



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103703068 A

(43) 申请公布日 2014. 04. 02

(21) 申请号 201280029542. 0

C08L 101/00 (2006. 01)

(22) 申请日 2012. 03. 26

C08J 3/02 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C07C 69/04 (2006. 01)

61/497, 417 2011. 06. 15 US

C07D 201/00 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 12. 16

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/030553 2012. 03. 26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/173679 EN 2012. 12. 20

(71) 申请人 麦兰特公司

地址 美国马萨诸塞州

(72) 发明人 B·特克 M·曼格

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 李颖 林柏楠

(51) Int. Cl.

C08K 5/10 (2006. 01)

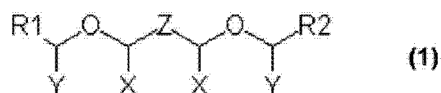
权利要求书4页 说明书19页

(54) 发明名称

环境友好的聚结剂

(57) 摘要

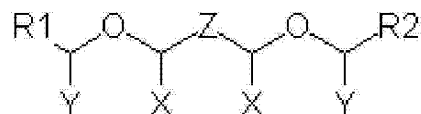
组合物可包含基料 ; 具有以下通式的聚结剂, 其中 Z 为 C₁-C₁₀, 其中 X 为 -H 且 Y 为 =O 或者 X 为 =O 且 Y 为 -H 或 -CH₃, 且其中 R1 和 R2 可独立地选择且包含 C₁-C₁₂或其衍生物 ; 和溶剂。该组合物可用于产品如漆、涂料、粘合剂、油墨、调色剂、密封剂、着色剂、釉料、地毯背衬和底漆中。



1. 组合物,其包含:

基料;

具有以下通式的生物基聚结剂:



其中 Z 为 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$,

其中 X 为 $-\text{H}$ 且 Y 为 $=\text{O}$ 或者 X 为 $=\text{O}$ 且 Y 为 $-\text{H}$ 或 $-\text{CH}_3$, 且

其中 R1 和 R2 可独立地选择且包含 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 或其衍生物;和
溶剂。

2. 根据权利要求 1 的组合物,其中聚结剂由生物基醇与生物基二酸之间的反应形成。

3. 根据权利要求 1 的组合物,其中聚结剂由生物基二醇与生物基羧酸之间的反应形成。

4. 根据权利要求 1 的组合物,其中 R1 和 R2 是不同的。

5. 根据权利要求 1 的组合物,其中 R1 和 R2 中的至少一个包含线性 R 基团,其中与通式的键在线性 R 基团的内部碳上。

6. 根据权利要求 5 的组合物,其中线性 R 基团包含 $\text{C}_4\text{-C}_{12}$ 。

7. 根据权利要求 5 的组合物,其中聚结剂为琥珀酸双(2-乙基己基)酯。

8. 根据权利要求 1 的组合物,其中 R1 和 R2 中的至少一个包含支化 R 基团。

9. 根据权利要求 8 的组合物,其中支化 R 基团总计为 $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ 。

10. 根据权利要求 1 的组合物,其中 R1 和 R2 中的至少一个包含杂原子。

11. 根据权利要求 1 的组合物,其中 R1 和 R2 中的至少一个包含环状结构。

12. 根据权利要求 11 的组合物,其中环状结构为芳族的。

13. 根据权利要求 1 的组合物,其中 R1 和 R2 中的至少一个包含反应性基团。

14. 根据权利要求 13 的组合物,其中反应性基团选自烯烃、羧酸、醇、环氧化物、氰酸酯、胺、硅烷、环氧硅烷、杂原子及其任何组合。

15. 根据权利要求 13 的组合物,其中反应性基团能够经历选自下组的反应:加成反应、缩合反应、开环反应、自由基反应及其任何组合。

16. 根据权利要求 1 的组合物,其中 Z 为选自下组的至少一种:线性、支化、包含至少一个不饱和 C-C 键、包含至少一个环状基团、包含至少一个芳族基团及其任何组合。

17. 根据权利要求 1 的组合物,其中聚结剂具有约 300 至约 750amu 的分子量。

18. 根据权利要求 1 的组合物,其进一步包含:至少一种额外聚结剂。

19. 根据权利要求 18 的组合物,其中额外聚结剂中的至少一种为选自下组的一种物质的衍生物:琥珀酸、己二酸、癸二酸、丙二酸、戊二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、马来酸、富马酸、戊烯二酸、愈伤酸、粘康酸、1,4-丁二醇和间苯二酚。

20. 根据权利要求 1 的组合物,其进一步包含选自下组的添加剂:颜料、颜料增量剂、着色剂、染色剂、染料、表面活性剂、悬浮添加剂、消泡剂、杀生物剂、杀真菌剂、颗粒、胶结组合物、花纹造型组合物、水溶混性溶剂、pH 调节剂、交联剂、增稠剂、粘度剂、填料、冻融添加剂、

消光添加剂、颜料研磨添加剂、遮光剂、稳定剂、膜防腐剂及其任何组合。

21. 根据权利要求 1 的组合物,其中基料为选自下组的树脂:醇酸树脂、丙烯酸系树脂、乙烯基-丙烯酸系树脂、乙酸乙烯酯/乙烯(VAE)树脂、聚氨酯、聚酯、三聚氰胺树脂、环氧树脂、苯乙烯树脂、苯乙烯-丙烯酸系共聚物、苯乙烯-链烯烃共聚物、其任何衍生物及其任何组合。

22. 根据权利要求 1 的组合物,其中基料为乳液聚合物。

23. 根据权利要求 1 的组合物,其中聚结剂以组合物的约 2 至约 30 重量 % 存在。

24. 根据权利要求 1 的组合物,其中基料以组合物的约 15 至约 60 重量 % 存在。

25. 根据权利要求 1 的组合物,其中溶剂选自水、石油馏出物、酯、二醇醚及其任何组合。

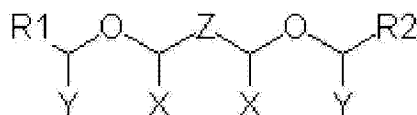
26. 根据权利要求 1 的组合物,其中组合物具有小于约 500g/L 的挥发性有机物含量。

27. 包含根据权利要求 1 的组合物,其中该产品选自漆、涂料、粘合剂、油墨、调色剂、密封剂、着色剂、釉料、地毯背衬和底漆。

28. 包括如下步骤的方法:

提供包含如下组分的组合物:

具有如下通式的聚结剂:



其中 Z 为 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$,

其中 X 为 $-\text{H}$ 且 Y 为 $=\text{O}$ 或者 X 为 $=\text{O}$ 且 Y 为 $-\text{H}$ 或 $-\text{CH}_3$, 和

其中 R1 和 R2 可独立地选择且包含 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 或其衍生物;和

