



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114149338 A

(43) 申请公布日 2022.03.08

(21) 申请号 202111070484.3 *C07C 237/10* (2006.01)
(22) 申请日 2021.09.13 *C08J 3/02* (2006.01)
(71) 申请人 中国科学院化学研究所 *C08L 95/00* (2006.01)
地址 100190 北京市海淀区中关村北一街2号
(72) 发明人 王毅琳 张威 杨明 宋卫国 范雅珣
(74) 专利代理机构 北京知元同创知识产权代理
事务所(普通合伙) 11535
代理人 刘元霞 邹智弘
(51) Int. Cl.
C07C 227/08 (2006.01)
C07C 229/16 (2006.01)
C07C 231/02 (2006.01)
C07C 231/12 (2006.01)

权利要求书2页 说明书6页

(54) 发明名称

一种两亲型树枝状分子的制备方法及其应用

(57) 摘要

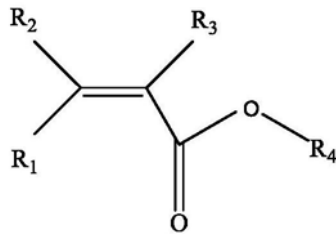
本发明公开了一种两亲型树枝状分子的制备方法及其应用,所述方法包括如下步骤:(1)使式A所示的丙烯酸酯类化合物与乙二胺反应,制备得到0.5代树枝状分子;(2)向步骤(1)中获得的0.5代树枝状分子中加入乙二胺反应,制备得到1.0代树枝状分子;(3)使步骤(2)中获得的1.0代树枝状分子与式B所示的丙烯酸酯类化合物反应,制备得到两亲型树枝状分子。本发明将该两亲型树枝状分子沥青乳化领域,可显著降低乳化沥青的粘度,增加乳化沥青的稳定性。

1. 一种两亲型树枝状分子的制备方法,其特征在于,所述方法包括如下步骤:

(1) 使式A所示的丙烯酸酯类化合物与乙二胺反应,制备得到0.5代树枝状分子;

(2) 向步骤(1)中获得的0.5代树枝状分子中加入乙二胺反应,制备得到1.0代树枝状分子;

(3) 使步骤(2)中获得的1.0代树枝状分子与式B所示的丙烯酸酯类化合物反应,制备得到两亲型树枝状分子;

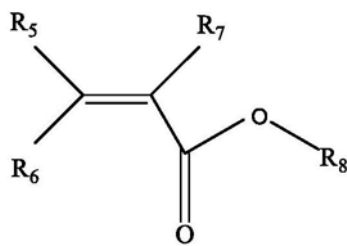


式A

式A中, R_1 、 R_2 、 R_3 相同或者不同,彼此独立地选自H、 C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基;

R_4 选自未取代或任选被一个或多个 R_b 取代的 C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基、 $-O-C_{1-20}$ 烷基、 $-C_{1-20}$ 烷基磺酸盐;

R_b 选自 $-O-C_{1-20}$ 烷基;



式B

式B中, R_5 、 R_6 、 R_7 相同或者不同,彼此独立地选自H、 C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基;

R_8 选自未取代或任选被一个或多个 R_a 取代的 C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基、 $-O-C_{1-20}$ 烷基、 $-C_{1-20}$ 烷基磺酸盐、 $-C_{1-20}$ 烷基- C_{6-20} 芳基;

R_a 选自 $-O-C_{1-20}$ 烷基或 $-O-C_{1-20}$ 亚烷基- $-O-C_{1-20}$ 烷基。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,式A中, R_1 、 R_2 、 R_3 相同或者不同,彼此独立地选自H、 C_{1-6} 烷基、 C_{6-14} 芳基, R_4 选自H、 C_{1-6} 烷基、 C_{6-14} 芳基、 $-C_{1-6}$ 烷基磺酸盐、或被一个或多个 R_b 取代的 C_{1-6} 烷基。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述式A所示的丙烯酸酯类化合物为丙烯酸甲酯。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,式B中, R_5 、 R_6 、 R_7 相同或者不同,彼此独立地选自H、 C_{1-6} 烷基、 C_{6-14} 芳基;

