

[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 200310104756.2

[51] Int. Cl.

C08F 293/00 (2006.01)

C08L 53/00 (2006.01)

C08L 51/00 (2006.01)

C08F 2/38 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 10 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 100549055C

[22] 申请日 2001.1.4

[21] 申请号 200310104756.2

分案原申请号 01803641.4

[30] 优先权

[32] 2000.1.11 [33] EP [31] 00810023.2

[73] 专利权人 西巴特殊化学品控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 A·米勒巴赫 F·里梅

C·奥施拉 E·埃克施泰因

[56] 参考文献

CN1182438 A 1998.5.20

US5807937 1998.9.15

CN1228789 1999.9.15

原子转移自由基聚合在聚合物分子设计中的应用. 傅志峰, 石艳, 刘海涛, 焦书科. 胶体与聚合物, 第 17 卷第 01 期. 1999

审查员 寿建宏

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王景朝 张广育

权利要求书 2 页 说明书 46 页

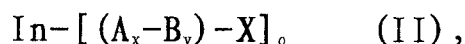
[54] 发明名称

来自原子转移自由基聚合的大分子单体的梳形聚合物

[57] 摘要

本发明涉及基于通过 ATRP(原子转移自由基聚合)方法制备的丙烯酸酯的梳形聚合物和大分子单体。这些聚合物具有改进的在给定溶剂中分散颜料的能力。本发明还涉及包含梳形聚合物和大分子单体可分散无机或有机颜料粒子的组合物。通过将它们涂敷到任何合适基材上,例如涂敷到金属、木材、塑料或陶瓷材料上,而使用该组合物。

1. 一种具有如下通式 (II) 的大分子单体



其中

In 表示在对受控自由基聚合进行活化的催化剂存在下, 能够引发烯属不饱和单体聚合的聚合引发剂的链段, 选自: C_1-C_8 烷基卤化物、 C_6-C_{15} 芳烷基卤化物、 C_2-C_8 卤代烷基酯、芳烃磺酰氯、卤代烷烃腈、 α -卤代丙烯酸酯和卤代内酯;

A 和 B 表示聚合物嵌段, 它们极性不同且包含选自如下的可聚合的烯属不饱和单体的重复单元: 苯乙烯类、丙烯酸、 C_1-C_4 烷基丙烯酸、丙烯酸或 C_1-C_4 烷基丙烯酸的酰胺、酸酐和盐、丙烯酸 C_1-C_{24} 烷基酯和 C_1-C_4 烷基丙烯酸 C_1-C_{24} 烷基酯;

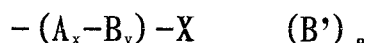
x 表示大于 1 的数字并定义 A 中重复单元的数目;

y 表示零或大于零的数字并定义 B 中重复单元的数目;

X 表示可聚合的烯属不饱和单体的单元, 其中所述可聚合的烯属不饱和单体选自: 苯乙烯类、丙烯酸、 C_1-C_4 烷基丙烯酸、丙烯酸或 C_1-C_4 烷基丙烯酸的酰胺、酸酐和盐、丙烯酸 C_1-C_{24} 烷基酯和 C_1-C_4 烷基丙烯酸 C_1-C_{24} 烷基酯、丙烯腈、甲基丙烯腈、乙烯基取代的杂环、苯乙烯磺酸和盐、乙烯基苯甲酸和盐、以及乙烯基甲酰胺;

和

q 表示 1-4 的数字, 并定义每个引发剂链段 In 中具有如下部分通式的基团的数目:

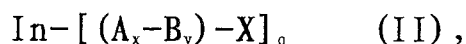


2. 一种组合物, 包含:

α) 根据权利要求 1 的大分子单体 (II); 和

β) 至少一种固化剂。

3. 一种具有如下通式 (II) 的大分子单体的制备方法,



其中

In 表示在对受控自由基聚合进行活化的催化剂存在下, 能够引发烯属不饱和单体聚合的聚合引发剂的链段, 选自: C_1-C_8 烷基卤化物、 C_6-C_{15} 芳烷基卤化物、 C_2-C_8 卤代烷基酯、芳烃磺酰氯、卤代烷烃腈、

α -卤代丙烯酸酯和卤代内酯;

A 和 B 表示聚合物嵌段, 它们极性不同且包含选自如下的可聚合的烯属不饱和单体的重复单元: 苯乙烯类、丙烯酸、 C_1 - C_4 烷基丙烯酸、丙烯酸或 C_1 - C_4 烷基丙烯酸的酰胺、酸酐和盐、丙烯酸 C_1 - C_{24} 烷基酯和 C_1 - C_4 烷基丙烯酸 C_1 - C_{24} 烷基酯;

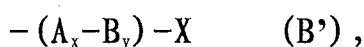
x 表示大于 1 的数字并定义 A 中重复单元的数目;

y 表示零或大于零的数字并定义 B 中重复单元的数目;

X 表示可聚合的烯属不饱和单体的单元, 其中所述可聚合的烯属不饱和单体选自: 苯乙烯类、丙烯酸、 C_1 - C_4 烷基丙烯酸、丙烯酸或 C_1 - C_4 烷基丙烯酸的酰胺、酸酐和盐、丙烯酸 C_1 - C_{24} 烷基酯和 C_1 - C_4 烷基丙烯酸 C_1 - C_{24} 烷基酯、丙烯腈、甲基丙烯腈、乙烯基取代的杂环、苯乙烯磺酸和盐、乙烯基苯甲酸和盐、以及乙烯基甲酰胺;

和

q 表示 1-4 的数字, 并定义每个引发剂链段 I_n 中具有如下部分通式的基团的数目:



该方法包括:

在如下通式的聚合引发剂存在下, 在催化有效量的可氧化过渡金属配合物催化剂存在下, 通过原子转移自由基聚合作用聚合包含乙烯基团的脂族单体或低聚物:



其中, I_n 的定义如前所述, $-Y$ 表示可自由基转移的原子或基团, 而 q' 表示 1 或大于 1 的数字,

并用如前所述定义的单体单元-X 代替如下通式的聚合产物中的 $-Y$:



来自原子转移自由基聚合的 大分子单体的梳形聚合物

本申请是申请日为 2001 年 1 月 4 日、申请号为 01803641.4 (PCT/EP01/00053) 的申请的分案申请。

技术领域

本发明涉及梳形共聚物，包含梳形共聚物和可分散颜料粒子的组合物，由 ATRP 聚合物组成的大分子单体，包含大分子单体和固化剂的组合物以及通过 ATRP 方法制备大分子单体的方法。

本发明特别涉及包含由 ATRP (原子转移自由基聚合) 大分子单体制备的梳形聚合物的颜料组合物，涉及由颜料组合物制备的颜料分散体和涉及大分子单体，该大分子单体的特征在于其低多分散性范围 (优选低于 3 的多分散性范围)、提高的单体到聚合物转化效率和预定分子量。

背景技术

包含颜料和聚合物添加剂的分散体用于数目几乎不受限制的不同技术用途，如作为涂料材料、印刷油墨，用于着色塑料材料，包括纤维、玻璃、或陶瓷产品，用于化妆品中的配制剂，或用于制备油漆体系，特别是汽车油漆和分散体色料。

聚合物在颜料分散体中的功能是多方面的。它们可作为在给定分散剂 (如水或有机溶剂) 中的增溶剂。还需要合适的聚合物作为稳定剂以防止沉淀或絮凝。聚合物还可促进颜料分散体的光泽度或增强其流变能力。根据分散剂如水、有机溶剂或其混合物的类型和极性，选择具有可变结构的聚合物。考虑到生态要求，特别优选使用含水颜料分散体。

包含颜料和聚合物添加剂的分散体用于数目几乎不受限制的不同技术用途，如作为涂料材料、印刷油墨，用于着色塑料材料，包括纤维、玻璃、或陶瓷产品，用于化妆品中的配制剂，或用于制备油漆体系，特别是汽车油漆和分散体色料。

许多不同的已良好确立的方法可用于制备聚合物。基团转移聚合 (GTP) 是用于从丙烯酸酯单体制备具有确定结构的 A-B 嵌段共聚物的方法。含有亲水性 “B” 嵌段 (包含中和的酸或胺的聚合物)，这些聚合

物用于制备水基颜料分散体。疏水性“A”嵌段(甲基丙烯酸酯单体的均聚物或共聚物)是表面活性的并与颜料或乳液聚合物表面相关联,试比较 H. J. Spinelli, *Progress in Organic Coatings* (有机涂料中的方法) 27 (1996), 255-260。

尽管其具有广阔应用性和有用性, GTP 方法仍然具有几种缺点。通过共聚有限组类的特定丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单体而获得亲水性/疏水性“平衡”。此外, 用于此方法的聚合引发剂, 如在 U. S. 4, 656, 226 中公开的甲硅烷基乙烯酮缩二乙醇, 如 1-三甲基-甲硅烷氧基-1-异丁氧基-2-甲基丙烯, 是高活性的并难以在多阶段合成中制备。这样必须使用经仔细干燥和提纯的反应物, 这就限制了此方法在工业上的应用。

U. S. 4, 581, 429 公开了通过聚合物链的受控或“活性”生长而进行的自由基聚合方法, 该方法生产确定的低聚均聚物和共聚物, 包括嵌段和接枝共聚物。方法实施方案是使用部分通式为 $R'R''N-O-X$ 的引发剂。在聚合过程中产生自由基物质 $R'R''N-O\cdot$ 和 $\cdot X$ 。 $\cdot X$ 是自由基基团, 如叔丁基或氰基异丙基, 能够聚合包含乙烯基团的单体单元。单体单元 A 被引发剂链段 $R'R''N-O\cdot$ 和 $\cdot X$ 取代并聚合成如下类型的结构: $R'R''N-O-A-X$ (A: 聚合物嵌段)。提及的具体 $R'R''N-O-X$ 引发剂衍生自环状结构, 如 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶, 或开链结构, 如二-叔丁胺。

对此方法的改进描述在 WO 96/30421 中, 它公开了通过采用 ATRP 方法的烯属不饱和聚合物(如苯乙烯或(甲基)丙烯酸酯)的受控或“活性”聚合方法。根据此方法, 在不同氧化态过渡金属的氧化还原体系如 Cu(I) 和 Cu(II) 存在下, 采用产生自由基原子如 $\cdot Cl$ 的引发剂, 提供“活性”或受控自由基聚合。

用于制备具有确定结构的聚合物的这些和任何其它现有技术方法的缺点在于这样的事实, 即聚合物由线性分子链组成。这些链的结构变化具有的效果在于: 主要为疏水特性和主要为亲水特性的共聚物嵌段之间的极性差仅为平缓。因此, 这些共聚物仅具有在颜料分散体中, 特别是含水颜料分散体中分散颜料的有限能力。

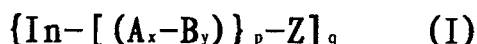
本发明涉及的问题在于需要对合成可能性有更大的选择性, 以制备具有较高的在给定溶剂中分散颜料的能力的聚合物。解决此问题的一种方法是增加用于制备新聚合物的合成可能性的选择性, 其中在分

子结构中存在增加的极性差异。聚合物结构中极性的任何增加应当增加该分散剂的两亲性能。

发明内容

已经令人惊奇地发现，极性的增加是通过制备支化聚合物达到的，在支化聚合物中存在主要具有疏水性或者主要具有亲水性特征的聚合物主链，在其上连接有主要具有亲水性或者主要具有疏水性特征的特定个体聚合物链。特别是通过制备支化聚合物达到聚合物结构中极性的这种增加，在支化聚合物中存在主要具有疏水性特征的聚合物主链，在其上连接有主要具有亲水性特征的特定个体聚合物链。

本发明涉及梳形共聚物，其具有下式



其中

In 表示在对受控自由基聚合进行活化的催化剂存在下，能够引发烯属不饱和单体聚合的聚合引发剂的链段；

A 表示低聚物或聚合物链段，它由可聚合单体或低聚物的烯属不饱和重复单元组成；

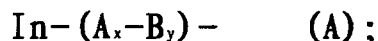
x 表示大于 1 的数字并定义 A 中重复单元的数目；

B 表示与 A 共聚的单体、低聚物或聚合物链段；

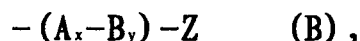
y 表示零或大于零的数字并定义 B 中单体、低聚物或聚合物重复单元的数目；

Z 表示聚合物主链，该主链由来自可聚合的烯属不饱和单体的重复单元组成；

p 是 1 或大于 1 的数字，它定义每个聚合物主链 Z 中具有如下部分通式的基团的数目：



q 是 1 或大于 1 的数字，它定义具有如下部分通式的基团的数目：



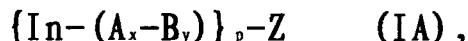
条件是 p 和 q 之一表示 1，而另一个表示 1 或大于 1 的数字。

以上条件涉及两种供选择的实施方案，其中

i) 一个或多个基团 (A) 连接到一个聚合物主链 Z 上。在此情况下，每个引发剂链段 In 有一个可转移的基团，如一个氯或溴。在另一供选择的方案中，

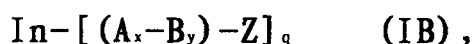
ii) 一个或多个基团 (B) 连接到一个引发剂链段 I_n 上。在此情况下, 至多 6 个, 优选至多 4 个可转移基团连接到引发剂链段 I_n 上。

i) 的优选实施方案涉及具有如下通式的支化梳形聚合物:



其中 p 是 1-100 的数; 而 I_n 、 A 、 x 、 B 、 y 和 Z 如上所定义。

ii) 的另一个优选实施方案涉及具有如下通式的支化梳形聚合物:



其中 q 是 1-6 的数, 优选为 1-4, 而 I_n 、 A 、 x 、 B 、 y 和 Z 如上所定义。

用于本发明说明书的术语和定义优选具有如下意义:

在本发明说明书的范围为, 术语烷基包括甲基、乙基和下列的异构体: 丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一碳基和十二碳基。芳基取代的烷基的例子是苄基。烷氧基的例子是甲氧基、乙氧基以及丙氧基的异构体和丁氧基的异构体。链烯基的例子是乙烯基和烯丙基。亚烷基的例子是亚乙基、正亚丙基、1,2-或 1,3-亚丙基。

环烷基的一些例子是环丙基、环丁基、环戊基、环己基、甲基环戊基、二甲基环戊基和甲基环己基。取代的环烷基的例子是甲基、二甲基、三甲基、甲氧基、二甲氧基、三甲氧基、三氟甲基、双-三氟甲基和三-三氟甲基取代的环戊基和环己基。

芳基的例子是苯基和萘基。芳氧基的例子是苯氧基和萘氧基。取代的芳基的例子是甲基、二甲基、三甲基、甲氧基、二甲氧基、三甲氧基、三氟甲基、双-三氟甲基或三-三氟甲基取代的苯基。芳烷基的例子是苄基。取代的芳烷基的例子是甲基、二甲基、三甲基、甲氧基、二甲氧基、三甲氧基、三氟甲基、双-三氟甲基或三-三氟甲基取代的苄基。

脂族羧酸的一些例子是乙酸、丙酸或丁酸。环脂族羧酸的例子是环己酸。芳族羧酸的例子是苯甲酸。含磷的酸的例子是甲基膦酸。脂族二羧酸的例子是丙二酰、马来酰或琥珀酰。芳族二羧酸的例子是邻苯二甲酰。

术语杂环烷基在给定结构中包括含有 1-4 个杂原子的一个或两个杂环基团, 所述杂原子选自氮、硫和氧。杂环烷基的一些例子是四氢

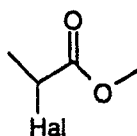
呋喃基、吡咯烷基、哌嗪基和四氢噻吩基。杂芳基的一些例子是呋喃基、噻吩基、吡咯基、吡啶基和嘧啶基。