基料;和

溶剂;和

将组合物施涂于表面上以形成涂层。

29. 根据权利要求 28 的方法,其中聚结剂为生物基的。

30. 根据权利要求 28 的方法,其中聚结剂由生物基醇与生物基二酸之间的反应形成。

31. 根据权利要求 28 的方法,其中聚结剂由生物基二醇与生物基羧酸之间的反应形成。

32. 根据权利要求 28 的方法,其中涂层通过选自下组的方法形成:聚结、干燥、固化、交联、聚合及其任何组合。

33. 根据权利要求 28 的方法,其中 R1 和 R2 是不同的。

34. 根据权利要求 28 的方法,其中 R1 和 R2 中的至少一个包含线性 R 基团,其中与通式的键在线性 R 基团的内部碳上。

35. 根据权利要求 34 的方法,其中线性 R 基团包含 $\text{C}_4\text{-C}_{12}$ 。

36. 根据权利要求 34 的方法,其中聚结剂为琥珀酸双(2-乙基己基)酯。

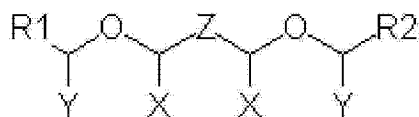
37. 根据权利要求 28 的方法,其中 R1 和 R2 中的至少一个包含支化 R 基团。

38. 根据权利要求 37 的方法,其中支化 R 基团总计为 $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ 。

39. 根据权利要求 28 的方法,其中 R1 和 R2 中的至少一个包含杂原子。

40. 根据权利要求 28 的方法,其中 R1 和 R2 中的至少一个包含环状结构。
41. 根据权利要求 40 的方法,其中环状结构为芳族的。
42. 根据权利要求 28 的方法,其中 R1 和 R2 中的至少一个包含反应性基团。
43. 根据权利要求 42 的方法,其中反应性基团选自烯烃、羧酸、醇、环氧化物、氰酸酯、胺、硅烷、环氧硅烷、杂原子及其任何组合。
44. 根据权利要求 42 的方法,其中反应性基团能够经历选自下组的反应:加成反应、缩合反应、开环反应、自由基反应及其任何组合。
45. 根据权利要求 28 的方法,其中 Z 为选自下组的至少一种:线性、支化、包含至少一个不饱和 C-C 键、包含至少一个环状基团、包含至少一个芳族基团及其任何组合。
46. 根据权利要求 28 的方法,其中聚结剂具有约 300 至约 750amu 的分子量。
47. 根据权利要求 28 的方法,其进一步包含至少一种额外聚结剂。
48. 根据权利要求 47 的方法,其中额外聚结剂中的至少一种为选自下组的一种物质的衍生物:琥珀酸、己二酸、癸二酸、丙二酸、戊二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、马来酸、富马酸、戊烯二酸、愈伤酸、粘康酸、1,4-丁二醇和间苯二酚。
49. 根据权利要求 28 的方法,其进一步包含选自下组的添加剂:颜料、颜料增量剂、着色剂、染色剂、染料、表面活性剂、悬浮添加剂、消泡剂、杀生物剂、杀真菌剂、颗粒、胶结组合物、花纹造型组合物、水溶性溶剂、pH 调节剂、交联剂、增稠剂、粘度剂、填料、冻融添加剂、消光添加剂、颜料研磨添加剂、遮光剂、稳定剂、膜防腐剂及其任何组合。
50. 根据权利要求 28 的方法,其中基料为选自下组的树脂:醇酸树脂、丙烯酸系树脂、乙烯基-丙烯酸系树脂、乙酸乙烯酯/乙烯树脂、聚氨酯、聚酯、三聚氰胺树脂、环氧树脂、苯乙烯树脂、苯乙烯-丙烯酸系共聚物、苯乙烯-链烯烃共聚物、其任何衍生物及其任何组合。
51. 根据权利要求 28 的方法,其中基料为乳液聚合物。
52. 根据权利要求 28 的方法,其中聚结剂以组合物的约 2 至约 30 重量 % 存在。
53. 根据权利要求 28 的方法,其中聚结剂以组合物的约 15 至约 60 重量 % 存在。
54. 根据权利要求 28 的方法,其中溶剂选自水、石油馏出物、酯、二醇醚及其任何组合。
55. 根据权利要求 28 的方法,其中组合物具有小于约 500g/L 的挥发性有机物含量。
56. 组合物,其包含选自下组的基料:丙烯酸系树脂、乙烯基丙烯酸系树脂、苯乙烯丙烯酸系树脂、乙烯基丙烯酸系树脂、苯乙烯/丁二烯树脂和苯乙烯系树脂;

具有以下通式的聚结剂:



其中 Z 为 C₁-C₁₀,

其中 X 为 -H 且 Y 为 =O 或者 X 为 =O 且 Y 为 -H 或 -CH₃, 和

其中 R1 和 R2 可独立地选择且包含 C₁-C₁₂ 或其衍生物;

溶剂;和

至少一种选自下组的添加剂:颜料、颜料增量剂、染色剂、着色剂、表面活性剂、流变改进剂、增稠剂、杀生物剂、冻融添加剂及其任何组合。

57. 根据权利要求 56 的组合物,其中聚结剂为生物基的。

58. 根据权利要求 56 的组合物,其中聚结剂由生物基醇与生物基二酸之间的反应形成。

59. 根据权利要求 56 的组合物,其中聚结剂由生物基二醇与生物基羧酸之间的反应形成。

60. 根据权利要求 56 的组合物,其进一步包含至少一种额外聚结剂。

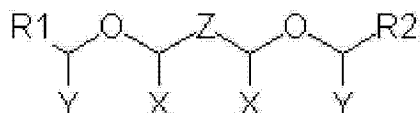
61. 根据权利要求 60 的组合物,其中额外聚结剂中的至少一种为选自下组的一种物质的衍生物:琥珀酸、己二酸、癸二酸、丙二酸、戊二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、马来酸、富马酸、戊烯二酸、愈伤酸、粘康酸、1,4-丁二醇和间苯二酚。

62. 包含根据权利要求 56 的组合物产品,其中该产品选自漆、涂料、粘合剂、油墨、调色剂、密封剂、着色剂、釉料、地毯背衬和底漆。

63. 包括如下步骤的方法:

提供包含如下组分的组合物:

具有以下通式的聚结剂:



其中 Z 为 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$,

其中 X 为 $-\text{H}$ 且 Y 为 $=\text{O}$ 或者 X 为 $=\text{O}$ 且 Y 为 $-\text{H}$ 或 $-\text{CH}_3$, 和

其中 R1 和 R2 可独立地选择且包含 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 或其衍生物;

选自下组的基料:丙烯酸系树脂、乙烯基丙烯酸系树脂、苯乙烯丙烯酸系树脂、乙烯基丙烯酸系树脂、苯乙烯/丁二烯树脂和苯乙烯系树脂;

溶剂;和

至少一种选自下组的添加剂:颜料、颜料增量剂、染色剂、着色剂、表面活性剂、流变改进剂、增稠剂、杀生物剂、冻融添加剂及其任何组合;和

将组合物施涂于表面上以形成涂层。

64. 根据权利要求 63 的方法,其中聚结剂为生物基的。

65. 根据权利要求 63 的方法,其中聚结剂由生物基醇与生物基二酸之间的反应形成。

66. 根据权利要求 63 的方法,其中聚结剂由生物基二醇与生物基羧酸之间的反应形成。

67. 根据权利要求 63 的方法,其进一步包含至少一种额外聚结剂。

68. 根据权利要求 67 的方法,其中额外聚结剂中的至少一种为选自下组的一种物质的衍生物:琥珀酸、己二酸、癸二酸、丙二酸、戊二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、马来酸、富马酸、戊烯二酸、愈伤酸、粘康酸、1,4-丁二醇和间苯二酚。