R_8 选自H、 C_{1-6} 烷基、 C_{6-14} 芳基、 $-C_{1-6}$ 烷基磺酸盐、 $-C_{1-6}$ 烷基- C_{6-14} 芳基或被一个或多个 R_a 取代的 C_{1-6} 烷基,其中, R_a 选自 $-O-C_{1-6}$ 烷基或 $-O-C_{1-6}$ 亚烷基- $-O-C_{1-6}$ 烷基。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述溶剂为甲醇、乙醇、丙醇和丙酮中的一种或几种,溶剂占总反应原料的质量比为30%~70%。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,式A所示的丙烯酸酯类化合物与乙二胺的质量比为4~8:1。

7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,0.5代树枝状分子与乙二胺的摩尔比为1:4.2~4.8。

8. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(3)中,1.0代树枝状分子与式B所示的丙烯酸酯类化合物的摩尔比为1:4.2~4.8。

9. 权利要求1-8任一项所述的方法制备得到的两亲型树枝状分子。

10. 权利要求9所述的两亲型树枝状分子的应用,其特征在于,应用于沥青乳化领域。

一种两亲型树枝状分子的制备方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明属于聚合物材料领域,特别涉及一种两亲型树枝状分子的制备方法及其应用。

背景技术

[0002] 近年来,随着我国经济的持续快速发展,我国公路建设得到大规模发展,在国家基础设施建设中占据较大的比重。我国公路网的不断发展和扩大,使得公路养护规模也日益庞大。我国“重维修、轻预防”的传统公路养护理念导致沥青路面预防性养护得不到重视,在高温多雨的气候条件和日益增长的车辆荷载的作用下,路面容易出现车辙、裂缝、坑槽等早期病害,这不仅影响了行车安全性和舒适性,而且减少了路面的使用寿命。因此,增强对沥青路面的病害问题的重视,提高沥青路面的质量及使用寿命,及时对路面进行养护显得尤为重要。

[0003] 沥青是由化学成分复杂的多种高分子组成的混合物,具有独特的流变性能。因其良好的粘结性、抗老化性和防水能力,长期以来被广泛地用于防水和密封材料、道路修补等。而乳化沥青与热沥青相比,展现出显著的优越性。乳化沥青可以增加路面的均匀性,路基结构更紧实的粘结性,快速修复老化路面,大量节约能源,用乳化沥青筑养路比采用热沥青能够节约能源50%以上,扩宽了施工空间,节约了施工时间,大幅降低施工成本。

[0004] 但现有技术中乳化沥青的粘度较大,使其在实际应用过程中较困难;因而亟需对乳化沥青的原料及其制备方法进行改进。

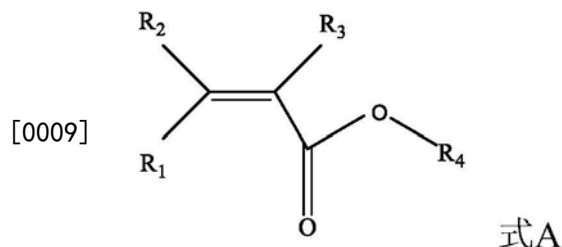
发明内容

[0005] 为了改善上述技术问题,本发明提供了一种两亲型树枝状分子的制备方法,所述方法包括如下步骤:

[0006] (1) 使式A所示的丙烯酸酯类化合物与乙二胺反应,制备得到0.5代树枝状分子;

[0007] (2) 向步骤(1)中获得的0.5代树枝状分子中加入乙二胺反应,制备得到1.0代树枝状分子;

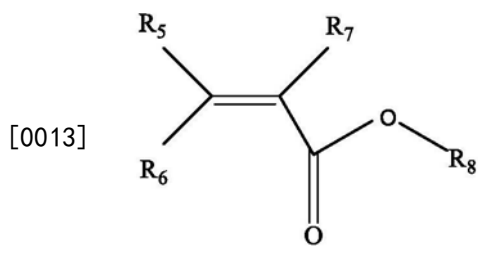
[0008] (3) 使步骤(2)中获得的1.0代树枝状分子与式B所示的丙烯酸酯类化合物反应,制备得到两亲型树枝状分子;



