌段和式(II-2)结构嵌段组成的嵌段共聚物：

[0136]



[0137] 其中，a=100、b=20。

[0138] 2)、制备的丙烯酸酯嵌段共聚物在涂料中的应用：

[0139] 将60克丙烯酸树脂(厂家：骏邦，型号：32221)、10克高色素碳黑FW200、3克上述制得的丙烯酸酯嵌段共聚物、15克透明粉和12克二甲苯一起用三辊研磨机研磨，得到黑色涂

料1。

[0140] 将60克丙烯酸树脂(厂家:骏邦,型号:32221)、10克高色素碳黑FW200、3克某市售分散剂、15克透明粉和12克二甲苯一起用三辊研磨机研磨,得到黑色涂料2。

[0141] 将上述银色涂料1和银色涂料2在木材上涂膜,观察漆膜,漆膜观察结果如图5和图6所示,图5是本发明实施例2提供的添加有本发明提供的丙烯酸嵌段共聚的涂料的漆膜观察图;图6是本发明实施例2提供的添加市售分散剂的涂料的漆膜观察图。通过图5和图6的比较可以看出,图5中的漆膜表面光滑。无明显的颗粒,图6中的漆膜有明显颗粒。从而证明本实施例提供的丙烯酸酯嵌段共聚物作为涂料分散剂使用时具有优异的分散性能,能够有效促进颜料在树脂涂料中的分散。

[0142] 实施例3

[0143] 1)、制备丙烯酸酯嵌段共聚物:

[0144] 1-1)、溶剂化链段的制备:

[0145] 将1mol具有式(K-14)结构的链转移剂、200mol丙烯酸异冰片酯加入到反应釜中,通入氮气60min,在温度为160℃下缓慢滴加含有0.5mol过氧化苯甲酸叔戊酯的乙酸异己酯溶液(过氧化苯甲酸叔戊酯与乙酸异己酯的摩尔比为0.5:1000),滴加含过氧化苯甲酸叔戊酯的乙酸异己酯溶液后,丙烯酸异冰片酯开始进行聚合反应,待反应7.5h后,停止反应,得到预聚物。

[0146] 采用气相色谱对所述预聚物中丙烯酸异冰片酯的含量进行检测,并根据丙烯酸异冰片酯的含量计算丙烯酸异冰片酯的转化率,结果为:丙烯酸异冰片酯的转化率达到100%。

[0147] 1-2)、嵌段聚合物的制备:

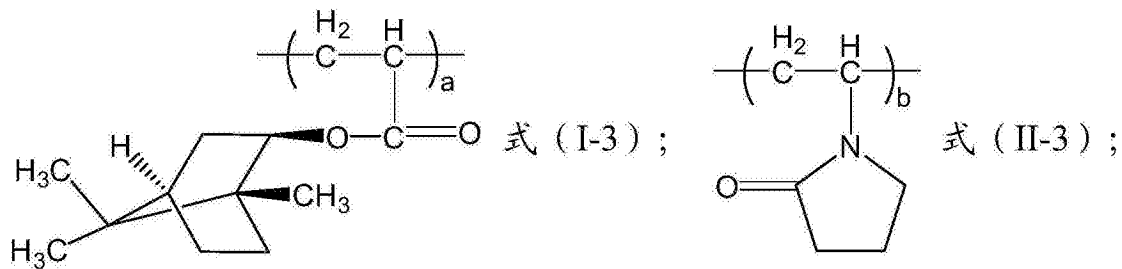
[0148] 将制备的预聚物加入到反应釜中,并加入N-乙基吡咯烷酮50mol,并缓慢滴加含有0.5mol过氧化苯甲酸叔戊酯的乙酸异己酯溶液(过氧化苯甲酸叔戊酯与乙酸异己酯的摩尔比为0.5:1000),滴加含过氧化苯甲酸叔戊酯的乙酸异己酯溶液后,预聚物和N-乙基吡咯烷酮开始进行聚合反应,待反应7.5h后,停止反应,得到丙烯酸酯嵌段共聚物。