单价甲硅烷基的例子是三甲基甲硅烷基。

在梳形聚合物(I)和大分子单体(II)中, I_n 表示具有如下通式的聚合引发剂的聚合引发剂链段:

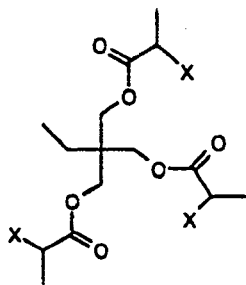


其中 I_n 表示能够引发包含乙烯基团的单体或低聚物进行聚合的聚合引发剂链段, $-Y$ 表示可进行自由基转移的原子或基团, 而 q' 表示 1 或大于 1 的数字。合适的聚合引发剂能够引发链段 A 和 B 的原子转移自由基聚合, 并随后通过在术语 ATRP 或相关方法中已知的反应机理进行。合适的聚合引发剂包含可进行自由基转移的原子或基团 $\bullet X$, 在 W0 96/30421 和 W0 98/01480 中已对其作了描述。优选的可自由基转移的原子或基团 $\bullet X$ 是 $\bullet Cl$ 或 $\bullet Br$, 它作为自由基从引发剂分子上断裂, 并随后在聚合之后, 作为离去基团, 由可聚合的链末端基团 $-X$ 取代。如果在引发剂分子 III 中存在一个基团 Y, 如氯或溴, 则指数 q' 是 1。其中 q' 是 1 的代表性引发剂分子 III 是具有如下通式的化合物:

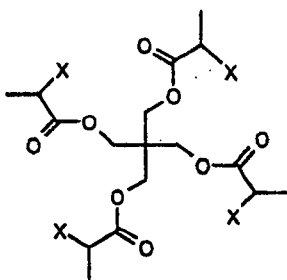


其中 Hal 表示氯或溴。

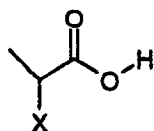
其中 q' 是数字 3 的代表性引发剂分子是具有如下通式的“星形”化合物:



而其中 q' 是至多为 4 的数字的代表性引发剂分子是具有如下通式的“星形”化合物:



在以上通式中, X 表示氯或溴。这些引发剂分子由具有如下通式的 α -卤代羧酸的反应性官能衍生物的反应制备:



例如由该化合物的酰基氯或酰基溴与通式为 HO-R_2 的醇反应而制备, 其中 R_2' 与 OH -基团一起表示支化的三羟基醇, 如 1, 1, 1-(三-羟甲基) 丙烷或表示支化的四羟基醇, 如季戊四醇。

使用其中 q' 表示 1 且每个引发剂链段 In 存在一个可转移基团-Y 的引发剂(III), 产生线性大分子单体(II)。其中 q' 大于 1 的聚合引发剂产生支化的大分子单体(II), 其中在引发剂链段 In 处个体聚合物“支链”连接在一起。支化的梳形聚合物(IIb)可从这些大分子单体获得, 特别是支化梳形聚合物从具有如上通式的“星形”引发剂获得。

产生线性大分子单体的优选聚合引发剂(III)选自 C_1 - C_8 烷基卤化物、 C_6 - C_{15} 芳烷基卤化物、 C_2 - C_8 卤代烷基酯、芳烃磺酰氯、卤代烷烃腈、 α -卤代丙烯酸酯和卤代内酯。

具体的引发剂(III)选自 α, α' -二氯-或 α, α' -二溴二甲苯、对甲苯磺酰氯(PTS)、六-(α -氯-或 α -溴甲基)-苯、1-苯乙基氯或溴、2-氯-或 2-溴丙酸甲酯或乙酯、2-溴-或 2-氯异丁酸甲酯或乙酯、和相应的 2-氯-或 2-溴丙酸、2-氯-或 2-溴异丁酸、氯或溴乙腈、2-氯-或 2-溴丙腈、 α -溴-苯乙腈、 α -溴- γ -丁内酯(=2-溴-二氢-2(3H)-呋喃酮)和衍生自 1, 1, 1-(三-羟甲基) 丙烷的引发剂以及具有上述通式的季戊四醇。

术语聚合物包括低聚物、共低聚物、聚合物或共聚物, 如嵌段、

多嵌段、星型、梯度、无规、梳形、超支化和树枝状共聚物以及接枝共聚物。嵌段共聚物单元 A 包含含有一个或多个烯属双键的可聚合脂族单体的至少两个重复单元 ($x \geq 2$)。嵌段共聚物单元 B 包含含有一个或多个烯属双键的可聚合脂族单体的至少一个重复单元 ($y \geq 0$)。

聚合物嵌段 A 和 B 中的极性差异通过在每个聚合物嵌段 A 和 B 中共聚不同数量的单体 (“官能单体”) 而获得, 该单体包含以离子型表面活性剂存在的亲水官能团, 如羧酸盐、次硫酸盐、膦酸盐、氨(ammonio)基团、烷基化氨(ammonio)基团或羟基。在本发明的优选实施方案中, 包含官能团的单体在每个聚合物嵌段 A 或 B 中的含量与其它聚合物嵌段差异至少为 20 重量%。特别优选的是由 ATRP 方法或相关方法制备的具有确定结构的丙烯酸类 A-B 嵌段共聚物。这些聚合物嵌段含有亲水性 “B” 嵌段 (包含中和的酸或胺的聚合物), 其存在用于制备水基颜料分散体。疏水性 “A” 嵌段 (甲基丙烯酸酯单体的均聚物或共聚物) 主要是表面活性的并与颜料或乳液聚合物的表面相关联。

聚合物嵌段 A 和 B 均可包含含有一个烯属双键的可聚合单体的重复单元。这些单体优选选自苯乙烯类、丙烯酸、 C_1 - C_4 烷基丙烯酸、丙烯酸或 C_1 - C_4 烷基丙烯酸的酰胺、酸酐和盐、丙烯酸 C_1 - C_{24} 烷基酯和 C_1 - C_4 烷基丙烯酸 C_1 - C_{24} 烷基酯。

合适的苯乙烯类可以在苯基处被 1-3 个另外的取代基取代, 所述取代基选自羟基、 C_1 - C_4 烷氧基 (如甲氧基或乙氧基)、卤素 (如氯) 和 C_1 - C_4 烷基 (如甲基或乙基)。

合适的丙烯酸或 C_1 - C_4 烷基丙烯酸 C_1 - C_{24} 烷基酯选自甲基丙烯酸甲酯、乙酯、正丁酯、异丁酯、叔丁酯、2-乙基己酯、异冰片酯、异癸酯、十二烷基酯、肉豆蔻酯、硬脂酯和二十二烷基酯及其相应的丙烯酸酯。

包含两个或多个双键的烯属不饱和单体的例子是乙二醇、丙二醇、新戊二醇、1,6-己二醇或双酚 A 的二丙烯酸酯、4,4'-双(2-丙烯酰氧基乙氧基)-二苯基丙烷、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯或四丙烯酸酯。

在本发明的优选实施方案中, 聚合物嵌段 B 与聚合物嵌段 A 相比更具亲水性, 并由更高数量的带有官能团的单体组成。所述单体选自 4-氨基苯乙烯、二- C_1 - C_4 烷基氨基苯乙烯、苯乙烯、丙烯酸、 C_1 - C_4 烷

基丙烯酸、丙烯酰胺或 C_1-C_4 烷基丙烯酰胺、丙烯酸或 C_1-C_4 烷基丙烯酸单-或二- C_1-C_4 烷基酰胺、丙烯酸或 C_1-C_4 烷基丙烯酸的二- C_1-C_4 烷基氨基- C_2-C_4 烷基酰胺、丙烯酸或 C_1-C_4 烷基丙烯酸的氨基- C_2-C_4 烷基酰胺、丙烯酸或 C_1-C_4 烷基丙烯酸的酸酐和盐、丙烯酸或 C_1-C_4 烷基丙烯酸-单-或二- C_1-C_4 烷基氨基- C_2-C_4 烷基酯、丙烯酸或 C_1-C_4 烷基丙烯酸-羟基- C_2-C_4 烷基酯、丙烯酸或 C_1-C_4 烷基丙烯酸- (C_1-C_4) 烷基₃甲硅烷氧基- C_2-C_4 烷基酯、丙烯酸或 C_1-C_4 烷基丙烯酸- (C_1-C_4) 烷基₃甲硅烷基- C_2-C_4 烷基酯、丙烯酸或 C_1-C_4 烷基丙烯酸-杂环基- C_2-C_4 烷基酯、 C_1-C_{24} 烷氧基化聚 C_2-C_4 亚烷基二醇丙烯酸或 C_1-C_4 烷基丙烯酸酯、丙烯酸 C_1-C_{24} 烷基酯和 C_1-C_4 烷基丙烯酸 C_1-C_{24} 烷基酯。

合适的单体也是乙烯基取代的杂环，如 N-乙烯基吡咯烷酮、苯乙烯磺酸和盐、乙烯基苯甲酸和盐、乙烯基甲酰胺和酰氨基磺酸衍生物。

通过与有机或无机酸反应或通过季铵化获得上述盐。

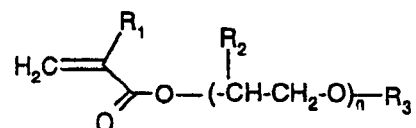
上述官能单体的具体例子是丙烯酸或甲基丙烯酸、其酸酐及其盐、如丙烯酸或甲基丙烯酸 (C_1-C_4 烷基) 铵盐、丙烯酸或甲基丙烯酸 (C_1-C_4 烷基)₃NH 盐，如丙烯酸或甲基丙烯酸四甲基铵盐、四乙基铵、三甲基-2-羟乙基铵或三乙基-2-羟乙基铵盐、丙烯酸或甲基丙烯酸三甲基铵盐、三乙基铵、二甲基-2-羟乙基铵或二甲基-2-羟乙基铵盐。

C_1-C_4 烷基丙烯酸-单-或-二- C_1-C_4 烷基氨基- C_2-C_4 烷基酯的具体例子是丙烯酸或甲基丙烯酸-2-单甲基氨基乙酯、丙烯酸或甲基丙烯酸-2-二甲基氨基乙酯或 2-单乙基氨基乙酯或 2-二乙基氨基乙酯或丙烯酸或甲基丙烯酸-2-叔丁基氨基乙酯以及这些氨基取代(甲基)丙烯酸酯的相应盐。

丙烯酸或 C_1-C_4 烷基丙烯酸-羟基- C_2-C_4 烷基酯的具体例子是丙烯酸或甲基丙烯酸-2-羟乙酯 (HEA, HEMA) 或丙烯酸或甲基丙烯酸-2-羟丙酯 (HPA, HPMA)。

上述 C_1-C_4 烷基丙烯酸-杂环基- C_1-C_4 烷基酯的具体例子是丙烯酸或甲基丙烯酸-2-(N-吗啉基)-乙酯。丙烯酸或 C_1-C_4 烷基丙烯酸-甲硅烷氧基 C_2-C_4 烷基酯示例为丙烯酸或甲基丙烯酸-2-三甲基甲硅烷氧基乙酯 (TMS-HEA, TMS-HEMA)。丙烯酸或 C_1-C_4 烷基丙烯酸 (C_1-C_4 烷基)₃甲硅烷基- C_2-C_4 烷基酯示例为丙烯酸或甲基丙烯酸-2-三甲基甲硅烷基乙酯或丙烯酸或甲基丙烯酸-3-三甲基甲硅烷基-正丙酯。

C₁-C₂₄ 烷氧基化聚 C₂-C₄ 亚烷基二醇丙烯酸或 C₁-C₄ 烷基丙烯酸酯示例为具有如下通式的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯:



其中 R₁ 和 R₂ 彼此独立地表示氢或甲基, 而 R₃ 表示 C₁-C₂₄ 烷基, 如甲基、乙基、正或异丙基、正、异或叔丁基、正或新戊基、十二烷基、肉豆蔻基或硬脂酰基或芳基-C₁-C₂₄ 烷基, 如苄基或苯基-正壬基, C₁-C₂₄ 烷基芳基或 C₁-C₂₄ 烷基芳基-C₁-C₂₄ 烷基。

丙烯酸或 C₁-C₄ 烷基丙烯酸-杂环基-C₂-C₄ 烷基酯示例为丙烯酸或甲基丙烯酸-2-(2-吡啶基、-1-咪唑基、-2-氧代-1-吡咯烷基、-4-甲基哌啶-1-基、或-2-氧代-咪唑烷-1-基)-乙酯。

上述丙烯酰胺或 C₁-C₄ 烷基丙烯酰胺、丙烯酸或 C₁-C₄ 烷基丙烯酸单-或二-C₁-C₄ 烷基酰胺、丙烯酸或 C₁-C₄ 烷基丙烯酸的二-C₁-C₄ 烷基氨基-C₂-C₄ 烷基酰胺以及丙烯酸或 C₁-C₄ 烷基丙烯酸的氨基-C₂-C₄ 烷基酰胺示例为丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、2-(N,N-二甲基氨基乙基)-丙烯酰胺、2-(N,N-二甲基氨基乙基)-甲基丙烯酰胺、2-(N,N-二甲基氨基丙基)-甲基丙烯酰胺、2-氨基乙基丙烯酰胺和 2-氨基乙基甲基丙烯酰胺。

乙烯基取代的杂环示例为乙烯基吡咯烷酮、乙烯基咪唑、乙烯基吡啶和乙烯基吡啶, 而酰氨基磺酸衍生物示例为 2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸。

二-C₁-C₄ 烷基氨基苯乙烯示例为 4-N,N-二甲基氨基苯乙烯。

可以对包含官能团的上述单体进行衍生, 以使其更为亲水, 如在 U. S. 4, 656, 226 和 EP-A-311 157 中所描述的那样。

应理解的是, 上述官能单体, 特别是包含碱性氨基的单体, 也可以它们相应盐的形式使用。例如包含氨基的丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或苯乙烯类也可以如下方式使用: 与有机或无机酸成的盐, 或通过季铵化作用而与已知的烷基化剂象苄基氯成的盐。也可以作为随后的反应, 在预形成的嵌段聚合物上与合适的试剂形成盐。在另一个实施方案中, 在组合物或配制剂中原位形成盐, 例如在颜料浓缩物的制备期

间, 通过将含有碱性或酸性基团的嵌段共聚物与合适的中和剂反应。

在本发明的优选实施方案中, 聚合物嵌段 A 或 B 或两者是与选自如下的活性官能单体的反应产物: 缩水甘油基丙烯酸酯或 C_1-C_4 烷基丙烯酸酯、2-异氰酸基乙基丙烯酸酯或 C_1-C_4 烷基丙烯酸酯和 C_3-C_8 烷基或 C_3-C_8 链烯基二羧酸酐。

聚合物嵌段 A 中的指数 x 表示大于 1 的数字并定义 A 中单体重复单元的数目。最低的数目是 2。x 的优选范围是 2-1000。

y 表示零或大于零的数字并定义 B 中单体重复单元的数目。y 的优选范围是 0-1000。

在一个特别优选的实施方案中, y 表示零。在该情况下, 大分子单体仅由被可聚合端基封端的一个嵌段组成。

在梳形共聚物(I)中, 嵌段 A 和 B 的优选分子量范围是约 1000-100000 和特别是约 1000-50000。高度优选的范围是约 2000-15000。