[0010] 式A中, R_1 、 R_2 、 R_3 相同或者不同,彼此独立地选自H、 C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基;

[0011] R_4 选自未取代或任选被一个或多个 R_b 取代的 C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基、 $-O-C_{1-20}$ 烷基、 $-C_{1-20}$ 烷基磺酸盐;

[0012] R_b 选自 $-O-C_{1-20}$ 烷基;



[0014] 式B中, R_5 、 R_6 、 R_7 相同或者不同,彼此独立地选自H、 C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基;

[0015] R_8 选自未取代或任选被一个或多个 R_a 取代的 C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基、 $-O-C_{1-20}$ 烷基、 C_{1-20} 烷基磺酸盐、 $-C_{1-20}$ 烷基- C_{6-20} 芳基;

[0016] R_a 选自 $-O-C_{1-20}$ 烷基或 $-O-C_{1-20}$ 亚烷基- $-O-C_{1-20}$ 烷基。

[0017] 根据本发明,式A中, R_1 、 R_2 、 R_3 相同或者不同,彼此独立地选自H、 C_{1-6} 烷基、 C_{6-14} 芳基, R_4 选自H、 C_{1-6} 烷基、 C_{6-14} 芳基、 $-C_{1-6}$ 烷基磺酸盐、或被一个或多个 R_b 取代的 C_{1-6} 烷基。更优选地, R_1 、 R_2 、 R_3 均为H, R_4 为甲基。

[0018] 根据本发明,所述式A所示的丙烯酸酯类化合物优选为丙烯酸甲酯。

[0019] 根据本发明,式B中, R_5 、 R_6 、 R_7 相同或者不同,彼此独立地选自H、 C_{1-6} 烷基、 C_{6-14} 芳基;

[0020] R_8 选自H、 C_{1-6} 烷基、 C_{6-14} 芳基、 $-C_{1-6}$ 烷基磺酸盐、 $-C_{1-6}$ 烷基- C_{6-14} 芳基或被一个或多个 R_a 取代的 C_{1-6} 烷基,其中, R_a 选自 $-O-C_{1-6}$ 烷基或 $-O-C_{1-6}$ 亚烷基- $-O-C_{1-6}$ 烷基。

[0021] 根据本发明,步骤(3)中,所述式B所示的丙烯酸酯类化合物选自甲基丙烯酸苄酯、2-(2-乙氧基乙氧基)乙基丙烯酸酯、2-苯基丙烯酸、甲基丙烯酸-9-蒎甲酯、甲基丙烯酸3-磺酸丙酯钾盐中的至少一种。