环境友好的聚结剂

[0001] 背景

[0002] 本发明涉及可用于多种应用中的漆、涂料、粘合剂等聚结剂，所述应用包括但不限于地毯背衬、工业涂料、建筑涂料、外部绝缘涂装系统、路标漆、屋顶涂料、航空漆 (craft paint)、纸涂料和纤维涂料。

[0003] 涂料组合物用于多种应用，通常用于表面的装饰或保护。涂料组合物包含保持在液体溶剂中的基料，通常是乳液聚合物（例如胶乳）。当施涂涂料组合物时，溶剂蒸发且基料硬化成机械刚性状态，同时粘合颜料、填料和其它添加剂。

[0004] 由于环境顾虑，尤其向降低漆、染色剂和其它涂料组合物中挥发性有机化合物 (VOC) 的量的方向变化。然而，涂料组合物的一些理想性能如耐久性、不透明度和干燥速度会因那些组合物中不存在 VOC 而受到负面影响。一些公司目前正在研究制备具有低 VOC 含量的涂料组合物的配制剂和方法以满足新发展的规则，同时保持最终产物中良好的物理性能。

[0005] 漆中 VOC 的主要来源为聚结剂。聚结剂充当溶剂以及聚合物颗粒的增塑剂并有助于将典型水基配制剂施涂于表面上并使其干燥以后由该配制剂中的分散的聚合物相形成连贯膜。理想的聚结剂容许多不同类型的聚合物基料体系快速且在宽的施涂温度范围内形成膜，满足关于 VOC 排放的规则标准，并容许涂膜在施涂以后立即发展出有用的物理性能。

[0006] 由于政府建立了规章，所述规章设定了可释放到大气中的 VOC 量的指南，需要可用于涂料组合物中使得理想的性能如稳定性、相容性和成膜能力在施涂的涂层中不受损害的低 VOC 聚结剂。另外，由可再生来源如谷粒和玉米制备的具有这些特征的聚结剂会是更有利的，因为社会减少石油消耗。

发明内容

[0007] 本发明涉及可用于多种应用中的漆、涂料、粘合剂等聚结剂，所述应用包括但不限于地毯背衬、工业涂料、建筑涂料、外部绝缘涂装系统、路标漆、屋顶涂料、航空漆、纸涂料和纤维涂料。

[0008] 在一些实施方案中，本发明提供了包含如下组分的组合物：基料；衍生自碳水化合物微生物发酵的具有通式 I (如下) 的聚结剂，其中 Z 可以为 C_1-C_{10} ，(i) X 为 -H 且 Y 为 =O 或者 (ii) X 为 =O 且 Y 为 -H 或 -CH₃，R1 和 R2 可独立地选择，且包含 C_1-C_{12} 或其衍生物；和溶剂。

[0009] 在其它一些实施方案中，本发明提供包含组合物的产品，所述组合物包含：基料；具有通式 I (如下) 的聚结剂，其中 Z 可以为 C_1-C_{10} ，(i) X 为 -H 且 Y 为 =O 或者 (ii) X 为 =O 且 Y 为 -H 或 -CH₃，R1 和 R2 可独立地选择且包含 C_1-C_{12} 或其衍生物；和溶剂；其中该产品选自漆、涂料、粘合剂、油墨、调色剂、密封剂、着色剂、釉料、地毯背衬和底漆。

[0010] 在又一些实施方案中，本发明提供包括如下步骤的方法：提供包含如下组分的组合物：具有通式 I (如下) 的聚结剂，其中 Z 可以为 C_1-C_{10} ，(i) X 为 -H 且 Y 为 =O 或者 (ii)

X 为 =O 且 Y 为 -H 或 -CH₃, R1 和 R2 可独立地选择且包含 C₁-C₁₂ 或其衍生物 ;和基料 ;和溶剂 ;和将组合物施涂于表面上以形成涂层。

[0011] 本发明的特征和优点是本领域技术人员经阅读以下优选实施方案的描述而容易看出的。

具体实施方式

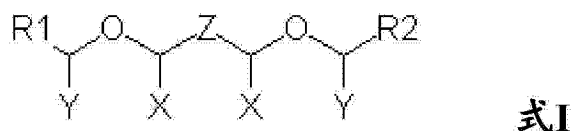
[0012] 本发明涉及用于漆、涂料、粘合剂等聚结剂,所述漆、涂料、粘合剂等可用于多种应用,包括但不限于地毯背衬、工业涂料、建筑涂料、外部绝缘涂装系统、路标漆、屋顶涂料和航空漆、纸涂料和纤维涂料。

[0013] 在许多优点中,本发明提供可由可再生来源如玉米、小麦、木薯粉、稻、高粱或木质纤维素制备的低 VOC 聚结剂。由可再生资源制备低 VOC 聚结剂在生产和实施步骤中协同地提供环境友好的涂料。另外,由含有低 VOC 聚结剂的涂料配制剂制备的最终涂层可显示更大的覆盖力;即不透明度;更干净、更白的膜;提高的硬度;提高的抗粘着性;降低的积垢;降低的最小成膜温度;降低的使用要求;降低的气味;和相对于传统涂料配制剂,更快地干燥成更硬的膜。

[0014] 在一些实施方案中,涂料配制剂可包含聚结剂、溶剂和基料,基本由或者由聚结剂、溶剂和基料组成。任选,可包含其它添加剂,例如颜料、颜料增量剂、着色剂、染色剂、染料、表面活性剂、悬浮添加剂、消泡剂、杀生物剂、杀真菌剂、颗粒、胶结组合物、花纹造型组合物、水溶混性溶剂、pH 调节剂、交联剂、增稠剂、粘度剂 (viscosifier)、填料、冻融添加剂、消光添加剂、颜料研磨添加剂 (pigment grind additive)、遮光剂、稳定剂、膜防腐剂及其任何组合。在一些实施方案中,涂料配制剂可包含多于一种聚结剂。

[0015] 在一些实施方案中,本发明聚结剂可具有如下一般化学结构:

[0016]



[0017] 其中 Z 可以为 C₁-C₁₀, 其中 (i) X 为 -H 且 Y 为 =O, 或者 (ii) X 为 =O 且 Y 为 -H 或 -CH₃, 且其中 R1 和 R2 可独立地选择且包含 C₁-C₁₂ 或其衍生物。本文中为了简便和清楚,“R”用于一般性地指 R1 和 R2 可以 (同时或单独地) 具有的化学结构。在一些实施方案中, R1 和 R2 可独立地选择, 因此可以为不同的。

[0018] 不愿受理论或机理束缚, 认为 Z、R1 和 R2 尤其可影响聚结剂的性能, 如挥发性、溶解度、凝固点和气味; 聚结剂与其它涂料配制剂组分之间的相互作用; 和最终涂层的性能如厚度、耐久性、挠性、韧性、不透明性或遮蔽效力、表面处理度、凝固点、抗粘着性、耐刮擦性、颜料亮度、气味和疏水性。