[0149] 采用气相色谱对所述丙烯酸酯嵌段共聚物中N-乙基吡咯烷酮的含量进行检测,并根据N-乙基吡咯烷酮的含量计算N-乙基吡咯烷酮的转化率,结果为:N-乙基吡咯烷酮的转化率达到100%。

[0150] 对制得的丙烯酸酯嵌段共聚物进行凝胶渗透色谱(Gel Permeation Chromatography,GPC)分析,结果如图7所示,图7是本发明实施例3提供的GPC图,通过图7可以看出,该丙烯酸酯嵌段共聚物的数均分子量为50000g/mol,分子量分布系数(PDI)为1.33。

[0151] 根据原料种类、原料投料比以及GPC分析结果可以推算出本实施例制得的丙烯酸酯嵌段共聚物为式(I-3)结构嵌段和式(II-3)结构嵌段组成的嵌段共聚物:

[0152]

[0153] 其中, $a=200$ 、 $b=50$ 。

[0154] 2)、制备的丙烯酸酯嵌段共聚物在涂料中的应用:

[0155] 将10克丙烯酸树脂(厂家:骏邦,型号:32221)、30克酞菁蓝、7克上述制得的丙烯酸酯嵌段共聚物和53克二甲苯一起用三辊研磨机研磨至细度合格,得到蓝色涂料1。

[0156] 将10克丙烯酸树脂(厂家:骏邦,型号:32221)、30克酞菁蓝、7克某市售分散剂和53克二甲苯一起用三辊研磨机研磨至细度合格,得到蓝色涂料2。

[0157] 对制得的蓝色涂料1和蓝色涂料2进行观察,结果如图8和图9所示,图8是本发明实施例3提供的涂料观察图,其中,标号B1的为蓝色涂料1,标号B2的为蓝色涂料2;图9是本发明实施例3提供的涂料静置60天后的观察图,其中,标号B1的为蓝色涂料1,标号B2的为蓝色涂料2。

[0158] 通过图8可以看出,本实施例提供的丙烯酸酯嵌段共聚物和市售分散剂对酞菁蓝均有良好的分散性。通过图9可以看出,相比于本实施例提供的丙烯酸酯嵌段共聚物,市售分散剂对酞菁蓝的分散稳定性差,涂料静置60天后已出现分层现象,而本实施例提供的丙烯酸酯嵌段共聚物对酞菁蓝的分散性很稳定,未出现分层。从而证明本实施例提供的丙烯酸酯嵌段共聚物作为涂料分散剂使用时具有优异的分散性能,能够有效促进颜料在树脂涂料中的分散。