[0022] 根据本发明,步骤(1)中,所述溶剂为甲醇、乙醇、丙醇和丙酮中的一种或几种,溶剂占总反应原料的质量比为30%~70%。

[0023] 本发明中,所述两亲型树枝状分子中含有树枝状结构、亲水结构和疏水结构。

[0024] 根据本发明,步骤(1)中,式A所示的丙烯酸酯类化合物与乙二胺的质量比为4~8:1。

[0025] 根据本发明,步骤(1)中,还包括后处理步骤,例如,将产物减压蒸馏,除去溶剂和未反应的式A所示的丙烯酸酯类化合物。

[0026] 根据本发明,步骤(2)中,0.5代树枝状分子与乙二胺的摩尔比为1:4.2~4.8。

[0027] 根据本发明,步骤(2)中,还包括后处理步骤,例如,将产物减压蒸馏,除去溶剂和未反应的乙二胺。

[0028] 根据本发明,步骤(3)中,1.0代树枝状分子与式B所示的丙烯酸酯类化合物的摩尔比为1:4.2~4.8。

[0029] 根据本发明,步骤(3)中,先将1.0代树枝状分子溶于溶剂中,再滴加到式B所示的丙烯酸酯类化合物中。

[0030] 根据本发明,步骤(3)中,还包括后处理步骤,例如,将产物减压蒸馏,除去溶剂和未反应的式B所示的丙烯酸酯类化合物。

[0031] 根据本发明,所述制备方法属于发散法合成反应,反应在惰性气体保护下进行,反

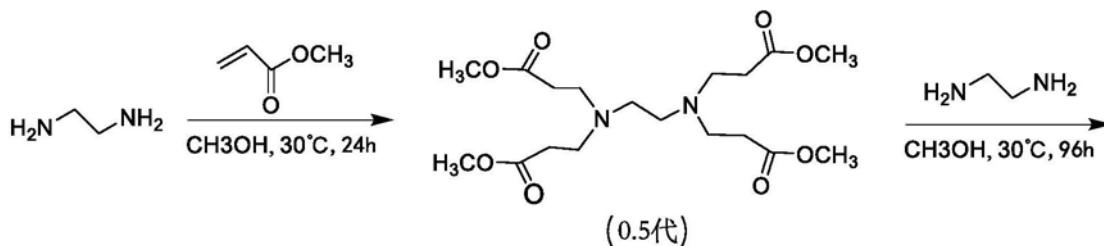
应温度为15~60℃反应,优选为30℃。

[0032] 作为本发明一种优选地实施方式,所述制备方法具体包括如下步骤:

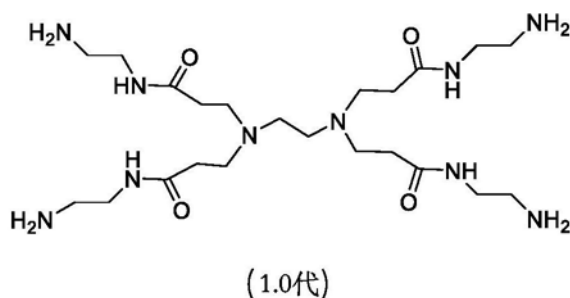
[0033] (S1) 0.5代树枝状分子的合成:氮气保护下,将溶解于甲醇中的乙二胺(EDA)逐滴滴加到过量的纯化后的丙烯酸甲酯(MA)中,30℃、磁力搅拌下反应24小时后,减压蒸馏,除去甲醇和未反应的MA,得到0.5代树枝状分子。

[0034] (S2) 1.0代树枝状分子的合成:将步骤(S1)中0.5代树枝状分子溶于甲醇中,氮气保护下,逐滴滴加到过量的EDA中,30℃、磁力搅拌下反应96小时后,减压蒸馏,除去甲醇和未反应的EDA,即得到1.0代树枝状分子;

[0035] 其中,步骤(S1)和步骤(S2)的反应过程如下:



[0036]



[0037] (S3) 两亲型树枝状分子的合成:氮气保护下,将溶解于甲醇中的步骤(2)中1.0代树枝状分子逐滴滴加到过量的纯化后的式B所示的丙烯酸酯类化合物中,30℃、磁力搅拌下反应24小时后,减压蒸馏,除去甲醇和未反应的丙烯酸类化合物,得到两亲型树枝状分子。

[0038] 本发明还提供了一种两亲型树枝状分子,其通过上述方法制备得到的。

[0039] 本发明还提供的一种两亲型树枝状分子的应用,应用于沥青乳化领域,可显著降低乳化沥青的粘度,增加乳化沥青的稳定性。

[0040] 有益效果

[0041] 本发明成功制备了一种两亲型树枝状分子,将该两亲型树枝状分子沥青乳化领域,可显著降低乳化沥青的粘度,增加乳化沥青的稳定性。

[0042] 术语定义与说明

[0043] “C₁₋₂₀烷基”应理解为表示具有1~20个碳原子的直链或支链饱和一价烃基。例如,“C₁₋₁₀烷基”表示具有1、2、3、4、5、6、7、8、9或10个碳原子的直链和支链烷基,“C₁₋₆烷基”表示具有1、2、3、4、5或6个碳原子的直链和支链烷基。所述烷基是例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、异丙基、异丁基、仲丁基、叔丁基、异戊基、2-甲基丁基、1-甲基丁基、1-乙基丙基、1,2-二甲基丙基、新戊基、1,1-二甲基丙基、4-甲基戊基、3-甲基戊基、2-甲基戊基、1-甲基戊基、2-乙基丁基、1-乙基丁基、3,3-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、1,1-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基或1,2-二甲基丁基等或它们的异构体。