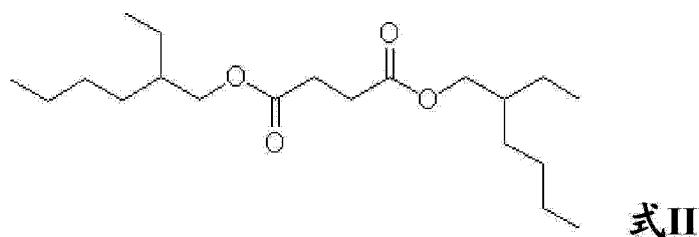
[0019] 在一些实施方案中, Z 可以为线性的。在一些实施方案中, Z 可以为支化的。在一些实施方案中, Z 可包含至少一个不饱和 C-C 键。在一些实施方案中, Z 可包含至少一个环状基团。在一些实施方案中, Z 可包含至少一个芳族基团。在一些实施方案中, Z 可以为前述的组合。作为非限制性实例, 本发明聚结剂可以为二元羧酸 (例如琥珀酸、己二酸、癸二酸、丙二酸、戊二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、马来酸、富

马酸、戊烯二酸、愈伤酸、粘康酸等)、二醇(例如 1,4-丁二醇、间苯二酚等)的二酯衍生物或其任何衍生物。

[0020] 在一些实施方案中,R 可以为线性碳链或其衍生物。在一些实施方案中,线性碳链可包含一个或多个碳-碳双键和/或碳-碳三键。作为非限制性实例,至少一个 R 基团可以为具有末端乙烯基的线性碳链。

[0021] 在一些实施方案中,R 可以为线性碳链或其衍生物,使得 R 基团在内部碳上与式 I 键合形成支化结构。在一些实施方案中,具有与式 I 的内部键的线性碳链 R 基团可包含 C_3-C_{12} , 包括之间的任何子集(例如 C_4-C_{12} 、 C_7-C_{10} 或 C_6-C_{10})。作为非限制性实例,当 X 为 =O, Y 为 -H, Z 为 C_2 , 且 R1 和 R2 为 3-庚基(在 C3 位上具有内部连接点的 C_7) 时,本发明聚结剂为以下式 II 所示琥珀酸双(2-乙基己基)酯。

[0022]



[0023] 在一些实施方案中,R 可以为支化的,包括但不限于异丁基、叔丁基、2-乙基己基等。在一些实施方案中,支化碳链可包含一个或多个碳-碳双键和/或碳-碳三键。在一些实施方案中,支化 R 可具有总计至少 C_3 、至少 C_4 、至少 C_5 、至少 C_6 或至少 C_7 。在一些实施方案中,支化 R 可具有总计 C_3-C_{12} , 包括之间的任何子集(例如 C_7-C_{10})。在一些实施方案中,具有至少一个支化 R 的根据式 I 的聚结剂可提供具有较低凝固点的涂料组合物,其可有利地使得在较低温度环境中储存和运输成为可能。

[0024] 在一些实施方案中,R 可包含环状碳结构或其衍生物。作为非限制性实例,R 可以为 $-(C_6H_{11})$ 、 $-CH_2(C_6H_{11})$ 或 $-CH_2CH_2(C_6H_{11})$ 。在一些实施方案中,R 可以为芳族衍生物,包括但不限于 $-(C_6H_5)$ 、 $-CH_2(C_6H_5)$ 和 $-CH_2CH_2(C_6H_5)$ 。

[0025] 在一些实施方案中,R 可具有至少一个杂原子。合适杂原子的实例包括但不限于氮、氧、磷、硫、氟、氯、溴、碘及其任何组合。在一些实施方案中,R 可具有在碳链内或者作为碳链的支链的至少一个杂原子。作为非限制性实例,R 可包含聚氧化乙烯链如 $-CH_2OCH_2OCH_2OCH_2OH$ 或聚氧化丙烯链作为 R 本身或作为线性碳链的支链。

[0026] 在一些实施方案中,R 可具有至少一个反应性基团。合适的反应性基团的实例包括但不限于烯烃、羧酸、醇、环氧化物、氰酸酯、胺、硅烷、环氧硅烷、杂原子及其任何组合。在一些实施方案中,R 可包含能够通过加成反应、缩合反应、开环反应、自由基反应及其任何组合而反应的反应性基团。一个非限制性实例可包括具有可经历与羧酸的缩合反应的末端胺的 R。另一非限制性实例可以为式 $-(CH_2)_3CH=CH_2$ 的 R, 其可通过自由基反应与含有烯烃的基料化合物反应。

[0027] 应当指出,在本发明范围内,具有一个或多个所述特征的 R 基团包括在本文(例如且具有与式 I 键合的末端或内部键的线性、支化、环状、芳族、包含不饱和键、包含杂原子、包含反应性基团或其组合)。作为非限制性实例,R 基团可包含芳环和杂原子。作为另一非限制性实例,R 基团可包含支化碳链和反应性基团。

[0028] 应当指出,当在一列数值的开头提供“约”时,“约”修饰这列数值的各个数字。应当指出,在范围的一些列举数值中,所列的一些下限可大于所列一些上限。本领域技术人员会认识到,所选择的子集要求选择超过所选择的下限的上限。

[0029] 在一些实施方案中,R1 和 R2 可独立地选择,使得所得聚结剂的分子量可在下限为约 150amu、200amu、300amu、325amu、350amu 或 400amu 至上限为约 750amu、700amu、650amu、600amu 或 500amu 的范围内,其中分子量可在任何下限至任何上限的范围内且包括上限与下限之间的任意子集。

[0030] 在一些实施方案中,R1 和 R2 可独立地选择,使得所得聚结剂可表征为低挥发性有机物含量“低 VOC”聚结剂。本文所用的“低 VOC”应当意指不大于约 250g/L(约 25%w/v),优选不大于约 150g/L(约 15%w/v),更优选不大于约 100g/L(约 10%w/v),最优选不大于约 50g/L(约 5%w/v),例如不大于约 30g/L(约 3%w/v) 或不大于约 20g/L(约 2%w/v) 的 VOC。本文所提及的 VOC 根据 U. S. Environmental Protection Agency (EPA) Method 24 定义。低 VOC 组合物还可包括“零 VOC”组合物,其可有利地具有不大于约 10g/L(约 1%w/v),优选不大于约 8g/L(约 0.8%w/v),更优选不大于约 5g/L(约 0.5%w/v),例如不大于约 2g/L(约 0.2%w/v) 的 VOC 含量。

[0031] 在一些实施方案中,R1 和 R2 可独立地选择,使得所得聚结剂具有在约 250℃、300℃或 350℃的下限至约 450℃、400℃或 350℃的上限范围内的沸点,其中沸点可在任何下限至任何上限的范围内且包括上限与下限之间的任何子集。

[0032] 在一些实施方案中,本发明聚结剂可通过二醇与羧酸的反应或通过二酸与醇的反应形成。在一些实施方案中,用于形成本发明聚结剂的二醇和 / 或羧酸或二酸和 / 或醇可以为生物衍生的。生物衍生的反应物可有利地提供不仅是低 VOC,而且是生物基的本发明聚结剂,低 VOC 和生物基一起可有利于提供满足更严格的环境认证要求的组合物(例如漆、涂料等,包括本文所述其它应用)。