Z 表示聚合物主链, 它由选自如下的可聚合的烯属不饱和单体的重复单元组成: 苯乙烯类、丙烯酸、 C_1-C_4 烷基丙烯酸、丙烯酸或 C_1-C_4 烷基丙烯酸的酰胺、酸酐和盐、丙烯酸 C_1-C_{24} 烷基酯和 C_1-C_4 烷基丙烯酸 C_1-C_{24} 烷基酯、氨基官能丙烯酸酯或氨基官能 C_1-C_4 烷基丙烯酸酯、丙烯腈、甲基丙烯腈、乙烯基取代的杂环、苯乙烯磺酸和盐、乙烯基苯甲酸和盐、乙烯基甲酰胺和酰氨基磺酸衍生物。

以上就形成聚合物嵌段 A 和 B 的单体, 对这些单体的具体例子作了描述。

指数 p 是 1 或大于 1 的数字 ($p \geq 1$), 它定义每个聚合物主链 Z 具有部分通式(A)的基团的数目。Z 的侧链数目不受限制。在本发明的优选实施方案中, p 是 1-100 的数字。

指数 q 是 1 或大于 1 的数字 ($q \geq 1$), 它定义每个引发剂链段 I_n 具有部分通式(B)的基团的数目。在本发明的优选实施方案中, q 是 1-6, 特别是 1-4 的数字。

本发明的优选实施方案涉及通式 I 的梳形聚合物, 其中 I_n 表示选自如下的聚合引发剂的链段: C_1-C_8 烷基卤化物、 C_6-C_{15} 芳烷基卤化物、 C_2-C_8 卤代烷基酯、芳烃磺酰氯、卤代烷烃腈、 α -卤代丙烯酸酯和卤代内酯;

A 和 B 表示聚合物嵌段, 它们极性不同并包含选自如下的可聚合的烯属

不饱和单体的重复单元：苯乙烯类、丙烯酸、 C_1-C_4 烷基丙烯酸、丙烯酸或 C_1-C_4 烷基丙烯酸的酰胺、酸酐和盐、丙烯酸 C_1-C_{24} 烷基酯和 C_1-C_4 烷基丙烯酸 C_1-C_{24} 烷基酯；

x 和 y 如上所定义；

Z 表示聚合物主链，它由选自如下的可聚合的烯属不饱和单体的重复单元组成：苯乙烯类、丙烯酸、 C_1-C_4 烷基丙烯酸、丙烯酸或 C_1-C_4 烷基丙烯酸的酰胺、酸酐和盐、丙烯酸 C_1-C_{24} 烷基酯和 C_1-C_4 烷基丙烯酸 C_1-C_{24} 烷基酯、丙烯酸氨基官能酯或 C_1-C_4 烷基丙烯酸的氨基官能酯、丙烯腈、甲基丙烯腈、乙烯基取代的杂环、苯乙烯磺酸和盐、乙烯基苯甲酸和盐、乙烯基甲酰胺和酰氨基磺酸衍生物；

p 表示 1-100 的数字；和

q 表示 1。

本发明的特别优选实施方案涉及通式 I 的梳形聚合物，其中

In 表示选自如下的聚合引发剂的链段： C_1-C_8 烷基卤化物、 C_6-C_{15} 芳烷基卤化物、 C_2-C_8 卤代烷基酯、芳烃磺酰氯、卤代烷烃腈、 α -卤代丙烯酸酯和卤代内酯；

A 和 B 表示聚合物嵌段，它们极性不同并包含选自如下的可聚合的烯属不饱和单体的重复单元：4-氨基苯乙烯、二- C_1-C_4 烷基氨基苯乙烯、苯乙烯、丙烯酸、 C_1-C_4 烷基丙烯酸、丙烯酰胺或 C_1-C_4 烷基丙烯酰胺、丙烯酸或 C_1-C_4 烷基丙烯酸单-或二- C_1-C_4 烷基酰胺、丙烯酸或 C_1-C_4 烷基丙烯酸的二- C_1-C_4 烷基氨基- C_2-C_4 烷基酰胺、丙烯酸或 C_1-C_4 烷基丙烯酸的氨基- C_2-C_4 烷基酰胺、丙烯酸或 C_1-C_4 烷基丙烯酸的酸酐和盐、丙烯酸或 C_1-C_4 烷基丙烯酸-单-或-二- C_1-C_4 烷基氨基- C_2-C_4 烷基酯、丙烯酸或 C_1-C_4 烷基丙烯酸-羟基- C_2-C_4 烷基酯、丙烯酸或 C_1-C_4 烷基丙烯酸-(C_1-C_4 烷基)₃ 甲硅烷氧基- C_2-C_4 烷基酯、丙烯酸或 C_1-C_4 烷基丙烯酸-(C_1-C_4 烷基)₃ 甲硅烷基- C_2-C_4 烷基酯、丙烯酸或 C_1-C_4 烷基丙烯酸-杂环基- C_2-C_4 烷基酯、 C_1-C_{24} 烷氧基化聚 C_2-C_4 亚烷基二醇丙烯酸或 C_1-C_4 烷基丙烯酸酯、丙烯酸 C_1-C_{24} 烷基酯和 C_1-C_4 烷基丙烯酸 C_1-C_{24} 烷基酯；

x 和 y 如上所定义；

Z 表示聚合物主链，它由选自如下的可聚合的烯属不饱和单体的重复单元组成：4-氨基苯乙烯及其盐、二- C_1-C_4 烷基氨基苯乙烯及其盐、丙烯酸或 C_1-C_4 烷基丙烯酸或其酸酐及其盐、丙烯酸或 C_1-C_4 烷基丙烯酸-单

-或-二- C_1-C_4 烷基氨基- C_2-C_4 烷基酯及其盐 (如甲基丙烯酸 2-二甲氨基乙酯、甲基丙烯酸 2-二乙氨基乙酯或甲基丙烯酸 2-叔丁氨基乙酯)、丙烯酸或 C_1-C_4 烷基丙烯酸-羟基- C_2-C_4 烷基酯、丙烯酸或 C_1-C_4 烷基丙烯酸-(C_1-C_4 烷基)₃ 甲硅烷氧基- C_2-C_4 烷基酯、丙烯酸或 C_1-C_4 烷基丙烯酸-(C_1-C_4 烷基)₃ 甲硅烷基- C_2-C_4 烷基酯、丙烯酸或 C_1-C_4 烷基丙烯酸-杂环基- C_2-C_4 烷基酯及其盐、 C_1-C_{24} 烷氧基化聚 C_2-C_4 亚烷基二醇丙烯酸或 C_1-C_4 烷基丙烯酸酯、丙烯酰胺或 C_1-C_4 烷基丙烯酰胺、丙烯酸或 C_1-C_4 烷基丙烯酸单-或二- C_1-C_4 烷基酰胺、丙烯酸或 C_1-C_4 烷基丙烯酸的二- C_1-C_4 烷基氨基- C_2-C_4 烷基酰胺及其盐、丙烯酸或 C_1-C_4 烷基丙烯酸的氨基- C_2-C_4 烷基酰胺、丙烯腈、甲基丙烯腈、4-氨基苯乙烯及其盐、二- C_1-C_4 烷基氨基苯乙烯及其盐、乙烯基取代的杂环、苯乙烯磺酸和盐、乙烯基苯甲酸和盐、乙烯基甲酰胺和酰氨基磺酸衍生物;

p 表示 1-100 的数字; 和

q 表示 1。

高度优选的是通式 I 的梳形聚合物, 其中

In 表示选自如下的聚合引发剂的链段: C_1-C_8 烷基卤化物、 C_6-C_{15} 芳烷基卤化物、 C_2-C_8 卤代烷基酯、芳烃磺酰氯、卤代烷烃腈、 α -卤代丙烯酸酯和卤代内酯;

A 和 B 表示聚合物嵌段, 包含选自如下的可聚合的烯属不饱和单体的重复单元: 苯乙烯类、丙烯酸、 C_1-C_4 烷基丙烯酸、丙烯酸或 C_1-C_4 烷基丙烯酸的酰胺、酸酐和盐、丙烯酸 C_1-C_{24} 烷基酯和 C_1-C_4 烷基丙烯酸 C_1-C_{24} 烷基酯;

x 和 y 如上所定义;

Z 表示聚合物嵌段, 它由选自如下的可聚合的烯属不饱和单体的重复单元组成: 丙烯酸或 C_1-C_4 烷基丙烯酸或其酸酐及其盐、丙烯酸或 C_1-C_4 烷基丙烯酸-单-或-二- C_1-C_4 烷基氨基- C_2-C_4 烷基酯及其盐、丙烯酸或 C_1-C_4 烷基丙烯酸-羟基- C_2-C_4 烷基酯、丙烯酸或 C_1-C_4 烷基丙烯酸-(C_1-C_4 烷基)₃ 甲硅烷氧基- C_2-C_4 烷基酯、丙烯酸或 C_1-C_4 烷基丙烯酸-(C_1-C_4 烷基)₃ 甲硅烷基- C_2-C_4 烷基酯、丙烯酸或 C_1-C_4 烷基丙烯酸-杂环基- C_2-C_4 烷基酯及其盐、 C_1-C_{24} 烷氧基化聚 C_2-C_4 亚烷基二醇丙烯酸或 C_1-C_4 烷基丙烯酸酯、丙烯酰胺或 C_1-C_4 烷基丙烯酰胺、丙烯酸或 C_1-C_4 烷基丙烯酸单-或二- C_1-C_4 烷基酰胺、丙烯酸或 C_1-C_4 烷基丙烯酸的二

-C₁-C₄ 烷基氨基-C₂-C₄ 烷基酰胺及其盐、丙烯酸或 C₁-C₄ 烷基丙烯酸的氨基-C₂-C₄ 烷基酰胺、丙烯腈、甲基丙烯腈、4-氨基苯乙烯及其盐、二-C₁-C₄ 烷基氨基苯乙烯及其盐、乙烯基取代的杂环、苯乙烯磺酸和盐、乙烯基苯甲酸和盐、乙烯基甲酰胺和酰氨基磺酸衍生物；

p 表示 1-100 的数字；和

q 表示 1。

以下定义的梳形聚合物 (I) 以及大分子单体 (II) 可以进行进一步处理，用于制备组合物和基于这些组合物的分散体，并在大多数情况下不需要任何进一步的提纯步骤而使用。当需要进行工业放大时这是特别有利的。在具体情况下，通过另外的反应步骤对所获得的梳形聚合物进行改性可能是有利的，例如通过用有机或无机酸对引入的氨基官能单体进行(完全或部分)中和，或通过用强烷基化剂对相同物质进行季铵化。

本发明还涉及一种组合物，包含

a) 以上定义的梳形共聚物 (I)；和

b) 可分散的无机或有机颜料粒子。

在涉及以上定义的组合物的本发明优选实施方案中，组分 b) 的可分散有机颜料粒子选自如下的偶氮颜料：偶氮、二重氮、萘酚、苯并咪唑酮、偶氮缩合物、金属配合物、异吲哚啉酮和异吲哚啉颜料，chinophthalon 颜料、二噁嗪颜料以及如下的多环颜料：靛青、硫代靛青、喹吖啶酮、酞菁、花、perionone、蒽醌(如氨基蒽醌或羟基蒽醌)、蒽素嘧啶、靛蒽酮、黄烷士酮、皮蒽酮、二苯并花二酮、异紫蒽酮、二酮吡咯并吡咯和卟啉、颜料和珠光片。

在涉及以上定义的组合物的本发明另一个优选实施方案中，组分 b) 的可分散无机颜料粒子选自铝、氧化铝、二氧化硅和硅酸盐、氧化铁(III)、氧化铬(III)、氧化钛(IV)、氧化锆(IV)、氧化锌、硫化锌、磷酸锌、混合金属氧化物磷酸盐、硫化钼、硫化镉、炭黑或石墨、钒酸盐、铬酸盐和钼酸盐及它们的混合物、结晶形式或改性物。

上述组合物还可包含粘合剂和选自如下的常规添加剂：表面活性剂、稳定剂、消泡剂、染料、增塑剂、触变剂、干燥催化剂、防结皮剂和匀染剂。

本发明的组合物也包含选自水、有机溶剂及其混合物的液体载体。

以上组合物，特别是颜料分散体，可用于例如以下各种用途：制备油墨或在印刷工艺（如苯胺、丝网、包装、安全油墨、凹版或胶版印刷）中的印刷油墨，用于预压挤阶段和用于纺织品印刷，用于办公室、家庭或图形用途，用于纸商品，用于钢笔、触尖笔、纤维尖、卡片、木材、(木材)着色、金属、上墨垫、或用于击打式印刷的油墨(含有冲击压力油墨带)、或用于着色剂的制备，用于涂料（如油漆），用于纺织品装饰和工业标记，用于辊压涂料或粉末涂料或用于汽车润饰、或用于高固体、低溶剂、含水或金属涂敷材料，或用于含水配制剂、含水油漆，或用于制备涂料、纤维、底板或模具载具用的颜料塑料，或用于非击打式印刷材料，用于数字印刷，用于热蜡转移印刷，用于喷墨印刷或用于热转移印刷，或用于颜料填料的制备，特别是为400-700nm的可见光范围，该填料可用于生产液晶显示器(LCD)或电荷结合器件(CCD)或用于制备化妆品、调色剂，或用于制备干复制调色剂和液体复制调色剂的调色剂或电子照相调色剂的聚合物油墨粒子。调色剂可以母料制备并依次在用于制备着色塑料的母料中使用。

通过使用常规技术，如高速混合、球磨碾磨、砂磨、摩擦研磨或两辊或三辊混炼，将颜料加入到聚合物分散剂中。所获得的颜料分散体的颜料对分散剂重量比可为约0.1:100:1000:1。

本发明还涉及颜料分散体的制备方法，该方法包括在如上定义的通式 I 的梳形聚合物存在下，或者在如下定义的大分子单体(II)存在下，在选自水、有机溶剂及其混合物的液体载体中，分散颜料粒子。

存在于分散体的有机溶剂是以上提及的，试比较过程，并优选为极性、可互溶于水的溶剂，如C₁-C₄链烷醇例如甲醇、乙醇、或异丙醇，多元醇如甘油、或乙二醇、二甘醇、三甘醇或丙二醇。

在此方法的优选实施方案中，可以通过如下方式制备细颜料分散体：非必要地在另外的表面活性剂存在下，将颜料与梳形聚合物(I)或大分子单体(II)或两者的溶液或分散体混合，通过蒸馏掉溶剂而对获得的混合物进行浓缩，优选达到干燥，以及任选地将获得的浓缩物进行热处理，以制备包含颜料和聚合物的混合物，该混合物然后可分散在水和/或有机溶剂中。此方法使容易分散的改性颜料得以制备。

当制备分散体时，另外可以采用制备以上定义的组合物的任何已

知方法，如高速混合、球磨碾磨、砂磨、摩擦研磨或两辊或三辊混炼。

本发明的另一个优选实施方案是包含可分散无机或有机颜料粒子及含有胺基团的梳形聚合物的组合物，所述梳形聚合物是通过采用合适的有机酸进行部分或完全中和，或通过采用烷基化剂进行季铵化而被改性的。可以根据不同的方法使用这些“改性梳形聚合物”，以制备包含稳定化颜料的组合物。在一个实施方案中，单独制备改性梳形聚合物，例如以浓缩添加剂溶液的形式，然后加入到例如引水槽中。在另一个实施方案中，分别并任选地在不同的时间将胺梳形聚合物和有机酸加入到颜料磨中。在此情况下，在颜料的研磨期间，原位制备“改性梳形聚合物”。在另一个实施方案中，有机酸和/或胺梳形聚合物也可以首先吸附到颜料上，以得到表面处理的颜料。这些表面处理的颜料以后可容易地掺入到颜料浓缩物或油漆配制剂中，非必要地同时加入另外的分散剂。