[0044] 术语“C₆₋₂₀芳基”应理解为优选表示具有6~20个碳原子的一价芳香性或部分芳香

性的单环、双环或三环烃环,优选“C₆₋₁₄芳基”。术语“C₆₋₁₄芳基”应理解为优选表示具有6、7、8、9、10、11、12、13或14个碳原子的一价芳香性或部分芳香性的单环、双环或三环烃环(“C₆₋₁₄芳基”),特别是具有6个碳原子的环(“C₆芳基”),例如苯基;或联苯基,或者是具有9个碳原子的环(“C₉芳基”),例如茚满基或茚基,或者是具有10个碳原子的环(“C₁₀芳基”),例如四氢化萘基、二氢萘基或萘基,或者是具有13个碳原子的环(“C₁₃芳基”),例如芴基,或者是具有14个碳原子的环(“C₁₄芳基”),例如蒽基。当所述C₆₋₂₀芳基被取代时,其可以为单取代或者多取代。并且,对其取代位点没有限制,例如可以为邻位、对位或间位取代。

具体实施方式

[0045] 下文将结合具体实施例对本发明的技术方案做更进一步的详细说明。应当理解,下列实施例仅为示例性地说明和解释本发明,而不应被解释为对本发明保护范围的限制。凡基于本发明上述内容所实现的技术均涵盖在本发明旨在保护的范围内。

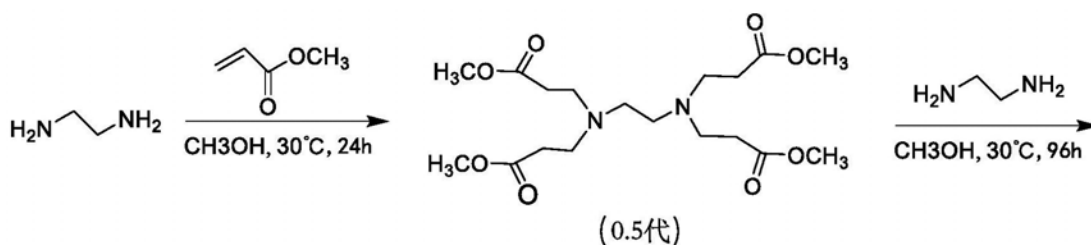
[0046] 除非另有说明,以下实施例中使用的原料和试剂均为市售商品,或者可以通过已知方法制备。

[0047] 实施例1-8中,0.5代树枝状分子和1.0代树枝状分子均采用如下方法制备:

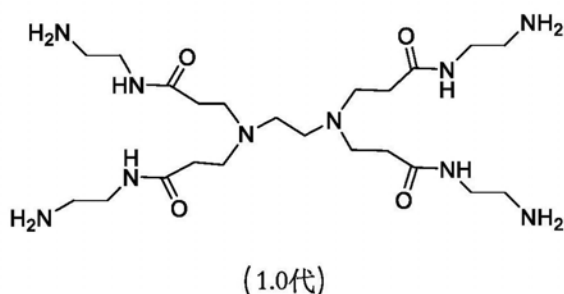
[0048] (S1) 0.5代树枝状分子的合成:氮气保护下,将溶解于甲醇中的30g乙二胺(EDA)逐滴滴加到过量的纯化后的180.79g丙烯酸甲酯(MA)中,30°C、磁力搅拌下反应24小时后,减压蒸馏,除去甲醇和未反应的MA,得到0.5代树枝状分子。

[0049] (S2) 1.0代树枝状分子的合成:将步骤(S1)中202.23g 0.5代树枝状分子溶于甲醇中,氮气保护下,逐滴滴加到过量的144.24g的EDA中,30°C、磁力搅拌下反应96小时后,减压蒸馏,除去甲醇和未反应的EDA,即得到1.0代树枝状分子;