[0159] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

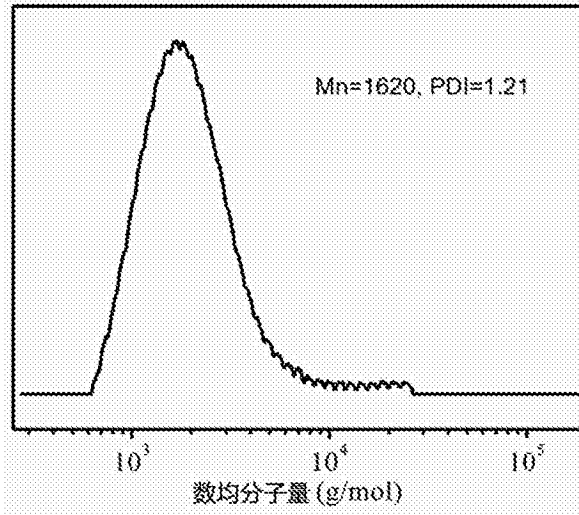


图1

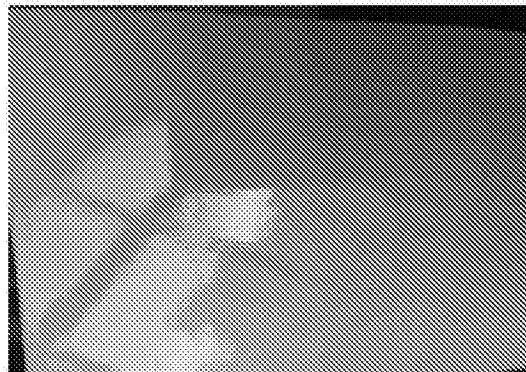


图2



图3

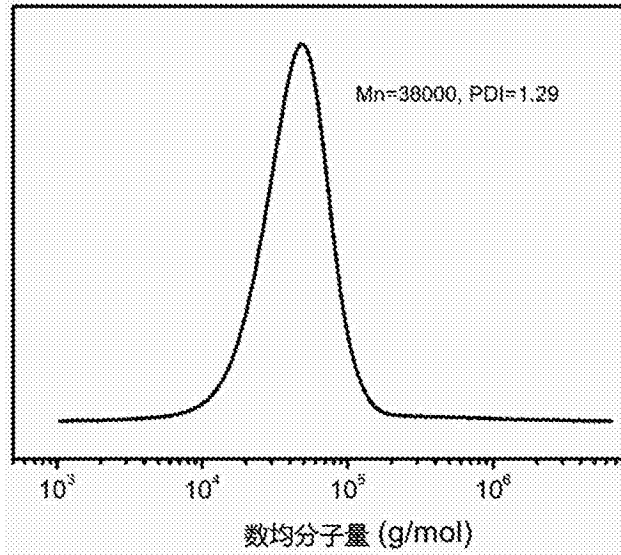


图4

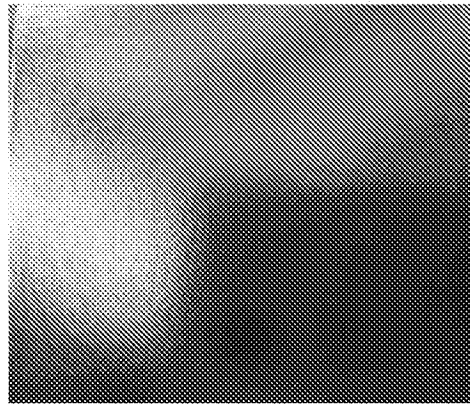


图5

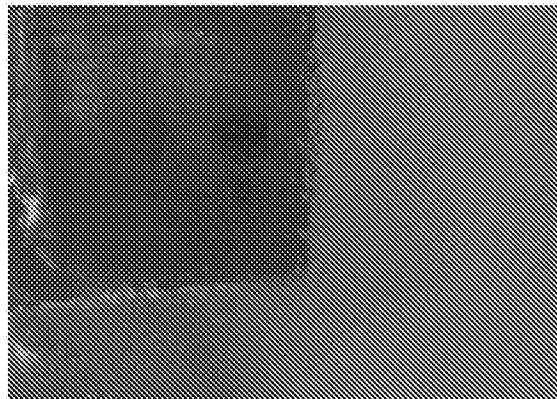


图6

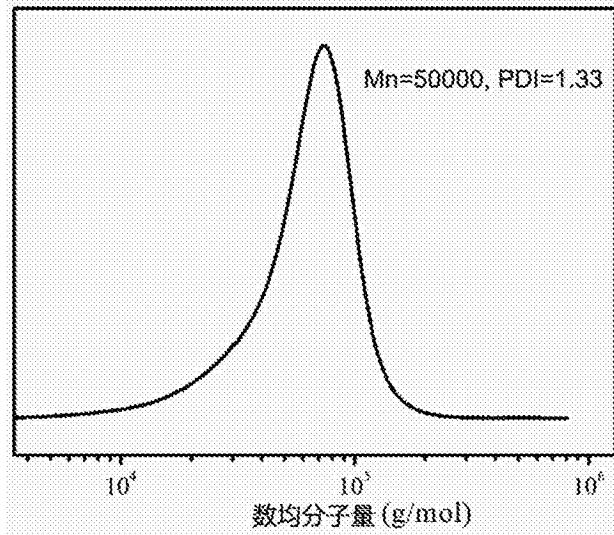


图7



图8



图9