[0033] 在一些实施方案中,其中 Z 为 C₂,X 为 -H 且 Y 为 =O 的式 I 聚结剂通常可由 1,4-丁二醇的前体形成。为获得该聚结剂,可使 1,4-丁二醇与羧酸借助酯化、与酰基氯或酸酐借助醇解,或者与链烯烃在金属羰基催化剂的存在下借助氢酯化(hydroesterification)而反应。1,4-丁二醇的前体可由任何来源,包括但不限于可再生原料如玉米、小麦、木薯粉、稻、高粱或木质纤维素(例如玉米杆、稻壳、麦秆、木浆等)及其任何组合得到。羧酸可由可再生原料得到。

[0034] 在一些实施方案中,其中 Z 为 C₂,X 为 =O 和 Y 为 -H 或 -CH₃ 的式 I 聚结剂通常可由琥珀酸的前体形成。为获得该聚结剂,可使琥珀酸与醇或二偶氮衍生物借助酯化,或者与烯烃在钨基催化剂的存在下反应。琥珀酸可由任何来源,包括但不限于可再生原料如玉米、小麦、木薯粉、稻、高粱或木质纤维素如玉米杆、稻壳、麦秆、木浆等及其任何组合得到。

[0035] 优选的制备琥珀酸的方法可以是使用碳水化合物的微生物发酵,所述碳水化合物衍生自谷粒或含淀粉块茎,或者衍生自脱木质素的木素纤维素农业废产品的水解产物,其后分离和提纯发酵产物。优选的碳水化合物来源可包括玉米、高粱、木薯粉、木薯或甘薯。优选的农业废产品可包括玉米杆、稻壳、麦秆和木浆。可将如此得到的琥珀酸使用用于制备丁二醇的熟知工业方法(包括 Davy-Kvaerner 方法或 Lurgi-Geminox 方法)使用催化加氢转化成 1,4-丁二醇。

[0036] 在一些实施方案中,聚结剂可以以可在约 1%、2%、5%、10% 或 15% 的下限至约 30%、25%、20% 或 10% 的上限范围内的量存在于涂料配制剂中,其中聚结剂的量可在任何下限至任何上限的范围内且包括上限与下限之间的任何子集。在一些实施方案中,聚结剂可以为一种或多种式 I 聚结剂衍生物和 / 或一种或多种额外聚结剂的混合物。

[0037] 在一些实施方案中,涂料配制剂可包含至少一种额外聚结剂。合适的额外聚结剂可以为任何已知的聚结剂,包括但不限于苯甲酸烷基酯、酯-醇、二醇醚型溶剂、长链脂族醇、芳族醇等及其任何组合。苯甲酸烷基酯的实例包括但不限于其中烷基可以为直链或支化、取代或未取代的且具有约 2 至约 30 个碳原子的苯甲酸烷基酯,例如苯甲酸癸基酯或异癸基酯、苯甲酸壬基酯或异壬基酯、苯甲酸辛基酯或异辛基酯、苯甲酸 2-乙基己基酯、苯甲酸十三烷基酯或异十三烷基酯、苯甲酸 3,7-二甲基辛基酯、苯甲酸 3,5,5-三甲基己基酯等及其任何组合。这类苯甲酸烷基酯的具体商业实例包括 **VELTA[®]** 262(苯甲酸异癸基酯,可由 Velsicol Chemical Corporation 得到)和 **VELTA[®]** 368(苯甲酸 2-乙基己基酯,可由 Velsicol Chemical Corporation 得到)。酯-醇的实例包括但不限于其中烷基可以为直链或支化、取代或未取代的且独立地具有约 2 至约 30 个碳原子的链烷酸的羟基烷基酯,例如 2,2,4-三甲基戊-1,3-二醇单异丁酸酯。这类酯-醇的具体商业实例包括 **TEXANOL[®]** (2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇异丁酸酯,可由 Eastman 得到)。二醇醚型溶剂的实例包括二甘醇一甲醚乙酸酯、二甘醇一丁醚乙酸酯、丁基卡必醇乙酸酯 (BCA) 等及其任何组合。这类二醇醚的具体商业实例包括丁基 **CELLOSOLVE[®]** (乙二醇一丁醚,可由 Dow Chemical 得到)。长链脂族醇的实例包括其中烷基为约 5 至约 20 个碳原子的那些,例如乙基己醇、辛醇、十二烷醇等。芳族醇的实例包括苄醇、苯酚等。

[0038] 在一些实施方案中,溶剂可以为适于施涂与所选择的聚结剂相容的涂料的任何溶剂。合适溶剂的实例包括但不限于水、醇、石油馏出物、酯、二醇醚及其任何组合。最优选溶剂可以为水。

[0039] 在一些实施方案中,基料可以为适用于与所选择的聚结剂相容的涂料中的任何基料。合适基料的实例包括但不限于树脂、乳液聚合物及其任何组合。

[0040] 用作基料的合适树脂包括但不限于聚酯树脂、醇酸树脂、丙烯酸系树脂、乙烯基-丙烯酸系树脂、乙酸乙烯酯 / 乙烯 (VAE) 树脂、聚氨酯、三聚氰胺树脂、环氧树脂、苯乙烯树脂、苯乙烯-丙烯酸系共聚物、苯乙烯-链烯烃共聚物、其任何衍生物及其任何组合。

[0041] 合适聚酯树脂的实例包括通过邻苯二甲酸酐、间苯二甲酸、对苯二甲酸、己二酸或任何其它芳族或脂族二元或三元羧酸与线性或支化脂族或芳族醇如乙二醇、二甘醇、三甘醇、双酚 A、其任何衍生物及其任何组合酯化而制备的聚合物。

[0042] 本文所述醇酸树脂指的是脂肪酸改性和油改性的聚酯。合适的醇酸树脂可包括但不限于用脂肪酸或油改性的上文所列那些的聚酯。另外,合适的醇酸树脂可包括但不限于丙烯酸改性的醇酸树脂、磺化醇酸树脂及其任何组合。

[0043] 合适的丙烯酸系树脂的实例可包括但不限于具有如下单体单元的树脂:具有 1-20 个碳原子的(甲基)丙烯酸烷基酯,例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸 2-乙