[0050] 其中,步骤(S1)和步骤(S2)的反应过程如下:



[0051]



[0052] 实施例1

[0053] 本实施例两亲型树枝状分子的制备方法:

[0054] 两亲型树枝状分子的合成:氮气保护下,将溶解于甲醇中的258.35g 1.0代树枝状分子逐滴滴加到过量的纯化后的甲基丙烯酸苄酯中,其中,1.0代树枝状分子与甲基丙烯酸苄酯的摩尔比为1:4.4,30°C、磁力搅拌下反应24小时后,减压蒸馏,除去甲醇和未反应的丙

烯酸类化合物,得到两亲型树枝状分子。

[0055] 实施例2

[0056] 本实施例两亲型树枝状分子的制备方法:

[0057] 两亲型树枝状分子的合成:氮气保护下,将溶解于甲醇中的258.35g 1.0代树枝状分子逐滴滴加到过量的纯化后的2-(2-乙氧基乙氧基)乙基丙烯酸酯中,其中,1.0代树枝状分子与2-(2-乙氧基乙氧基)乙基丙烯酸酯的摩尔比为1:4.4,30℃、磁力搅拌下反应24小时后,减压蒸馏,除去甲醇和未反应的丙烯酸类化合物,得到两亲型树枝状分子。

[0058] 实施例3

[0059] 本实施例两亲型树枝状分子的制备方法:

[0060] 两亲型树枝状分子的合成:氮气保护下,将溶解于甲醇中的258.35g 1.0代树枝状分子逐滴滴加到过量的纯化后的甲基丙烯酸-9-蒎甲酯中,其中,1.0代树枝状分子与甲基丙烯酸-9-蒎甲酯的摩尔比为1:4.4,30℃、磁力搅拌下反应24小时后,减压蒸馏,除去甲醇和未反应的丙烯酸类化合物,得到两亲型树枝状分子。

[0061] 实施例4

[0062] 本实施例两亲型树枝状分子的制备方法:

[0063] 两亲型树枝状分子的合成:氮气保护下,将溶解于甲醇中的258.35g 1.0代树枝状分子逐滴滴加到过量的纯化后的2-(2-乙氧基乙氧基)乙基丙烯酸酯、甲基丙烯酸-9-蒎甲酯混合物中(其中,2-(2-乙氧基乙氧基)乙基丙烯酸酯和甲基丙烯酸-9-蒎甲酯的摩尔比为7:3),其中,1.0代树枝状分子与2-(2-乙氧基乙氧基)乙基丙烯酸酯、甲基丙烯酸-9-蒎甲酯摩尔之和的摩尔比为1:4.4,30℃、磁力搅拌下反应24小时后,减压蒸馏,除去甲醇和未反应的丙烯酸类化合物,得到两亲型树枝状分子。

[0064] 实施例5

[0065] 本实施例两亲型树枝状分子的制备方法:两亲型树枝状分子的合成:氮气保护下,将溶解于甲醇中的258.35g 1.0代树枝状分子逐滴滴加到过量的纯化后的甲基丙烯酸苄酯、2-(2-乙氧基乙氧基)乙基丙烯酸酯、甲基丙烯酸3-磺酸丙酯钾盐混合物中(其中,甲基丙烯酸苄酯、2-(2-乙氧基乙氧基)乙基丙烯酸酯、甲基丙烯酸3-磺酸丙酯钾盐的摩尔比为2:4:4),其中,1.0代树枝状分子与甲基丙烯酸苄酯、2-(2-乙氧基乙氧基)乙基丙烯酸酯、甲基丙烯酸3-磺酸丙酯钾盐的摩尔之和的摩尔比为1:4.4,30℃、磁力搅拌下反应24小时后,减压蒸馏,除去甲醇和未反应的丙烯酸类化合物,得到两亲型树枝状分子。