同样，特别重要的是制备所述组合物的上述方法的具体实施方案，其中，制备了涂料组合物，例如油漆。本发明也涉及其中加有用于涂料的聚合物成膜粘合剂的组合物。

本发明的优选实施方案涉及一种涂料组合物，它包含：

a') 如上定义的梳形共聚物(I)；和

b') 基于含水乳液和含水分散体聚合物的聚合粘合剂。

在所述组合物中，涂料组合物优选每 100 重量份固体粘合剂包含 0.01-10 重量份的结合组分 a) 和 b)，特别是 0.05-10 份，尤其是 0.1-5 份。

所述粘合剂可以是在工业用途中通常的任何粘合剂，例如在 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第 5 版, 卷 A18, 368-426 页 (VCH, Weinheim 1991, 德国) 中所描述的。一般而言，成膜粘合剂基于热塑性或热固性树脂，主要基于热固性树脂。它们的例子是醇酸、丙烯酸类、聚酯、酚醛、蜜胺、环氧和聚氨酯树脂及其混合物。同样，也可以使用通过辐射或空气干燥树脂而可固化的树脂。

所述粘合剂可以是任何可冷固化的或可热固化的粘合剂；固化催化剂的加入可能是有利的。促进粘合剂固化的合适催化剂描述在例如 Ullmann's 卷 A18, 469 页。

优选的是这样的涂料组合物，其中粘合剂包括官能丙烯酸酯树脂

和交联剂。包含具体粘合剂的涂料组合物的例子是：

1) 基于可冷交联或可热交联的醇酸、丙烯酸酯、聚酯、环氧和蜜胺树脂或这样树脂混合物的油漆，如需要加入另外的固化催化剂；

2) 基于含羟基丙烯酸酯、聚酯或聚醚树脂及脂族或芳族异氰酸酯、异氰尿酸酯或多异氰酸酯的两组分聚氨酯油漆；

3) 基于封端异氰酸酯、异氰尿酸酯或多异氰酸酯的一组分聚氨酯油漆，它在焙烧期间解封端，如需要可加入蜜胺树脂；

4) 基于三烷氧基羰基三嗪交联剂和含羟基的树脂如丙烯酸酯、聚酯或聚醚树脂的一组分聚氨酯油漆；

5) 基于在尿烷结构中含有游离氨基的脂族或芳族尿烷丙烯酸酯或聚尿烷丙烯酸酯及蜜胺树脂或聚酯树脂的一组分聚氨酯油漆，如需要加有固化催化剂；

6) 基于(聚)酮亚胺和脂族或芳族异氰酸酯、异氰尿酸酯或多异氰酸酯的两组分油漆；

7) 基于(聚)酮亚胺和不饱和丙烯酸酯树脂或聚乙酰乙酸酯树脂或甲基丙烯酸酰氨基甘醇酸酯甲基酯的两组分油漆；

8) 基于含羰基或氨基的聚丙烯酸酯和聚环氧化物的两组分油漆；

9) 基于包含酸酐基团的丙烯酸酯树脂和基于多羟基或多氨基组分的两组分油漆；

10) 基于含丙烯酸酯的酸酐和聚环氧化物的两组分油漆；

11) 基于(聚)嘧啶和含酸酐基团的丙烯酸酯树脂、或不饱和丙烯酸酯树脂、或脂族或芳族异氰酸酯、异氰尿酸酯或多异氰酸酯的两组分油漆；

12) 基于不饱和聚丙烯酸酯和聚丙烯二酸酯的两组分油漆；

13) 基于与酯化蜜胺树脂结合的热塑性丙烯酸树脂或外交联丙烯酸酯树脂的热塑性聚丙烯酸酯油漆；

14) 基于硅氧烷改性的或氟改性的丙烯酸酯树脂的油漆体系。

除上述组分以外，根据本发明的组合物优选包含位阻胺类型、2-(2-羟苯基)-1,3,5-三嗪和/或 2-羟苯基-2H-苯并三唑类型的光稳定剂。可有利地加入的 2-(2-羟苯基)-1,3,5-三嗪类型光稳定剂的另外例子可见于例如以下的公开专利文献中：US-A-4,619,956、EP-A-434 608、US-A-5,198,498、US-A-5,322,868、US-A-5,369,140、US-A-

5,298,067、W0-94/18278、EP-A-704 437、GB-A-2,297,091、W0-96/28431。技术上具有特别重要性的是加入 2-(2-羟苯基)-1,3,5-三嗪和/或 2-羟苯基-2H-苯并三唑，特别是 2-(2-羟苯基)-1,3,5-三嗪。

除上述组分以外，组合物也可包含另外的组分，例子是溶剂、颜料、染料、增塑剂、稳定剂、触变剂、干燥催化剂和/或匀染剂。可能的组分的例子是描述在 Ullmann's, 卷 A18, 429-471 页的那些。

有用的干燥催化剂或固化催化剂是例如金属有机化合物、胺、含氨基树脂和/或磷。金属有机化合物的例子是金属羧酸盐，特别是金属 Pb、Mn、Co、Zn、Zr 或 Cu 的羧酸盐，或金属螯合物，特别是金属 Al、Ti 或 Zr 的螯合物，或金属有机化合物如有机锡化合物。

金属羧酸盐的例子是 Pb、Mn 或 Zn 的硬脂酸盐，Co、Zn 或 Cu 的辛酸盐，Mn 和 Co 的环烷酸盐或相应的亚油酸盐、树脂酸盐(resinate)或树脂酸盐(tallate)。

金属螯合物的例子是乙酰丙酮、乙酰乙酸乙酯、水杨醛、水杨醛肟、邻-羟基苯乙酮或三氟乙基乙酸乙酯的铝、钛或锆螯合物，以及这些金属的醇盐。

有机锡化合物的例子是氧化二丁基锡、二月桂酸二丁基锡或二辛酸二丁基锡。

胺的例子特别是叔胺，例如三丁胺、三乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、N-二甲基乙醇胺、N-乙基吗啉、N-甲基吗啉或二氮杂二环辛烷(三乙二胺)及其盐。另外的例子是季铵盐，例如氯化三甲基苄基铵。

含氨基树脂同时是粘合剂和固化催化剂。它们的例子是含氨基丙烯酸酯共聚物。

使用的固化催化剂也可以是磷，例如三苯基磷。

所述新颖组合物的具体实施方案是可辐射固化的涂料组合物。在此实施方案中，粘合剂基本包括含有烯属不饱和键的单体或低聚物化合物，它们在涂敷之后，由光化辐射进行固化并将它们转变成交联的高分子量形式。在组合物是 UV-固化的情况下，它一般也包含光引发剂。相应的体系描述在上述参考书籍 Ullmann's 第 A18 卷第 451-453 页。在可辐射固化的涂料组合物中，也可采用新颖的稳定剂而不加入所谓的位阻胺。

通过将它们涂敷到任何合适基材上，例如涂敷到金属、木材、塑

料或陶瓷材料上，而使用根据本发明的组合物。它们优选用作汽车涂饰的顶涂层。如果顶涂层包括两层，其中下层是有颜料的而上层是没有颜料的，则所述的新颖涂料组合物可用于上层或下层或用于两层，但优选用于上层。通过通常的方法，例如通过刷涂、喷涂、倾注、浸渍或电泳将组合物涂敷到基材上；也参见 Ullmann's 卷 A18, 491-500 页。

根据粘合剂体系，涂料可以在室温下或通过加热而固化。涂料优选在 50-150℃ 下固化，而对于粉末涂料或卷材涂料的情况，甚至在更高温度下固化。

根据本发明获得的涂料具有优异的耐光、氧和热损害性影响的性能；应当特别提及的是这样获得的涂料例如油漆的良好光稳定性和耐候性。

因此，本发明也涉及涂料，特别是油漆，它已经通过包含根据本发明的梳形聚合物(I)和/或大分子单体(II)而稳定化，以抗光、氧和热的损害性影响。所述油漆优选是用于汽车的顶涂层。本发明另外涉及一种基于有机聚合物的涂料的稳定化方法，以抗光、氧和/或热损害，该方法包括将涂料组合物与包含梳形聚合物(I)和/或大分子单体(II)的混合物混合，本发明并涉及在涂料组合物中使用包含聚合物(I)和/或大分子单体(II)的化合物的混合物作为抗光、氧和/或热损害的稳定剂。

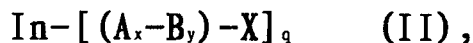
所述涂料组合物可包含有机溶剂或溶剂混合物，粘合剂可溶于其中。涂料组合物另外可以是水溶液或分散体。载体也可以是有机溶剂和水的混合物。所述涂料组合物可以是高固体油漆或可以是无溶剂的(如粉末涂料材料)。粉末涂料是例如描述在 Ullmann's, A18, 438-444 页的那些。粉末涂料也可具有粉末-浆料的形式(粉末的分散体优选在水中)。

同样优选的是涂料组合物作为顶涂层用于在汽车工业中的应用，特别是用作油漆润饰的有颜料或无颜料顶涂层。或者用于下面的涂层也是可能的。

上述组合物或分散体系，特别是涂料组合物可另外包含填料，如碳酸钙、硅酸盐、玻璃纤维、玻璃珠、滑石、高岭土、云母、硫酸钡、金属氧化物和氢氧化物、炭黑、石墨、木粉、其它天然产物的粉末和

纤维, 合成纤维、增塑剂、润滑剂、乳化剂、颜料、流变添加剂、催化劑、流动助剂、荧光增白剂、阻燃剂、抗静电剂、发泡剂。

根据本发明的通式 I 的梳形共聚物是由本身已知的方法, 通过聚合具有如下通式的大分子单体而制备的:



其中 I_n 、 A 、 B 、 x 、 y 和 q 如上所定义, X 表示含有不同量可聚合烯属不饱和单体的可聚合烯属不饱和单体单元。

聚合可以采用已知的方法, 如自由基聚合, 引发剂采用腈类型, 如 AIBN, 或过氧化物, 如过氧化苯甲酰或过氧化二-叔丁基。用于此方法的大分子单体 (II) 也是本发明的目的。

本发明也涉及具有如下通式的大分子单体:



其中

I_n 表示在对受控自由基聚合进行活化的催化剂存在下, 能够引发烯属不饱和单体聚合的聚合引发剂的链段;

A 表示低聚物或聚合物链段, 它由可聚合单体或低聚物的烯属不饱和重复单元组成;

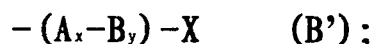
x 表示大于 1 的数字并定义 A 中重复单元的数目;

B 表示与 A 共聚的单体、低聚物或聚合物链段;

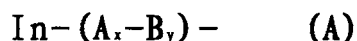
y 表示零或大于零的数字并定义 B 中单体、低聚物或聚合物重复单元的数目;

X 表示可聚合的烯属不饱和单体单元; 和

q 表示 1 或大于 1 的数字, 并定义每个引发剂链段 I_n 中具有如下的部分通式的基团的数目:



上述大分子单体 (II) 定义为如下每个聚合物链段:



存在一个可聚合的烯属不饱和单体单元 X , 并且 $-X$ 的“官能度” ≤ 1 。

本发明的优选实施方案涉及大分子单体 (II), 其中

I_n 表示选自如下的聚合引发剂的链段: C_1 - C_8 烷基卤化物、 C_6 - C_{15} 芳烷基卤化物、 C_2 - C_8 卤代烷基酯、芳烃磺酰氯、卤代烷烃腈、 α -卤代丙烯酸酯和卤代内酯;

A 和 B 表示聚合物嵌段, 它们极性不同并包含选自如下的可聚合烯属不饱和单体的重复单元: 苯乙烯类、丙烯酸、 C_1-C_4 烷基丙烯酸、丙烯酸或 C_1-C_4 烷基丙烯酸的酰胺、酸酐和盐、丙烯酸 C_1-C_{24} 烷基酯和 C_1-C_4 烷基丙烯酸 C_1-C_{24} 烷基酯;

X 表示可聚合的烯属不饱和单体单元, X 选自: 苯乙烯类、丙烯酸、 C_1-C_4 烷基丙烯酸、丙烯酸或 C_1-C_4 烷基丙烯酸的酰胺、酸酐和盐、丙烯酸 C_1-C_{24} 烷基酯和 C_1-C_4 烷基丙烯酸 C_1-C_{24} 烷基酯、丙烯腈、甲基丙烯腈、乙烯基取代的杂环、苯乙烯磺酸和盐、乙烯基苯甲酸和盐、乙烯基甲酰胺和酰氨基磺酸衍生物; 和

q 表示 1-4 的数字。

另外的优选实施方案也涉及大分子单体 (II), 其中 I_n 、A、x、B 和 y 具有关于梳形聚合物 (I) 的上述优选意义。可聚合的烯属不饱和单体单元-X 具有关于在聚合物主链 Z 中存在的单体单元的上述相同的优选意义。

可以采用和梳形聚合物 (I) 基本相同的方式进一步处理以上定义的大分子单体 (II)。大分子单体 (II) 也可在大多数情况下使用, 而没有任何另外的精制步骤, 以用于制备组合物和基于这些组合物的分散体。

因此, 本发明也涉及一种组合物, 其包含:

a'') 以上定义的大分子单体 (II); 和

b'') 可分散的无机或有机颜料粒子。

关于包括通式 I 梳形聚合物的组合物, 在以上定义的组合物中也可以存在相同的组分 b'')。上述相同的优选实施方案、应用和用途, 如作为涂料组合物, 也适用于包括大分子单体 (II) 的组合物。组合物也可包括含有梳形聚合物 (I) 和大分子单体 (II) 的混合物。

本发明的特别优选实施方案涉及一种组合物, 其包含:

α) 以上定义的大分子单体 (II); 和

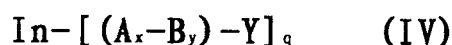
β) 至少一种固化剂。

合适的固化剂是上述关于包含梳形聚合物 (I) 的涂料组合物的那些。特别合适的是自由基引发剂, 如偶氮化合物、过氧化物化合物、氧化还原引发剂体系或光引发剂。

本发明也涉及大分子单体(II)的制备方法,其中 I_n 、A、B、x、y、X 和 q 如上所定义,该方法包括在如下通式的聚合引发剂存在下,在催化有效量的可氧化过渡金属配合物催化剂存在下,通过原子转移自由基聚合(ATRP)使包含乙烯基团的脂族单体或低聚物进行聚合:



其中 I_n 表示能够引发包含乙烯基团的单体或低聚物进行聚合的聚合引发剂链段, $-Y$ 表示可自由基转移的原子或基团,而 q' 表示 1 或大于 1 的数字,并用可聚合的烯属不饱和单体单元 $-X$ 代替如下通式的聚合产物中的 $-Y$:



聚合过程可以在水或有机溶剂或其混合物存在下进行。另外的共溶剂或表面活性剂,如二醇或脂肪酸的铵盐,可以加入到反应混合物中。溶剂量应当保持得尽可能低。反应混合物可包含如下数量的上述单体或低聚物: 1.0-99.9 重量%, 优选 5.0-99.9 重量%, 特别优选 50.0-99.9 重量%, 基于聚合产物中存在的单体计。

如果使用有机溶剂,合适的溶剂或溶剂混合物通常是纯烷烃(己烷、庚烷、辛烷、异辛烷)、烃(苯、甲苯、二甲苯)、卤代烃(氯苯)、链烷醇(甲醇、乙醇、乙二醇、乙二醇单甲基醚)、酯(乙酸乙酯、乙酸丙酯、丁酯或己酯)和醚(二乙醚、二丁醚、乙二醇二甲基醚、四氢呋喃),或其混合物。