基己酯和(甲基)丙烯酸十三烷基酯;具有 4-20 个碳原子的(甲基)丙烯酸环烷基酯,例如(甲基)丙烯酸环己基酯、(甲基)丙烯酸甲基环己基酯、(甲基)丙烯酸环十二烷基酯和(甲基)丙烯酸叔丁基环己基酯;具有 3-20 个碳原子的(甲基)丙烯酸芳烷基酯,例如(甲基)丙烯酸烯丙酯和(甲基)丙烯酸苄酯;(甲基)丙烯酸的烷基环己基烷基酯,例如(甲基)丙烯酸 4-甲基环己基甲酯、(甲基)丙烯酸 4-乙基环己基甲酯、(甲基)丙烯酸 4-甲氧基环己基甲酯、(甲基)丙烯酸 4-乙酰氧基甲基环己基甲酯、(甲基)丙烯酸 3-甲基环己基甲酯、(甲基)丙烯酸 3-乙基环己基甲酯、(甲基)丙烯酸 3-乙酰氧基甲基环己基甲酯、(甲基)丙烯酸 3-羟基甲基环己基甲酯、(甲基)丙烯酸 4-甲基环己基乙酯、(甲基)丙烯酸 3-甲基环己基乙酯、(甲基)丙烯酸 4-甲基环己基丙酯、(甲基)丙烯酸 3-甲基环己基丙酯、(甲基)丙烯酸 4-甲基环己基丁酯和(甲基)丙烯酸 3-甲基环己基丁酯;含环氧基的乙烯类单体,例如(甲基)丙烯酸缩水甘油酯;含羟基的丙烯酸单体,例如(甲基)丙烯酸 2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羟基丙基酯、(甲基)丙烯酸 4-羟基丁基酯和(甲基)丙烯酰氧基聚氧化烯; α , β -烯键式不饱和羧酸或不饱和羧酸酐,例如丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、马来酸酐、衣康酸、衣康酸酐、巴豆酸、富马酸和柠康酸;含酸基团的(甲基)丙烯酸酯,例如(甲基)丙烯酰氧基乙基磷酸酯和(甲基)丙烯酰氧基乙基磺酸;不饱和羧酸和含酸基的(甲基)丙烯酸酯的盐(例如碱金属盐、铵盐、胺盐);不饱和羧酸酐(例如马来酸酐)与具有 1-20 个碳原子的线性或支化醇之间的半酯;含氨基甲酸酯键的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯化合物,例如含异氰酸酯基团化合物与(甲基)丙烯酸羟基烷基酯之间的反应产物;含(甲基)丙烯酰基的硅氧烷大分子单体,例如含(甲基)丙烯酰基的有机聚硅氧烷如 γ -(甲基)丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -(甲基)丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷和 γ -(甲基)丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷;碱性不饱和单体,例如(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙基氨基乙酯、二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酰胺和二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺;不饱和磺酸,例如(甲基)丙烯酸 2-磺基乙酯及其盐;己内酯改性的(甲基)丙烯酸;含氨基的(甲基)丙烯酸酯,例如(甲基)丙烯酸叔丁基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸叔丁基氨基丙酯、(甲基)丙烯酸吡丙啶基乙酯、(甲基)丙烯酸吡咯烷基乙酯和(甲基)丙烯酸哌啶基乙酯;(甲基)丙烯酰胺,例如(甲基)丙烯酰胺、N-单甲基(甲基)丙烯酰胺、N-单乙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、N-丁氧基(甲基)丙烯酰胺、N-二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酰胺、N-二乙基氨基乙基(甲基)丙烯酰胺、N-二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺和 N-二乙基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺;具有多于一个可聚合不饱和键的单体,例如聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯和氰尿酸三烯丙基酯;和含有哌啶基团的可聚合单体,例如 4-(甲基)丙烯酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-(甲基)丙烯酰基氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-(甲基)丙烯酰氧基-1,2,2,6,6-五甲基哌啶、4-(甲基)丙烯酰氧基-1-甲氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-氰基-4-(甲基)丙烯酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、1-(甲基)丙烯酰基-4-(甲基)丙烯酰基氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶和 4-巴豆酰基氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶。

[0044] 合适的聚氨酯树脂包括热塑性聚氨酯树脂和热固性聚氨酯树脂。另外,合适的聚氨酯树脂可具有含脂族异氰酸酯或芳族异氰酸酯等的聚酯、聚碳酸酯或聚醚骨架及其任何

组合。

[0045] 合适环氧树脂的实例包括但不限于双酚 A 型环氧树脂如 **EPON**[®] Resin828 (双酚 A/ 表氯醇衍生的树脂, 可由 Shell Chemical 得到)。

[0046] 用作本发明中的基料的合适乳液聚合物包括但不限于阳离子、阴离子、两性和非离子乳液聚合物。阴离子乳液聚合物的实例包括来自如下单体的聚合物: 一种或多种非离子烯键式不饱和单体, 例如 (甲基) 丙烯酸酯单体, 包括 (甲基) 丙烯酸 C₁-C₁₈ 烷基酯, 例如 (甲基) 丙烯酸甲酯、(甲基) 丙烯酸乙酯、(甲基) 丙烯酸丁酯、(甲基) 丙烯酸 2- 乙基己酯; (甲基) 丙烯酸羟基乙酯; 酸官能单体, 例如 (甲基) 丙烯酸、巴豆酸、衣康酸、富马酸和马来酸; 衣康酸单甲酯; 富马酸单甲酯; 富马酸单丁酯; 马来酸酐; 丙烯酰胺或取代的丙烯酰胺; 双丙酮丙烯酰胺; 甲基丙烯酸缩水甘油酯; 甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯 (AAEM); (甲基) 丙烯醛; (甲基) 丙烯酸异氰酸烷基酯基酯; 苯乙烯或取代的苯乙烯; 丁二烯; 乙烯; 乙酸乙烯酯或其它乙烯酯; 乙烯基单体, 例如乙烯基卤化物; 胺官能单体, 例如 (甲基) 丙烯酸 N, N' - 二甲基氨基酯; 和 (甲基) 丙烯腈。其它实例可包括但不限于由如下单体形成的聚合物: 丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯、(甲基) 丙烯酸乙基己酯、甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯、苯乙烯 - 丁二烯、(二) 酸单体、含胺基单体、其任何衍生物及其任何组合。乳液聚合物的商业实例可包括 **ORGAL**[®] (丙烯酸聚合物乳液, 可由 Organik Kimya 得到)。

[0047] 在一些实施方案中, 基料可以以可在约 15%、20%、25% 或 30% 的下限至约 60%、55%、50% 或 40% 的上限范围内的量存在于涂料配制剂中, 其中基料的量可在任何下限至任何上限范围内且包括上限与下限之间的任何子集。在一些实施方案中, 基料可以为一种或多种树脂和 / 或一种或多种乳液聚合物的混合物。

[0048] 在一些实施方案中, 涂料配制剂可包含额外添加剂。适于涂料配制剂的添加剂的实例包括但不限于: 颜料、着色剂和染色剂、表面活性剂、悬浮添加剂、消泡剂、杀生物剂、杀真菌剂、颗粒、胶结组合物、花纹造型组合物、水溶混性溶剂、pH 调节剂、交联剂、增稠剂、粘度剂、填料、冻融添加剂、消光添加剂、颜料研磨添加剂、遮光剂、稳定剂、膜防腐剂及其任何组合。应当理解本公开内容所用术语“颗粒”或“粒子”包括所有已知形状的材料, 包括基本球形材料、纤维材料、高 - 低纵横比材料、多边形材料 (例如立方材料) 及其混合物。

[0049] 合适颜料的实例可包括会与聚结剂相容的任何已知颜料。合适的颜料可以为已知用于漆、涂料、粘合剂、油墨、调色剂、密封剂、着色剂、釉料、地毯背衬和底漆中的那些。合适的颜料可以为有机或无机基颜料或其组合。颜料还可提供反射表面。合适无机颜料的实例包括但不限于锐钛矿和金红石形式的二氧化钛; 粘土 (硅酸铝); 研磨和沉淀形式的碳酸钙; 氧化铝; 硅石 (二氧化硅); 氧化镁; 滑石 (硅酸镁); 重晶石 (硫酸钡); 氧化锌; 亚硫酸锌; 氧化钠; 氧化钾; 等; 及其任何组合。二氧化钛通常用于提供具有遮盖力的漆。