[0066] 实施例6

[0067] 本实施例两亲型树枝状分子的制备方法:两亲型树枝状分子的合成:氮气保护下,将溶解于甲醇中的258.35g 1.0代树枝状分子逐滴滴加到过量的纯化后的甲基丙烯酸苄酯、2-(2-乙氧基乙氧基)乙基丙烯酸酯、甲基丙烯酸-9-蒎甲酯、甲基丙烯酸3-磺酸丙酯钾盐混合物中(甲基丙烯酸苄酯、2-(2-乙氧基乙氧基)乙基丙烯酸酯、甲基丙烯酸-9-蒎甲酯、甲基丙烯酸3-磺酸丙酯钾盐的摩尔比为1.5:4:0.5:4),其中,1.0代树枝状分子与甲基丙烯酸苄酯、2-(2-乙氧基乙氧基)乙基丙烯酸酯、甲基丙烯酸-9-蒎甲酯、甲基丙烯酸3-磺酸丙酯钾盐的摩尔之和的摩尔比为1:4.4,30℃、磁力搅拌下反应24小时后,减压蒸馏,除去甲醇和未反应的丙烯酸类化合物,得到两亲型树枝状分子。

[0068] 实施例7

[0069] 本实施例两亲型树枝状分子的制备方法:两亲型树枝状分子的合成:氮气保护下,将溶解于甲醇中的258.35g 1.0代树枝状分子逐滴滴加到过量的纯化后的甲基丙烯酸苄酯、2-(2-乙氧基乙氧基)乙基丙烯酸酯、2-苯基丙烯酸、甲基丙烯酸-9-蒎甲酯、甲基丙烯酸3-磺酸丙酯钾盐的混合物中(其中,甲基丙烯酸苄酯、2-(2-乙氧基乙氧基)乙基丙烯酸酯、2-苯基丙烯酸、甲基丙烯酸-9-蒎甲酯、甲基丙烯酸3-磺酸丙酯钾盐的摩尔比为1.5:3:1:0.5:4),其中,1.0代树枝状分子与甲基丙烯酸苄酯、2-(2-乙氧基乙氧基)乙基丙烯酸酯、2-苯基丙烯酸、甲基丙烯酸-9-蒎甲酯、甲基丙烯酸3-磺酸丙酯钾盐的摩尔之和的摩尔比为1:4.4,30℃、磁力搅拌下反应24小时后,减压蒸馏,除去甲醇和未反应的丙烯酸类化合物,得到两亲型树枝状分子。

[0070] 实施例8

[0071] 对于实施例1-7制备的两亲型树枝状分子,使用其一定浓度的溶液对沥青在一定条件进行乳化,并测定沥青乳液的粘度及稳定时间。具体测试过程如下:

[0072] 使用pH=13的氢氧化钠溶液配制质量浓度为2%的两亲型树枝状分子溶液。再将75℃的180g质量浓度为2%的两亲型树枝状分子溶液加入胶体磨中,在胶体磨运转的条件下,将130℃充分加热的220g可流动沥青(例如煤焦沥青或石油沥青)加入胶体磨,乳化40秒,将乳化沥青倒入500mL烧杯中,充分冷却后,使用Brookfield粘度计在常温下测定乳化沥青的粘度,然后封住烧杯口放置观察乳化沥青的稳定时间,稳定时间以乳化沥青析水或者产生沉淀为截止日期。

[0073] 实验结果见表1所示。

[0074] 表1实施例1-7制得的两亲型树枝状分子制备的乳化沥青的粘度及稳定时间

沥青/溶液质量比 5.5:4.5	煤焦沥青 1		石油沥青 2	
	粘度 (mPa·s)	稳定时间 (d)	粘度 (mPa·s)	稳定时间(d)
实施例 1	53	39	46	48
实施例 2	86	24	78	31
实施例 3	49	43	52	51
实施例 4	55	37	48	43
实施例 5	43	51	35	64
实施例 6	38	68	32	82
实施例 7	52	48	46	58

[0077] 以上,对本发明的实施方式进行了示例性的说明。但是,本发明的保护范围不拘囿于上述实施方式。凡在本发明的精神和原则之内,本领域技术人员所作出的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。