如果用水作溶剂,反应混合物可以用互溶于水的或亲水性共溶剂进行补充。这样,在整个单体转化期间反应混合物会保持在均匀的单相。可以使用任何水溶性或水互溶性共溶剂,只要含水溶剂介质可有效提供溶剂体系,防止反应物或聚合物产物的沉淀或相分离,直至聚合完全。用于该方法的例示性共溶剂可选自脂族醇、二醇、醚、二醇醚、吡咯烷、N-烷基吡咯烷酮、聚乙二醇、聚丙二醇、酰胺、羧酸及其盐、酯、有机硫化物、硫氧化物、砜、醇衍生物、羟基醚衍生物如丁基卡必醇或溶纤剂、氨基醇、酮等,以及它们的衍生物和混合物。具体的例子包括甲醇、乙醇、丙醇、二噁烷、乙二醇、丙二醇、二甘醇、甘油、二丙二醇、四氢呋喃、和其它水溶性或水互溶性材料,和它们的混合物。当选择用于所述方法的水和水溶性或水互溶性混合物时,水对共溶剂重量比通常为约 100:0 至约 10:90。

当使用单体混合物或单体/低聚物混合物时, mol%的计算是基于混合物的平均分子量。

聚合温度可为约 50℃-约 180℃, 优选约 80℃-约 150℃。在大于约 180℃的温度下, 单体变成聚合物的受控转化可以减少, 且形成了不希望的副产物如热引发聚合物或者可以发生组分的分解。

能够活化 ATRP 的合适催化剂是以氧化还原体系的低氧化态存在的可氧化配合物离子的过渡金属配合物催化剂盐。这样的氧化还原体系的优选例子选自 V(B)、VI(B)、VII(B)、VIII、IB 和 IIB 族元素, 如 $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ 、 Cu^0/Cu^+ 、 $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Co}^+/\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 、 Ni^0/Ni^+ 、 $\text{Ni}^+/\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^0/\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 或 $\text{Zn}^+/\text{Zn}^{2+}$ 。

离子电荷由在过渡金属配位化学中通常已知的阴离子配体平衡, 如氢化物离子(H^-)或衍生自无机或有机酸的阴离子, 例子是卤离子, 如 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 或 I^- , 与过渡金属的卤素配合物, 如 Cu^+Br_2^- , BF_4^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 或 AsF_6^- 类型的卤素配合物, 含氧酸的阴离子、环戊二烯的醇化物或乙炔化物或阴离子。

含氧酸的阴离子是例如硫酸根、磷酸根、高氯酸根、高溴酸根、高碘酸根、锑酸根、砷酸根、硝酸根、碳酸根, C_1 - C_8 羧酸的阴离子, 如甲酸根、乙酸根、丙酸根、丁酸根、苯甲酸根, 苯基乙酸根、单-, 二-或三氯-或-氟乙酸根, 磺酸根, 例如甲磺酸根、乙磺酸根、丙磺酸根、丁磺酸根、三氟甲磺酸根(triflate)、未取代或 C_1 - C_4 烷基-, C_1 - C_4 烷氧基-或卤素-, 特别是氟-, 氯-或溴-取代苯磺酸根或苄磺酸根, 例如甲苯磺酸根、甲磺酸根、对溴苯磺酸根、对-甲氧基-或对-乙氧基苯磺酸根、五氟苯磺酸根或 2, 4, 6-三异丙基磺酸根, 膦酸根、例如甲基-, 乙基-, 丙基-, 丁基-, 苯基-, 对甲基苯基或苄基膦酸根, 衍生自 C_1 - C_8 羧酸的羧酸根, 例如甲酸根、乙酸根、丙酸根、丁酸根、苯甲酸根, 苯基乙酸根、单-, 二-或三氯-或-氟乙酸根, 以及 C_1 - C_{12} 醇化物根, 如直链或支化 C_1 - C_{12} 醇化物根, 如甲醇化物根或乙醇化物根。

阴离子配体和中性配体也可以存在, 最多为配合物阳离子的优选配位数, 特别是 4 个、5 个或 6 个。另外的负电荷由阳离子特别是单价阳离子如 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 或 $(\text{C}_1\text{-C}_4\text{烷基})_4\text{N}^+$ 平衡。

合适的中性配体是在过渡金属配位化学中通常已知的无机或有机中性配体。它们通过 σ -、 π -、 μ -、 η -类型及其组合(数目至多为配合

物阳离子的优选配位数)键合配位到金属离子上。合适的无机配体选自水合(H_2O)、氨基、氮、一氧化碳和亚硝酰基。合适的有机配体选自膦如 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ 、 $(\text{异-C}_3\text{H}_7)_3\text{P}$ 、 $(\text{C}_5\text{H}_9)_3\text{P}$ 或 $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}$,二-,三-,四-和羟胺,如乙二胺、乙二胺四乙酸(EDTA)、N,N-二甲基-N',N'-双(2-二甲基氨基乙基)-乙二胺(Me_6TREN)、儿茶酚、N,N-二甲基-1,2-苯二酚、2-(甲基氨基)苯酚、3-(甲基氨基)-2-丁醇或N,N'-双(1,1-二甲基乙基)-1,2-乙烷二胺、N,N,N',N'',N''-五甲基二亚乙基三胺(PMDETA)、 C_1 - C_8 二醇或甘油酯,如乙二醇或丙二醇或其衍生物,如二-,三-或四甘醇二甲醚、和单齿配体或双齿配体杂环电子给体配体。

杂环电子给体配体衍生自例如如下未取代或取代的杂芳烃:呋喃、噻吩、吡咯、吡啶、双吡啶、吡啶甲基亚胺、 γ -吡喃、 γ -噻喃、菲咯啉、嘧啶、双嘧啶、吡嗪、吡啶、苯并呋喃、硫茛、吡唑、二苯并呋喃、二苯并噻吩、吡唑、咪唑、苯并咪唑、噁唑、噻唑、双噻唑、异噁唑、异噻唑、喹啉、双喹啉、异喹啉、双异喹啉、吡啶、色烯、吩噻嗪、吩噻嗪、三嗪、噻蒎、嘌呤、双咪唑和双噁唑。

可氧化过渡金属配合物催化剂可在单独的初步反应步骤中从它的配体形成,或优选从它的过渡金属盐,如 Cu(I)Cl 原位形成,然后通过加入相应于配合物催化剂中存在的配体的化合物,如通过加入乙二胺、EDTA、 Me_6TREN 或PMDETA,转化成配合物化合物。

将可氧化过渡金属配合物催化剂盐中的过渡金属从它在上述氧化还原体系中的低氧化态转化成高氧化态。在本方法的优选实施方案中,将 Cu(I) 配合物催化剂盐转化成相应的 Cu(II) 氧化态。

由于通过ATRP的本聚合是“活性”聚合,它实际上可以任意开始和终止。由本方法获得的共聚物(IV)和随后的大分子单体(II)具有低的多分散性。优选多分散性为1.01-2.2,更优选1.01-1.9,而最优选1.01-1.5。

此类型的方法允许柔性聚合反应,其各种优点由K.Matyjaszewski描述在ACS Symp. Ser. 685卷(1998),2-30页。

用可聚合链末端基团-X,使转移基团-Y如卤素的消除作用有利地进行,使得聚合产物溶解在溶剂中,且在非亲核碱如双氮杂双环十一碳烯(DBU)或其它碱存在下,在更高的温度下,加入相应于-X的单体化合物。反应(为通常的酯化反应)在正规的酯化反应条件下进行,

温度范围为从室温到反应混合物的沸腾温度, 优选从室温到 100℃。

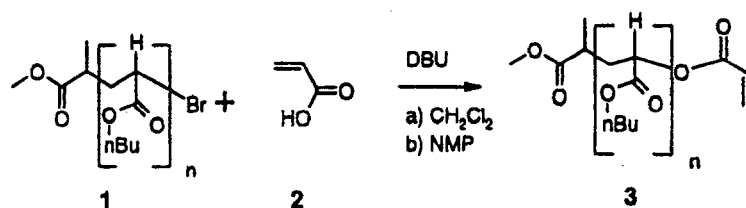
具体实施方式

以下实施例说明本发明而不限其范围:

A) 合成实施例

实施例 1

1.1 大分子单体的制备



1 是由 ATRP 方法从丙烯酸正丁酯根据实施例 1.2 制备的聚合物:

M_n : 1300, M_w : 1560, PDI: 1.52; Br 含量: 5.31%。

在装配有磁力搅拌器的 25ml 圆烧瓶中, 将 5.0g (3.30mmol) 聚合物, 末端为 -Br) 1 溶于 5ml 二氯甲烷中。将 0.72g (10.0mmol) 丙烯酸 (Fluka Switzerland, purum) 和 1.52g (10mmol) 1,8-二氮杂双环 [5.4.0] 十一碳-7-烯 (DBU) 加入到其中。观察到轻微放热的反应。将反应混合物在室温下搅拌 20 小时, 蒸发, 溶于乙酸乙酯, 用水和饱和氯化钠水溶液洗涤。在通过硫酸镁干燥和过滤之后, 将有机相在旋转蒸发器中蒸发并在 100℃ 在真空中干燥一小时。获得无色粘性液体 3。产量: 3.6g (72%)。分析数据:

	C	H	Br
计算	64.43	9.23	0.00
测定	63.05	9.06	<0.3

GPC (THF, PS-标准物): M_n : 1380, M_w : 1670, PDI=1.21。

1.1.1 以相似于实施例 1.1 的方式, 采用 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 作为溶剂获得大分子单体 3。产量: 4.2g (84%)。分析数据:

	C	H	Br
计算	64.43	9.23	0.00
测定	63.72	9.10	<0.3

GPC (THF, PS-标准物): M_n : 1420, M_w : 1760, PDI=1.23。

1.1.2 以相似于实施例 1.1 的方式, 采用 NMP 作为溶剂获得大分单体 3。原料: 75.77g (18.3mmol) 均聚物丙烯酸正丁酯, 末端为-Br, 由根据实施例 1.2 的方法制备; 3.95g (54.9mmol) 丙烯酸; 8.35g (54.9mmol) DBU; 50ml NMP。

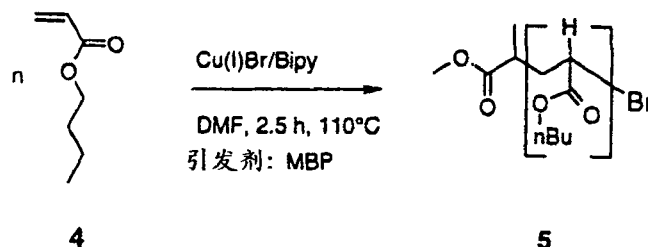
将反应混合物在室温下搅拌 19 小时并用 100ml 乙酸乙酯稀释。将在相分离之后获得的产物用水和饱和氯化钠水溶液洗涤并在 90℃ 在真空中干燥。产量: 64.6g (85%); GPC (THF, PS-标准物): M_n : 3900, M_w : 5330, PDI=1.36。

1.1.3 以相似于实施例 1.1.1 的方式, 在 kg-规模上获得大分子单体 3。将 555g (0.186mol 聚合物, 末端为-Br) 1 (根据实施例 1.2 合成的聚丙烯酸正丁酯 (M_n : 2770, M_w : 3950, PDI=1.43; Br 含量: 2.68%)) 用 350ml NMP 稀释。加入 40.2g (38.3ml, 0.558mol) 丙烯酸, 随后加入 84.95g (83.1ml, 0.558mol) DBU。观察到轻微的放热 (40℃) 反应。将反应混合物采用 500ml 乙酸乙酯稀释和加入 200g SiO₂。在过滤和采用氯化钠水溶液 (25%) 萃取 (3x) 之后, 将有机相通过 Na₂SO₄ 干燥, 并过滤。将溶剂相在旋转蒸发器中蒸发, 首先在 60℃ (p=100mbar) 下然后在 100℃ 下 1 小时 (p<0.1mbar)。产量: 506g (91%)。分析数据:

	C	H	Br
计算	64.91	9.27	0.00
测定	64.70	8.94	0.55

GPC (THF, PS-标准物): M_n : 3070, M_w : 4340, PDI=1.41; GPC (DMF, PS-标准物): M_n : 5150, M_w : 6070, PDI=1.18; MALDI-TOF-MS: M_n : 2180, M_w : 2790, PDI: 1.28; 双键分析 (采用硫醇滴定): 0.35 毫当量/g (计算), 0.32 毫当量/g (测定); Cu 含量: <10mg/kg。

1.2 通过 ATRP 方法制备含有 -Br 末端的均聚物丙烯酸正丁酯 ([M]: [I]: [CuBr]: [L]=30: 1: 0.2: 0.4):



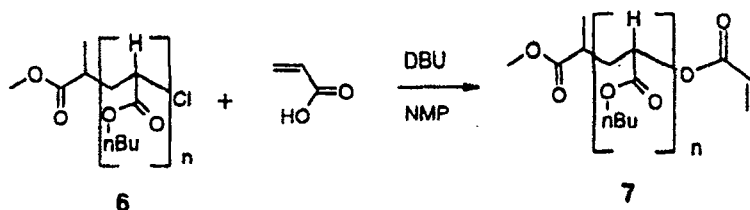
将 0.75g (5.2mmol) CuBr (Fluka, purum, 采用乙酸洗涤而精制) 和 1.62g (10.4mmol) 配体形成剂 2, 2'-双吡啶基 (Fluka, puriss. p. a.) 加入到装配有磁力搅拌器的 250ml 圆烧瓶中。将空气从烧瓶通过抽空除去并用氮气清洗三次。加入 100.0g (111.3ml, 0.78mol) 丙烯酸正丁酯 (BASF, purum) 和 11.1ml DMF (Fluka, puriss p. a.)。再次将空气从烧瓶通过抽空除去并用氮气清洗三次。将反应混合物在搅拌下加热到 80℃。加入 4.34g (2.9ml, 26mmol) 甲基-2-溴-丙酸酯 (MBP, 引发剂), 并将反应混合物加热到最高为 110℃。这样引发放热聚合反应。通过移去油浴, 温度升高到 118℃。产生的量由在 CDCl_3 中的 $^1\text{H-NMR}$ 分析确定 (在 150 分钟之后为 90%)。在冷却到室温之后, 将反应混合物用 100ml 乙酸乙酯稀释并过滤。加入 20g 中性氧化铝 (用于色谱的 ALOX, Merck)。在室温下搅拌混合物 30 分钟、过滤并在旋转干燥器中在 100℃ 完全干燥之后, 获得无色粘性液体。产量: 93.5g (89%)。分析数据:

	C	H	Br
计算	63.90	9.20	2.20
测定	64.10	9.10	1.93

GPC (THF): M_n : 3780, M_w : 5130, PDI: 1.36。

实施例 2

大分子单体的制备:



6 是由 ATRP 方法从丙烯酸正丁酯根据实施例 1.2 制备的聚合物：
 M_n : 1490, PDI: 1.87; Cl 含量: 1.92%。

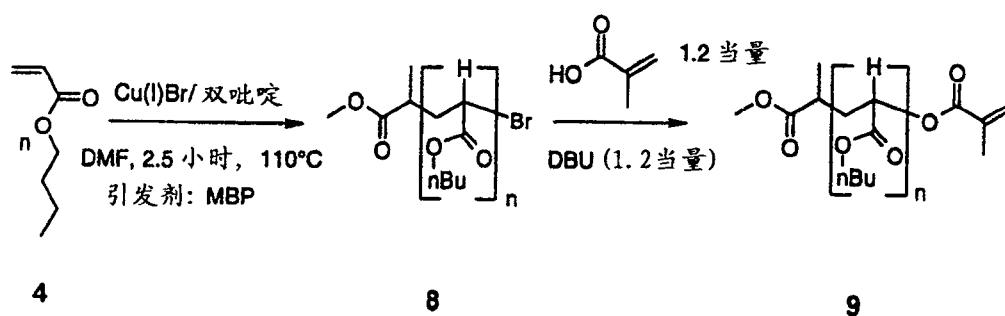
在装配有磁力搅拌器的 100ml 圆烧瓶中, 将 10.0g (5.40mmol) 聚合物, 末端为 -Cl)6 溶于 10ml NMP (Fluka, purum) 中。将 1.17g (16.2mmol) 丙烯酸 (Fluka, purum) 和 2.47g (16.2mmol) DBU 加入到其中。观察到轻微放热的反应。将不透明的反应混合物在室温下搅拌 15 小时, 蒸发, 溶于乙酸乙酯, 采用水和饱和氯化钠水溶液洗涤。在通过硫酸镁干燥和过滤之后, 将有机相在旋转蒸发器中蒸发和在 100 °C 在真空中干燥一小时。获得无色粘性液体 7。产量: 5.88g (53%)。分析数据:

	C	H	Cl
计算	64.22	9.09	0.00
测定	63.73	8.95	0.60

GPC (THF, PS-标准物): M_n : 2000, M_w : 4020, PDI=2.01。

实施例 3

3.1 以一罐程序合成含有甲基丙烯酸酯作为末端基团的大分子单体:



将 11.93g (0.0832mol) Cu (I) Br 加入到 2.5 升反应容器 (排空和采

用 N_2 清洗 3 次) 中, 随后加入 800g (6.24mol) 丙烯酸正丁酯 4 和溶于 90ml DMF 的 25.92g (0.166mol) 双吡啶。将混合物通过搅拌均匀化并加热到 90℃。加入 34.73g (0.208mol) 甲基-2-溴丙酸酯引发剂, 并将混合物加热到 110℃ 两个半小时。在 1H -NMR 中监测到 74% 的对 8 的转化率。将混合物采用 400ml 乙酸乙酯稀释并过滤。加入 21.52g (0.25mol, 1.2 当量) 甲基丙烯酸和 38.06g (0.25mol, 1.2 当量) DBU 并将混合物在室温下搅拌 19h。过滤反应混合物并加入 200g SiO_2 。将反应混合物再次过滤并将溶剂在旋转蒸发器中蒸发。将大分子单体 9 在 100℃ 下、在高真空中 ($p < 0.1$ mbar) 干燥。产量: 605.1g (96.5%) 轻微橙色的透明粘性液体。分析数据:

	C	H	Br
计算	65.04	9.30	0.00
测定	64.80	9.10	<0.3

GPC (THF, PS-标准物): M_n : 3440, PDI=1.36; GPC (DMF, PS-标准物): M_n : 5270, M_w : 6070, PDI: 1.17; MALDI-TOF-MS: M_n : 2640, M_w : 3200, PDI=1.21; 双键分析(采用硫醇滴定): 0.30 毫当量/g(计算), 0.29 毫当量/g(测定); Cu 含量: <10mg/kg。

3.2 在一罐步骤中含有甲基丙烯酸酯作为末端基团的大分子单体的另外合成:

将 7.46g (0.052mol) Cu(I)Br 加入到 2.5 升反应容器(排空和采用 N_2 清洗 3 次) 中, 随后加入 1000g (7.80mol) 丙烯酸正丁酯和 350ml 丙酮。将混合物通过搅拌均匀化。采用注射器加入 9.0g (0.052mol) PMDETA, 获得绿色溶液。在加入作为引发剂的 43.43g (0.26mol) 甲基-2-溴丙酸酯后, 将混合物加热到 60℃。高度放热的反应要求用冰进行冷却, 以保持温度在约 60℃ 4 小时。在 1H -NMR 中监测到 74% 的转化率。将反应混合物冷却到室温和将溶剂在旋转蒸发器中蒸发。在用 300ml 乙酸乙酯稀释残余物之后, 加入 2×150 g SiO_2 。将混合物过滤并直接转化成大分子单体。

将 26.86g (0.31mol, 1.2 当量) 甲基丙烯酸和 47.51g

(0.31mol, 1.2 当量) DBU 加入到反应混合物中并将混合物在室温下搅拌 15 小时。在过滤之后加入 200g SiO₂。将反应混合物搅拌半小时并再次过滤。在旋转蒸发器上将溶剂蒸发, 并将大分子单体在 100℃下、在高真空中 ($p < 0.1\text{mbar}$) 干燥。产量: 803.3g (97.5%) 轻微黄色的透明粘性液体。分析数据:

	C	H	Br
计算	65.06	9.30	0.00
发现	64.79	9.68	<0.3

GPC (THF, PS-标准物): M_n : 3960, PDI=1.14; 双键分析(采用硫醇滴定): 0.25 毫当量/g(计算), 0.23 毫当量/g(测定); Cu 含量: <10mg/kg。

3.3 以相似于实施例 3.2 的方式, 通过丙烯酸正丁酯的 ATRP, 采用 Cu(I)Br/PMDETA, 合成含有作为端基的甲基丙烯酸酯的聚(丙烯酸正丁酯)大分子单体。分析数据:

	C	H	Br
计算	65.05	9.30	0.00
测定	64.76	9.26	<0.3

双键分析(采用硫醇滴定): 0.30 毫当量/g(计算), 0.29 毫当量/g(测定); Cu 含量: <4mg/kg。

3.4 在一罐步骤中含有甲基丙烯酸酯作为末端基团的大分子单体的另外合成: 加入 Cu(II)Br₂ 以控制反应:

将 2.44g (0.017mol) Cu(I)Br 和 0.67g (0.003mol, 20% Cu(I)) Cu(II)Br₂ 加入到 750ml 反应容器(排空和采用 N₂ 清洗 5 次)中, 随后加入 128.1g (1.00mol) 丙烯酸正丁酯和 32g 丙酮。再次将反应容器排空和采用 N₂ 清洗四次。在加入 3.46g (0.02mol) PMDETA 之后, 使混合物通过机械搅拌均匀化。在加入作为引发剂的 16.7g (0.10mol) 甲基-2-溴丙酸酯之后, 将混合物在油浴中预热到 63℃。这样开始放热反应,

且通过用冰冷却将温度保持在 58-65℃。通过 $^1\text{H-NMR}$ 方法观察到, 在 60 分钟之后 68% 的转化率和在 90 分钟之后 80% 的转化率。通过冷却到室温和曝露于空气下, 在 90 分钟之后使反应终止。通过过滤除去 $\text{Cu(I)}/\text{Cu(II)}$ 配合物催化剂。在加入少量乙酸乙酯和 50g SiO_2 之后, 再次过滤混合物。

将 10.33g (0.12mol, 1.2 当量) 甲基丙烯酸和 18.27g (0.12mol, 1.2 当量) DBU 加入到反应混合物中, 然后将该混合物在室温下搅拌 20 小时。在过滤出形成的白色沉淀物 ($\text{DBU}\cdot\text{HBr}$) 之后, 加入 50g SiO_2 。将反应混合物搅拌半小时和再次过滤。将溶剂在旋转干燥器中蒸发并将大分子单体在 90℃ 下、在高真空中 ($p < 0.1\text{mbar}$) 干燥 45 分钟。产量: 116.9g (98%) 轻微黄色的透明粘性液体。分析数据:

	C	H	Br
计算	64.19	9.09	0.00
发现	64.56	8.74	<0.30

GPC (THF, PS-标准物): M_n : 1390, $\text{PDI}=1.15$; 双键分析 (采用硫醇滴定): 0.72 毫当量/g (计算), 0.75 毫当量/g (测定)。

3.5 在一罐步骤中含有甲基丙烯酸酯作为末端基团的大分子单体的另外合成:

原料: 0.71g (0.005mol) Cu(I)Br ; 128.1g (1.00mol) 丙烯酸正丁酯; 32g 丙酮; 0.87g (0.005mol) PMDETA; 1.67g 甲基-2-溴丙酸酯; 1.03g (0.012mol, 0.12 当量) 甲基丙烯酸和 1.83g (0.012mol, 0.12 当量) DBU。

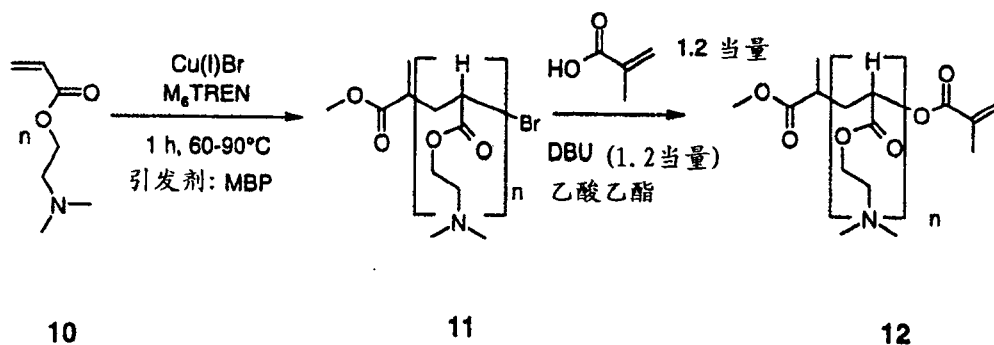
将反应以相似于实施例 3.1-3.3 的工艺进行。产量: 100.0g (98%) 轻微黄色的透明粘性液体。分析数据:

	C	H	Br
计算	65.34	9.66	0.00
发现	65.42	9.09	<0.30

GPC (THF, PS-标准物): M_n : 10700, PDI=1.08; 双键分析(采用硫醇滴定): 0.093 毫当量/g(计算), 0.091 毫当量/g(测定)。

实施例 4

在一罐步骤中从聚二甲基氨基乙基丙烯酸酯(聚 DMAEA)合成含有甲基丙烯酸酯作为末端基团的大分子单体:



将 0.43g (0.003mol) Cu(I)Br 加入到 50ml 三颈烧瓶(排空和采用 N_2 清洗 3 次)中, 随后加入 28.63g (0.20mol) 2-二甲基氨基乙基丙烯酸酯(DMAEA) 10。再次将反应容器排空和采用 N_2 清洗四次。将反应混合物通过机械搅拌均匀化, 随后采用注射器加入 0.69g (0.001mol) Me_6TREN 并加入作为引发剂的 1.67g (0.010mol) 甲基-2-溴丙酸酯。将混合物在油浴中加热到 63°C 。高度放热的反应要求用冰进行冷却, 以将温度保持在约 $58-65^\circ\text{C}$ 下 1 小时。将反应混合物冷却到室温, 采用 20ml 乙酸乙酯稀释并过滤。在加入 14g Al_2O_3 之后, 再次过滤混合物。

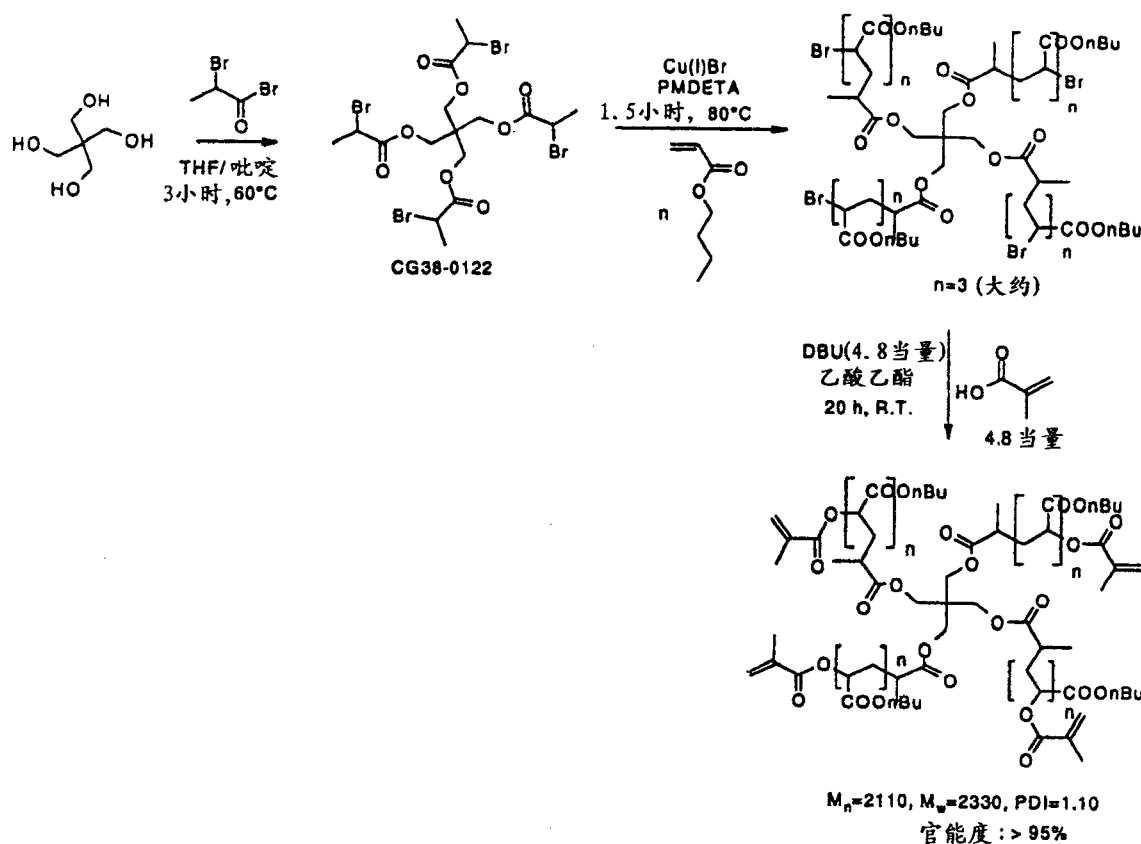
将 1.03g (0.012mol, 1.2 当量) 甲基丙烯酸和 1.83g (0.012mol, 1.2 当量) DBU 和 30ml 乙酸乙酯加入到包含 11 的反应混合物中, 然后将该混合物在室温下搅拌 20 小时。在过滤出形成的白色沉淀物(DBU·HCl)之后, 加入 14g SiO_2 。将反应混合物搅拌半小时和再次过滤。将溶剂在旋转干燥器中蒸发并将大分子单体 12 在 100°C 下、在高真空中 ($p < 0.1\text{mbar}$) 干燥 60 分钟。产量: 12.41g (41.0%) 轻微黄色的透明粘性液体 12。分析数据:

	C	H	N	Br
计算	58.29	8.93	9.02	0.00
测定	57.64	9.25	8.90	<0.3

GPC (THF, PS-标准物): M_n : 1780, PDI=1.27.