[0050] 在一些实施方案中, 理想的是使用所述涂料配制剂的实施方案在表面上形成涂层。获益于该公开内容, 本领域技术人员应当理解可施涂涂层的多种方法, 包括但不限于喷雾、上漆、辊涂、刷涂、浸涂、成层、转印、印刷等及其任何组合。另外, 获益于该公开内容, 本领域技术人员应认识到可涂覆的多种材料和表面, 包括但不限于塑料、聚合物、复合材料、金属、金属合金、陶瓷、玻璃、天然材料、木、灰泥、混凝土、砖、石等及其任何组合。另外, 获益于该公开内容, 本领域技术人员理解, 对于所需的涂料施涂方法和待涂覆的表面, R1 和 R2

可独立地调整,以及总涂料配制剂可调整。

[0051] 在一些实施方案中,当施涂的涂料配制剂已经聚结、干燥、固化、交联、聚合或其任何组合时,可形成最终涂层。为了简便,术语“聚结”及其衍生词用于一般性地表示干燥、固化、交联、聚合或其任何组合的过程。如本文所用,“最终”用作描述性术语,表示已发生至少 95% 聚结且涂膜已获得最小程度的适于目的应用的物理性能后的时间点,所述物理性能例如但不限于呈现指触干的硬度,认识到长时间也不能实现涂层的极稳态物理性能。

[0052] 在一些实施方案中,R1 和 R2 可独立地调整和 / 或选择以实现所需聚结速率。作为非限制性实例,分子量小于约 300amu 的式 I 聚结剂比分子量大于 500amu 的式 I 聚结剂干燥得快。另一非限制性实例可包括其中 R 基团设计成具有低分子量且反应性基团如 $-(CH_2)_2CH=CH_2$ 的式 I 聚结剂,以容许聚结和聚合聚结机制。

[0053] 在一些实施方案中,R1 和 R2 可独立地调整以实现一组特定的最终涂层性能。可调整的最终涂层性能的非限制性实例包括但不限于:厚度;耐久性;挠性;韧性;不透明度或遮蔽效力;光泽度,例如无光泽、蛋壳光、半光泽或光泽;粘性;抗粘着性;颜料亮度;气味;隔热;隔音;和疏水性。

[0054] 在一些实施方案中,根据式 I 的实施方案的聚结剂可提供具有较大遮盖力、较高硬度、提高的抗粘着性、低气味、降低的积垢或其任何组合的涂层。

[0055] 尽管实施方案主要提及涂料配制剂,但实施方案可延伸至其它应用,包括但不限于漆如航空漆、路标漆、内用漆、屋顶漆、外用漆等;粘合剂;油墨;调色剂;嵌缝剂;密封剂;着色剂;釉料;地毯背衬;和底漆。在一些实施方案中,涂料配制剂可作为漆、涂料、粘合剂、油墨、调色剂、密封剂、着色剂、釉料、地毯背衬和底漆的一部分包括在其中。

[0056] 在一些实施方案中,根据式 I 的实施方案的聚结剂可以为借助喷雾方法施涂于外部结构上的漆的组分。

[0057] 在一些实施方案中,根据式 I 的实施方案的聚结剂可以为施涂于胶结表面上以提供防水涂层的密封剂的组分。

[0058] 在一些实施方案中,根据式 I 的实施方案的聚结剂可以为施涂于基材上以产生胶带或标签的压敏粘合配制剂的组分。

[0059] 在一些实施方案中,组合物通常可包含基料;溶剂;和根据式 I 的聚结剂,其中 Z 可以为 C_1-C_{10} , (i) X 为 $-H$ 且 Y 为 $=O$ 或者 (ii) X 为 $=O$ 且 Y 为 $-H$ 或 $-CH_3$, 且 R1 和 R2 可独立地选择且包含 C_1-C_{12} 或其衍生物。

[0060] 在一个实施方案中,组合物可进一步包含选自下组的添加剂:颜料、颜料增量剂、着色剂、染色剂、染料、表面活性剂、悬浮添加剂、消泡剂、杀生物剂、杀真菌剂、颗粒、胶结组合物、花纹造型组合物、水溶混性溶剂、pH 调节剂、交联剂、增稠剂、粘度剂、填料、冻融添加剂、消光添加剂、颜料研磨添加剂、遮光剂、稳定剂、膜防腐剂及其任何组合。

[0061] 在一个实施方案中,组合物可进一步包含至少一种额外聚结剂。

[0062] 在一个实施方案中,组合物可具有其中 R1 和 R2 不同的式 I 的聚结剂。

[0063] 在一个实施方案中,组合物可具有其中 R1 和 R2 相同的式 I 的聚结剂。

[0064] 在一个实施方案中,组合物可具有其中 R1 和 R2 中的至少一个包含杂原子的聚结剂。

[0065] 在一个实施方案中,组合物可具有其中 R1 和 R2 中的至少一个包含环状结构的聚

结剂。另外,环状结构可以为芳族的。

[0066] 在一个实施方案中,组合物可具有其中 R1 和 R2 中的至少一个包含反应性基团的聚结剂。另外,反应性基团可以为烯烃、羧酸、醇、环氧化物、氰酸酯、胺、硅烷、环氧硅烷、杂原子及其任何组合。另外,反应性基团可以为能够经历选自下组的反应的反应性基团:加成反应、缩合反应、开环反应、自由基反应及其任何组合。

[0067] 在一个实施方案中,组合物可具有分子量为约 300 至约 750amu 的聚结剂。

[0068] 在一个实施方案中,组合物可具有基料,所述基料为如下树脂:醇酸树脂、丙烯酸系树脂、乙烯基-丙烯酸系树脂、乙酸乙烯酯/乙烯(VAE)树脂、聚氨酯、聚酯、三聚氰胺树脂、环氧树脂、苯乙烯树脂、苯乙烯-丙烯酸系共聚物、苯乙烯-链烯烃共聚物、其任何衍生物及其任何组合。

[0069] 在一个实施方案中,组合物可具有作为乳液聚合物的基料。在一个实施方案中,组合物可具有以组合物的约 2 至约 30 重量%存在的聚结剂。在一个实施方案中,组合物可具有聚结剂,和以组合物的约 15 至约 60 重量%存在的基料。

[0070] 在一个实施方案中,组合物可具有选自下组的溶剂:水、石油馏出物、酯、二醇醚及其任何组合。

[0071] 在一个实施方案中,组合物可具有小于约 500g/L 的挥发性有机物含量。

[0072] 在一些实施方案中,产品可以为包含根据式 I 的组合物的漆、涂料、粘合剂、油墨、调色剂、密封剂、着色剂、釉料、地毯背衬或底漆,其中 Z 可以为 C_1-C_{10} , (i) X 为 -H 且 Y 为 =O 或者 (ii) X 为 =O 且 Y 为 -H 或 -CH₃, 且 R1 和 R2 可独立地选择且包含 C_1-C_{12} 或其衍生物。