实施例 5

星形大分子单体的合成:



将悬浮于 250ml THF 中的 27.2g (0.2mol) 季戊四醇和 63.2g (0.80mol) 吡啶在 1500ml 圆底烧瓶(经 N_2 清洗)中搅拌。在 10-15℃ 下, 滴加溶于 250ml THF 中的 181.7g (0.80mol) 2-溴-丙酰溴。在油浴中将混合物在 60℃ 下搅拌 3 小时。在冷却到室温之后, 将混合物过滤和通过 Na_2SO_4 干燥。在过滤和在旋转蒸发器中蒸发溶剂之后, 获得 150g 粗产物 13, 它通过从异丙醇重结晶精制。产量: 35.48g (26%) 白色晶体; 熔点: 94.6℃ (DSC)。分析数据:

	C	H	Br
计算	30.21	3.58	47.30
测定	30.70	3.61	45.28

5.2

将 0.28g (0.002mol) Cu(I)Br 和 15.38 (0.12mol) 丙烯酸正丁酯加入到 50ml 三颈烧瓶(排空和采用 N₂ 清洗 4 次)中。在通过注射器加入 0.35g (0.002mol) PMDETA 之后,将混合物通过机械搅拌均匀化。将溶于 15.4g 脱气二噁烷的根据实施例 5.1 获得的 6.76g (0.010mol) 星形引发剂 13, 在 50℃下加入。将混合物在油浴中加热到 80℃一个半小时。通过 ¹H-NMR 监测到约 100%的转化率。将混合物冷却到室温,用 30ml 二噁烷稀释和过滤。加入 30g Al₂O₃, 再次过滤混合物。产量: 19.88g (90%) 透明液体 14; 分析数据:

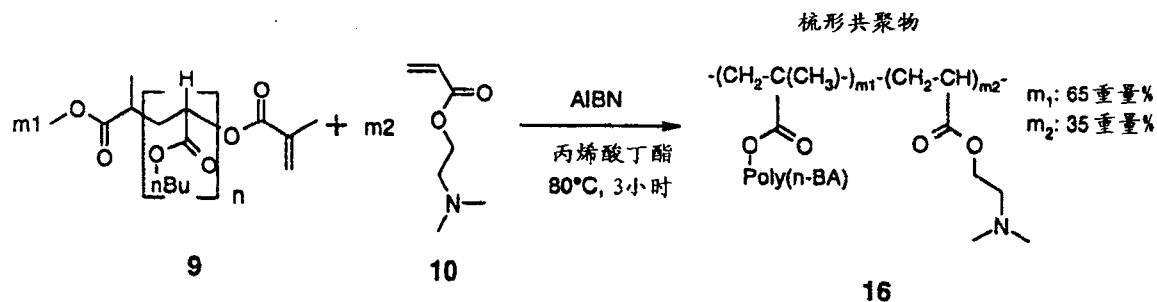
	C	H	Br
计算	54.79	7.65	14.44
发现	55.29	7.58	13.26

GPC (THF, PS-标准物): M_n=1770, PDI=1.27; M_n(计算)=2210;
MALDI-TOF-MS: M_n=1920, PDI=1.09.

5.3

将 2.0g 通过实施例 5.2 方法获得的含有末端 Br-基团的星形聚(丙烯酸正丁酯) 14 溶于 10ml 乙酸乙酯。将 0.342g (0.004mol, 1.2 当量) 甲基丙烯酸和 0.61g (0.012mol, 1.2 当量) DBU 加入到混合物中, 它在室温下搅拌 20 小时。在过滤包含 DBU·HBr 的黄色悬浮液之后, 加入 2.5g SiO₂。在搅拌半小时和过滤之后, 在旋转蒸发器中蒸发溶剂。将大分子单体 15 在 100℃下、在高真空中 (p<0.1mbar) 干燥 1 小时。产量: 2.11g (90%) 透明液体; GPC (THF, PS-标准物): M_n: 2110, PDI=1.10; 双键分析: 1.79 毫当量/g (计算), 1.80 毫当量/g (测定)。

实施例 6



6.1 从大分子单体和 DMAEA 制备梳形共聚物

6.1.1

将通过实施例 3.1 方法获得的 200g (0.0581mol, 65 重量%) 大分子单体 9、107.7g (0.752mol, 35 重量%) N,N-二甲基氨基乙基丙烯酸酯 (DMAEA) 10、233ml 乙酸正丁酯和 9.33g (0.0562mol, 3 重量%, 相对于单体) AIBN 引入到 1.5 升反应器 (排空和采用 N_2 清洗 3 次) 中。在 3 小时期间, 均匀的混合物在 80°C 下聚合 (放热反应直到 90°C)。将包含 16 的混合物直接作为颜料分散剂用于测试。干燥样品的分析数据:

	C	H	N
计算	62.83	9.21	3.71
测定	62.53	8.86	3.54

GPC (THF, PS-标准物): $M_n=10300$, $\text{PDI}=3.6$ 。

6.1.2

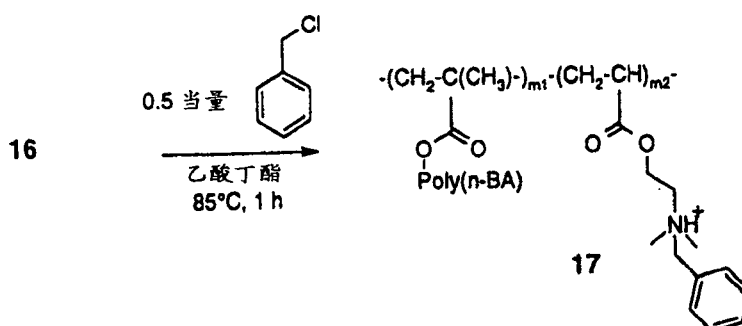
通过实施例 3.2 方法获得的 400g (0.1291mol) 大分子单体 9、112.8g (0.717mol) N,N-二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯 (DMAEMA, Ageflex®FM1), 130.3g (148ml) 和 217.2g (246.8ml) 乙酸正丁酯和 10.25g (62.4mmol) AIBN

将大分子单体引入到装配有磁力搅拌和真空/ N_2 入口/出口的 1.5 升反应容器中。在采用 N_2 清洗之后, 将 AIBN 溶于 DMAEMA 中。加入 148ml 乙酸正丁酯并将混合物通过搅拌均匀化。将透明溶液排空并采用 N_2 清洗四次以除去氧。将反应混合物在油浴中加热到 60°C 24 小时。由 $^1\text{H-NMR}$ 光谱观察的单体和大分子单体转化率几乎是定量的。在加入 246.8ml 乙酸正丁酯之后, 将混合物在 60°C 下在空气中通过搅拌均匀化。将小样品完全干燥以获得分析数据。干燥样品的分析数据:

	C	H	N
计算	64.25	9.37	2.12
测定	63.79	9.30	2.05

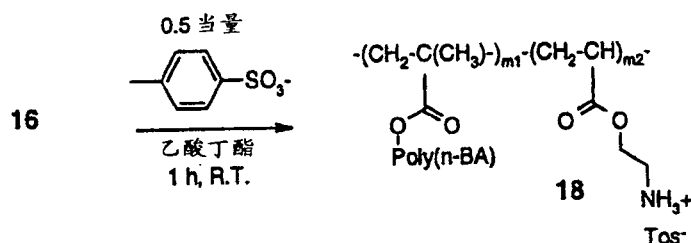
GPC (THF, RI-det.): $M_n=72700$, $M_w=262000$, PDI=3.6。

6.2 梳形共聚物中氮的季铵化:



采用机械搅拌, 将在乙酸正丁酯中的 166.6g 两亲梳形共聚物 16 的 60% 溶液和 15.95g (0.126mol) 苄基氯在 12.15ml 乙酸正丁酯中的溶液加入到 350ml 烧瓶中。将混合物在油浴中在 80℃ 下加热 1 小时。在冷却到室温之后, 透明粘性溶液用于进一步处理。产量: 160g; 季铵化程度: 50%。

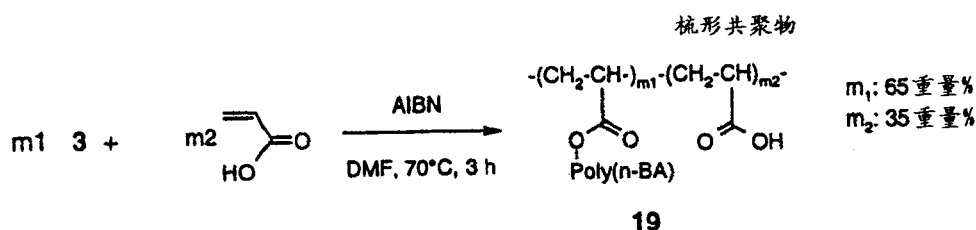
6.3 酸加成盐的形成



采用机械搅拌, 将在乙酸正丁酯中的 166.6g 两亲梳形共聚物 16 的 60% 溶液和 23.96g (0.126mol) 对甲苯磺酸在 16g 乙酸正丁酯中的溶液加入到 350ml 烧瓶中。将混合物在室温下搅拌 1 小时, 然后加热到 80℃ 以降低粘度 (用于转移到另一个烧瓶中)。在冷却到室温之后, 透明

粘性溶液用于进一步处理。产量：195.7g；中和程度：50%。

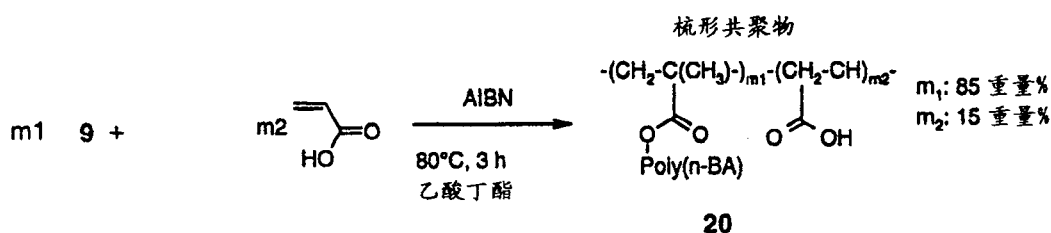
实施例 7



原料：根据实施例 1.1 方法获得的 0.66g (0.46mmol) 大分子单体 3；0.35g (4.9mmol) 丙烯酸；30mg (3 重量%) AIBN；1.0g DMF (Fluka puriss p.a.)。

将反应物在装配有磁力搅拌器和 N₂/真空连接口的 25ml 圆底烧瓶中混合。将烧瓶排空和采用 N₂ 清洗约十次。在搅拌下，将烧瓶加热到 60℃ 下 1 小时和 70℃ 下 2 小时。由 ¹H-NMR 的分析通过双键消失显示完全反应。在旋转蒸发器中除去溶剂 (1h, 100℃)。产量：1.0g 白色弹性聚合物 19。DSC: T_g(1): 48℃ (聚(n-BA))；T_g(2): 47℃ (聚(n-BA-共-AA))；GPC (DMF, PS-标准物)：M_n: 14,000,000, PDI=1.15! (微团形成)。

实施例 8



原料：根据实施例 3.1 方法获得的 197.7g (57.5mmol) 含有末端丙烯酸酯基团的大分子单体；34.9g (0.484mol) 丙烯酸；150mg (3 重量%) AIBN；159.3g 乙酸丁酯 (Fluka purum)。

工艺在以相似于实施例 7 的方式在 80℃ 的温度下进行。

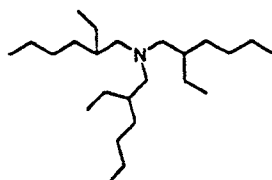
分析数据：

	C	H
计算	62.81	8.69
测定	62.47	9.08

GPC (DMF, PS-标准物): M_n : 3,400,000, PDI=9.8; 由滴定测量的酸值: 测定 0.98 毫当量/g (计算), 1.25 毫当量/g。

实施例 8.1

用三-2-(-乙基己基胺)部分中和(50%)的实施例 8 的两亲梳形共聚物

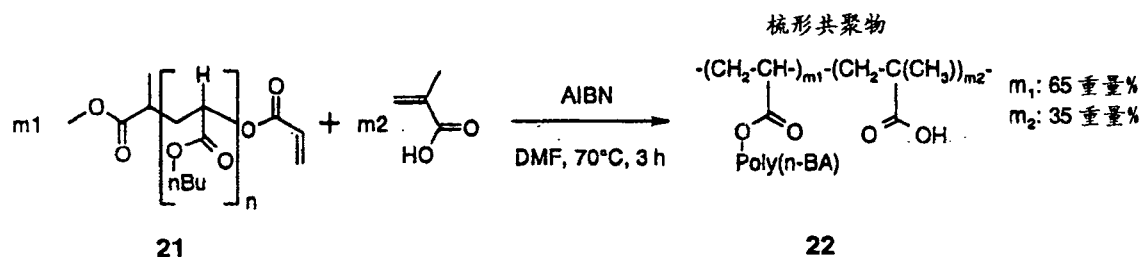


116.6g 实施例 8 的梳形聚合物(在乙酸丁酯中的 60 重量%溶液);
20.2g 三-2-(-乙基己基胺) (Fluka purum);

13.47g 乙酸丁酯 (Fluka purum);

在 1h 期间在室温下将反应物混合。将混合物用于合成而不进行进一步的精制。中和程度: 50%。

实施例 9

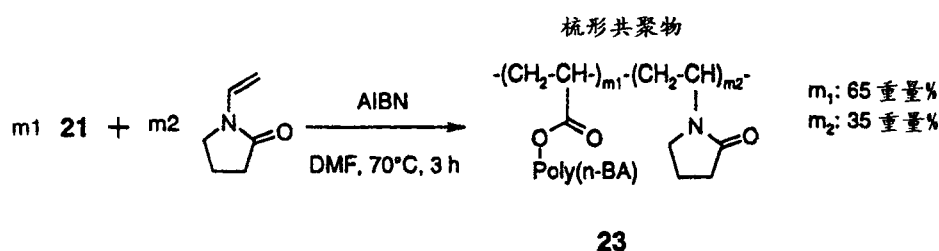


原料: 根据实施例 1.1.2 方法获得的 3.25g (0.83mmol) 含有末端丙烯酸酯基团的大分子单体 21; 1.75g (20.3mmol) 丙烯酸 (Fluka purum); 0.15g (3.0 重量%) AIBN; 5.0g DMF。

将反应物在装配有磁力搅拌器和 N_2 /真空入口的 25ml 圆底烧瓶中

混合。将烧瓶排空和采用 N_2 清洗约十次。将烧瓶加热到 70°C 下 3h。获得粘性液体。将聚合物在水中沉淀并在 50°C 下在真空中干燥过夜。产量：4.8g 白色弹性聚合物 22。

实施例 10



原料：根据实施例 1.1.2 方法获得的 3.25g (0.83mmol) 含有末端丙烯酸酯基团的大分子单体 21；1.75g (15.1mmol) 1-乙烯基-2-吡咯烷酮 (Fluka purum)；0.15g (3 重量%) AIBN；5.0g DMF。

将反应物在装配有磁力搅拌器和 N_2 /真空入口的 25ml 圆底烧瓶中混合。将烧瓶排空和采用 N_2 清洗约十次。将烧瓶加热到 70°C 下 3h。获得粘性液体。通过在真空中在旋转蒸发器 (1h, 100°C) 中除去溶剂获得聚合物。产量：5.0g (100%) 白色弹性聚合物 23。

实施例 11

在根据实施例 3.2 的含有甲基丙烯酸酯端基的大分子单体 (85 重量%) 与 N,N-二甲基丙烯酰胺之间共聚物的形成：

原料：100.0g 大分子单体，实施例 3.2；17.64g N,N-二甲基丙烯酰胺 (15 重量%)；3.53g AIBN (3 重量%)；80.8g 乙酸正丁酯。

聚合以相似于实施例 7 的方式进行 (3h, 80°C)。100%转化率。产量：定量化。分析数据：

	C	H	N
计算	64.49	9.62	2.50
测定	62.98	8.55	2.18

GPC (DMF, PS 标准物): M_n : 104000, $PDI=4.3$; 特性粘度 (THF): $[\eta]$: 0.23dl/g; 光散射: 回转半径 (约为胶束半径): 21nm (THF), 27nm (DMF)。

实施例 12

在根据实施例 3.2 的大分子单体 (85 重量%) 与 N, N-二甲基丙烯酰胺 (15 重量%) 和 2-(N, N-二甲基氨基)-乙基丙烯酸酯 (15 重量%) 之间共聚物的形成:

原料: 80.0g 大分子单体 9, 实施例 3.1 (75 重量%); 17.15g N, N-二甲基丙烯酰胺 (15 重量%); 17.15g 2-(N, N-二甲基氨基)-乙基丙烯酸酯 (15 重量%); 3.43g AIBN (3 重量%); 78.5g 乙酸正丁酯。

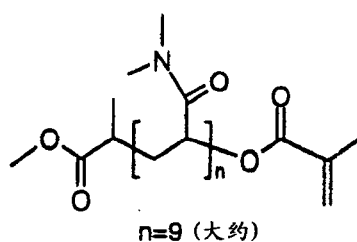
聚合以相似于实施例 7 的方式进行 (3h, 80℃)。100% 转化率。产量: 定量化。分析数据:

	C	H	N
计算	63.69	9.30	3.91
测定	61.70	8.69	3.57

GPC (DMF, PS 标准物): M_n : 21000, $PDI=13.4$; 特性粘度 (THF): $[\eta]$: <0.1dl/g; 光散射: 回转半径 (约为胶束半径): 22nm (THF), 40nm (DMF)。

实施例 13

含有甲基丙烯酸酯端基的聚 (N, N-二甲基丙烯酰胺) 大分子单体的合成:



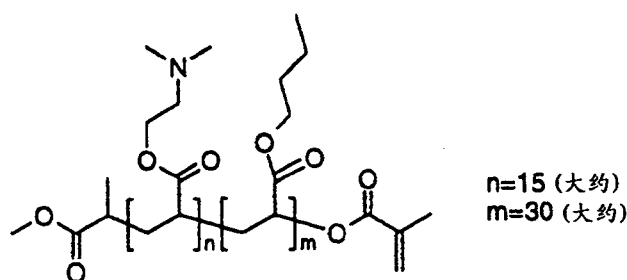
原料：99mg (1.0mmol) Cu(I)Cl (Fluka, puriss p. a.) ; 0.69g (3.0mmol) Me₆TREN ; 0.3g (2.5mmol) 甲基-2-氯丙酸酯 (Merck Schuchardt) ; 4.95g (50mmol) N,N-二甲基丙烯酰胺 (Fluka, purum) ; 15ml 甲苯 (Fluka, puriss p. a.) ; 0.26g (3mmol) 甲基丙烯酸 (Fluka, purum) ; 0.45g (3mmol) DBU (Fluka, purum)

将 Cu(I)Cl 加入到 25ml 反应容器(排空和采用 N₂ 清洗 5 次)中, 随后加入 N,N-二甲基丙烯酰胺和 15ml 甲苯。将反应混合物排空和采用 N₂ 清洗 5 次并通过机械搅拌均匀化。采用注射器加入 Me₆TREN, 并使混合物均匀化并加热到 90℃ 18h。在 ¹H-NMR 中观察到 73% 的转化率。将反应混合物冷却到室温并通过 10g 的 Al₂O₃ 搅拌 30min.。将混合物过滤并直接用于下一步骤。

将甲基丙烯酸和 DBU 加入到反应混合物中, 然后在室温下将其搅拌 24 小时。在用 15ml 甲苯稀释之后, 加入 5g SiO₂。将反应混合物搅拌半小时和再次过滤。将溶剂在旋转蒸发器中蒸发并将大分子单体在 90℃ 下、在高真空中 (p<0.1mbar) 干燥 1h。产量: 3.1g (80%) 树脂。分析数据: GPC (THF, PS-标准物): M_n=1240, M_w=1540, PDI=1.24。

实施例 14

含有甲基丙烯酸酯端基的两亲嵌段共聚物的合成:



14.1 (第一步骤)

原料: 0.43g (3.0mmol) Cu(I)Br (Aldrich, 通过用冰乙酸洗涤而精制); 0.69g (3.0mmol) Me₆TREN; 1.67g (10.0mmol) 甲基-2-溴丙酸酯 (Fluka, purum); 28.63g (20mmol) N,N-二甲基氨基乙基丙烯酸酯 (BASF, 技术纯)。

反应以相似于实施例 3.2 的方式进行。将 Cu(I)Br 加入到 100ml 反应容器(排空和采用 N₂ 清洗 5 次)中, 随后加入 N,N-二甲基氨基乙基

丙烯酸酯。将反应混合物排空和采用 N_2 清洗 5 次和通过机械搅拌均匀化。采用注射器加入 Me₆TREN。在均匀化之后, 加入引发剂。将混合物加热到 60℃。高度放热的反应要求用冰进行冷却, 以保持温度在约 60℃ 下 1h。在 1H -NMR 中监测到 74% 的转化率。将反应混合物冷却到室温, 用 50ml 乙酸乙酯稀释和通过 14g 的 Al_2O_3 搅拌 30 分钟。过滤混合物并将溶剂和剩余的单体在旋转蒸发器中蒸发出 (30m 分钟, 90℃, HV)。产量: 21.86g (95%)。

14.2 (第二步骤)

原料: 以上得到的 21.68g 聚 (DMAEA); 0.68g (4.75mmol) Cu(I)Br (Aldrich, 通过采用冰乙酸洗涤而精制); 0.82g (4.75mmol) PMDETA (Fluka, purum); 97.11g (0.757mol) 丙烯酸正丁酯 (BASF, 技术纯); 37.5mol 丙酮。

将 Cu(I)Br 和来自第一步骤的聚 (DMAEA) 加入到 350ml 反应容器 (排空和采用 N_2 清洗 5 次) 中, 随后加入丙烯酸正丁酯和丙酮。将反应混合物排空和采用 N_2 再清洗 5 次并通过机械搅拌均匀化。采用注射器加入 PMDETA, 并在 18h 期间将均匀化的反应混合物加热到 60℃。在 1H -NMR 中监测到 40% 的转化率。将反应混合物冷却到室温, 用 150ml 乙酸乙酯稀释并通过 50g 的 Al_2O_3 搅拌 30 分钟。将混合物过滤并直接用于第三步骤。

14.3 (第三步骤)

将以上 (第二步骤) 得到的滤液用 150ml 乙酸乙酯稀释, 并将 1.033g (12mmol, 1.2 当量) 甲基丙烯酸、1.82g (12mmol, 1.2 当量) DBU 加入到反应混合物中, 然后在室温下将其搅拌 18 小时。在过滤后, 加入 15g SiO_2 。将反应混合物搅拌半小时并再次过滤。在旋转蒸发器中蒸发溶剂, 并将大分子单体在 90℃ 下在高真空中 ($p < 0.1\text{mbar}$) 干燥 1h。产量: 48g (80%) 轻微有色的透明粘性液体。

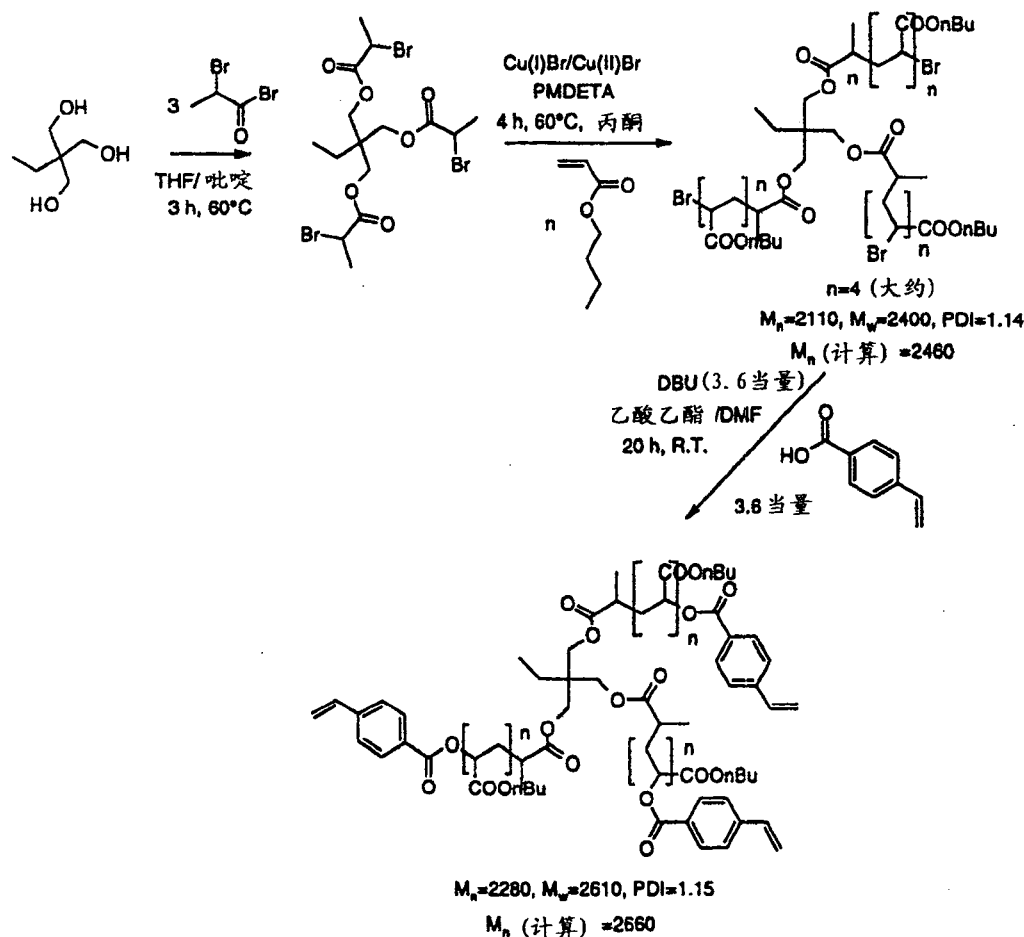
分析数据:

	C	H	N	Br
计算	62.93	9.27	3.41	0.00
测定	62.27	9.01	2.87	0.33

GPC (THF, PS-标准物): $M_n=11200$, $PDI=1.23$ 。

实施例 16

含有苯乙烯端基的三官能大分子单体的合成:



从三羟甲基丙烷、2-溴丙酰溴和吡啶，以相似于实施例 5.1 的方式制备引发剂。

以相似于实施例 5.2 和 5.3 的方式进行采用引发剂的丙烯酸正丁酯的聚合和随后的 Br-端基通过 4-乙烯基-苯甲酸的交换。

原料: 61mg (0.425mmol) Cu(I)Br (Aldrich, 通过采用冰乙酸洗涤而精制); 16.8mg (0.075mmol) Cu(II)Br (Fluka, purum); 1.35g (2.5mmol) 引发剂; 4.81g (37.5mmol) 丙烯酸正丁酯 (BASF, 技术纯); 86.7mg (0.5mmol) PMDETA (Fluka, purum); 1.5ml 丙酮; 1.33g (9.0mmol) 4-乙烯基-苯甲酸 (Fluka, purum); 1.37g (9.0mmol) DBU (Fluka, purum); 30ml 乙酸乙酯/DMF 1:1。产量: 4.2g (63%) 粘性聚合

物。分析数据:

	C	H	Br
计算	66.29	8.45	0.00
测定	65.98	8.24	1.04

前体(在用 4-乙烯基-苯甲酸交换 Br-端基之前)的 Br-含量为 9.83%(计算值: 9.74%)。因此, 约 90%的端基被取代并具有苯乙烯官能度。GPC (THF, PS-标准物): M_n : 2280, M_w : 2610, PDI=1.15; $^1\text{H-NMR}$: δ (ppm), 重要信号: 7.9 (d), 7.4 (d) 每个 2H: 芳族 H; 6.65 (dxd), 5.75 (d), 5.3 (d) 每个 1H: 苯乙烯单元的烯烃 H; 5.1 (m) 1H: CH α 对酯和苯甲酸酯; 3.7-4.1 (br, m) 丁酯的 O-CH₂。

B) 应用实施例

实施例 17

17.1 代表性梳形聚合物作为颜料分散剂的评价

在研磨料 (millbase) 制剂和从其制备的相应涂料配制剂中, 评价不同梳形聚合物分散剂的性能。采用商业分散剂的对比例显示根据本发明的分散剂用于有机颜料的性能。给出了对于代表性有机颜料 Irgazin® DPP Red B0 的结果。

17.2 在醇酸/蜜胺类型涂料体系中的测试

17.2.1 研磨料的制备和测试

根据如下“处方”使用醇酸研磨料配制剂:

Alkydal F310	35.47 g
颜料	22.40 g
硅油	0.80 g
分散剂 (60%活性)	1.87 g
二甲苯/1-甲氧基-2-丙醇/丁醇 70/15/15	19.46 g
总计:	80.00 g

根据所用的不同分散剂的活性含量, 通过溶剂和树脂轻微地调节“处方”, 以调节 1 的颜料粘合剂比例。将组分在振动机 (DIN53238-13) 上采用玻璃珠研磨 4 小时。在不同的剪切速率下, 用锥板流变仪 (Paar Physica USD200), 测量在研磨之后的研磨料粘度。可以通过降低研磨料粘度, 特别是在中等到低剪切速率下, 如在 16 的剪切速率下, 看出

良好的分散剂效率。

17.2.2 醇酸/蜜胺类型饱和色度涂料的制备和测试

从根据如下通用“处方”的醇酸研磨料制备颜料含量为 7.4%的饱和色度配制剂：

研磨料	20.00 g
Alkydal F 310	24.40 g
Maprenal MF 650	14.11 g
二甲苯/1-甲氧基-2-丙醇/丁醇 70/15/15	<u>17.49 g</u>
总计：	76.00 g

将饱和色度配制剂在 100μm 潮湿下拉伸在玻璃上，在室温下干燥，然后在 130℃ 固化 30min。对固化的涂料进行光泽度测量。高光泽度表示颜料在最终涂料中的良好分散。采用作为分散剂的代表性梳形聚合物和改性梳形聚合物的应用测试结果见表。采用 IRGAZIN DPP Red B0 在涂料体系醇酸/蜜胺中的应用结果。

表

应用 实施例	分散剂 组合物 ¹⁾	实施例	分散剂聚 合物[W] ²⁾	在剪切速率下的粘度研磨料			饱和色度 涂料光泽 度 20°
				1	16	128	
1	DISPERBYK 166 ³⁾		5.0	2020	1080	612	66
2	DISPERBYK 161 ³⁾		5.0	4850	2490	1560	17
3	EFKA 483 ³⁾		5.0	4830	2390	1360	48
4	P(BAMM-g-DMAEMA) 66 - 34	9	5.0	1220	906	628	78
5	P(BAMM-g-DMAEMA) 66 - 34 + 50% BzCl	10	5.0	1840	821	470	73
6	P(BAMM-g-DMAEMA) 66 - 34 + 50% PTSA	11	5.0	2370	721	347	75
7	P(BAMM-g-DMAEMA) 85 - 15	14	5.0	5300	865	297	71
8	P(BAMM-g-DMAEM) 85 - 15	11	5.0	4340	715	324	73
9	P[BAMM-g-(DMAEM-co DMAEA)] 70 - 15 - 15	12	5.0	876	526	411	81
10	P(BAMM-g-DMAEMA) 78 - 22	6.1.2	5.0	2010	1770	1700	83
11	P(BAMM-g-AA) 85 - 15 + 50% TEHA	8.1	5.0	6140	997	317	72

¹⁾以重量%给出的单体组合物
²⁾浓度：相对于颜料的活性分散剂
³⁾商业制剂

从实施例可以看出，与商业分散剂相比，根据实施例 4-11 的梳形聚合物在最终涂料中显示了改进的光泽度并得到研磨料的改进流变性能。这说明了改进的分散剂性能。