[0073] 在一个实施方案中,涂层可通过选自下组的方法形成:聚结、干燥、固化、交联、聚合及其任何组合。

[0074] 在一个实施方案中,涂料可进一步包含选自下组的添加剂:颜料、颜料增量剂、着色剂、染色剂、染料、表面活性剂、悬浮添加剂、消泡剂、杀生物剂、杀真菌剂、颗粒、胶结组合物、花纹造型组合物、水溶混性溶剂、pH 调节剂、交联剂、增稠剂、粘度剂、填料、冻融添加剂、消光添加剂、颜料研磨添加剂、遮光剂、稳定剂、膜防腐剂及其任何组合。

[0075] 在一个实施方案中,涂料可具有其中 R1 和 R2 中的至少一个包含反应性基团的聚结剂。在一个实施方案中,组合物可具有为乳液聚合物的基料。

[0076] 在一些实施方案中,组合物通常可包含基料;溶剂;根据式 I 的聚结剂,其中 Z 可以为 C_1-C_{10} , (i) X 为 -H 且 Y 为 =O 或者 (ii) X 为 =O 且 Y 为 -H 或 -CH₃, 且 R1 和 R2 可独立地选择且包含 C_1-C_{12} 或其衍生物。在一些实施方案中,组合物可施涂于表面上以形成涂层。

[0077] 本文公开的本发明聚结剂的实施方案包括根据式 I 的那些,其中 Z 可以为 C_1-C_{10} (例如线性、支化、包含至少一个不饱和 C-C 键、包含至少一个环状基团、包含至少一个芳族基团及其任何组合), 其中 (i) X 为 -H 且 Y 为 =O 或者 (ii) X 为 =O 且 Y 为 -H 或 -CH₃, 且其中 R1 和 R2 可独立地选择且包含 C_1-C_{12} 或其衍生物 (例如具有与式 I 的末端或内部键的线性、支化、环状、芳族、包含不饱和键、包含杂原子、包含反应性基团或其组合)。另外,如本文进一步讨论,聚结剂 (或聚结剂的组合) 可用于本发明组合物中,所述组合物包含基料、溶剂、任选额外聚结剂、任选颜料、任选着色剂、任选染色剂、任选表面活性剂、任选悬浮添加剂、任选消泡剂、任选杀生物剂、任选杀真菌剂、任选颗粒、任选胶结组合物、任选花

纹造型组合物、任选水溶混性溶剂、任选 pH 调节剂、任选交联剂、任选增稠剂、任选粘度剂、任选填料、任选冻融添加剂、任选消光添加剂、任选颜料研磨添加剂、任选遮光剂、任选稳定剂、任选膜防腐剂及其任何组合,包括本文中关于组合物的前述各组分公开的任何实例。

[0078] 在一些实施方案中,组合物可包含基料(例如丙烯酸系树脂、乙烯基丙烯酸系树脂、苯乙烯丙烯酸系树脂、乙烯乙基丙烯酸系树脂、苯乙烯/丁二烯树脂和苯乙烯系树脂)、本发明聚结剂(例如根据如本文所公开的式 I 的任何实施方案)、溶剂(例如水)、任选额外聚结剂(例如根据如本文所公开的式 I 的任何实施方案和如本文所公开的额外聚结剂)、任选颜料(例如二氧化钛)、任选颜料增量剂(例如碳酸钙和其它矿物填料)、任选染色剂、任选着色剂、任选染料、任选表面活性剂、任选流变改进剂、任选增稠剂、任选杀生物剂和任选冻融添加剂。

[0079] 为促进对本发明的最好理解,给出以下优选实施方案的实施例。以下实施例不应被认为限制或限定发明范围。

[0080] 实施例

[0081] 聚结剂:式 I 的聚结剂琥珀酸二辛酯,其中 X 为 =O 且 Y 为 H,且 R1 和 R2 为 1-乙基戊基,通过琥珀酸与 2-乙基己醇在酸性催化剂的存在下酯化而制备。

[0082] 测量程序:各配制剂的粘度行为使用具有桨叶型心轴的 BYK-Gardner KU+1 粘度计测试。所有粘度测量在 25°C 的恒定温度下进行。粘度测量以 Krebs 单位 (KU) 表示。

[0083] 固体含量(重量%)根据 ASTM D2369 测定。

[0084] 干膜光泽度和反差比在以 3 密尔的湿膜厚度施涂于 BYK 不透明度图表上的刮涂膜上测量 3 次。光泽度测量使用 BYK-Gardner 微型 TRI 光泽度计以 25°、60° 和 85° 进行。反差比使用手持 Mercury Datacolor 比色计测定。

[0085] 流挂和刮涂流平在 BYK 不透明度图表上进行并在干燥 24 小时以后视觉分析。

[0086] 粘着试验根据 ASTM D4946 进行并以 0-10 的评分分级,其中 0 为完全失败,10 为完全合格。

[0087] 聚结剂的挥发性有机物含量 (VOC) 和 GC 停留时间使用 ASTM D6886 测定,除非另外指定,其中使用下式计算:

[0088] $VOC = (f_v - f_w) D_p$

[0089] 其中: f_v 为总挥发性内容物的重量分数 (1—固体内容物的重量分数)

[0090] f_w 为水含量的重量分数

[0091] D_p 为以 g/L 表示的漆密度

[0092] 耐刮擦性根据 ASTM D2486 测试。

[0093] 低温聚结 (LTC) 程序根据 ASTM D7306。根据 ASTM D7306 的评定体系,刮膜等级为 5 表示无裂纹,0 表示膜完全碎裂。

[0094] 实施例 1

[0095] 使用上述聚结剂琥珀酸二辛酯制备清澈的混凝土密封剂配制剂 (密封剂 1)。制备最终组成如表 1 所述的清澈的混凝土密封剂配制剂。另外,由该密封剂形成的涂层的性能提供于表 1 中。

[0096] 表 1

[0097]

	密封剂 1
原料(lbs)	
水	131.50
乙二醇	7.87
ORGAL [®] P086V(苯乙烯-丙烯酸系共聚物)	344.30
AGITAN [®] 731(硅氧烷消泡剂)	3.94
DEIONIC [®] LF 80MOD(润湿剂)	2.96
琥珀酸二辛酯	17.71
氨	2.96
boar-defense(防垢剂)	3.50
性能	
VOC(g/L)	95.74
60 度下的光泽度	80-90
粘度	34 sec
lb/gal	8.59

[0098] 实施例 2

[0099] 使用上述聚结剂琥珀酸二辛酯制备两种漆配制剂。制备最终组成如表 2 所述的漆配制剂。制备包括将水（第一列）、乙二醇、TAMOL[®] 731A、DEIONIC[®] LF80MOD、AMP[®] 75 和 DEE FO[®] 3010A 在具有 Eiger Mixer(1110SC 型)的不锈钢烧杯中合并。然后在 1000rpm 搅拌下加入 TAFIGEL PUR[®] 80。在搅拌约 1 分钟以后,将 MINEX[®] 10、MINEX[®] 4 和 ATTAGEL[®] 50 以 1400rpm 混合约 15 分钟以获得约 6 至约 7 的 Hegman 研磨细度评定。然后根据需要调整搅拌器的 rpm 以保持涡流并加入冲洗水。然后将搅拌器速度降至约 1000rpm 并经约 10 分钟时间以下列顺序加入其余成分（调稀材料）。

[0100] 由漆形成的涂层的性能提供于表 2 中。

[0101] 表 2

[0102]

	漆 1	漆 2
研磨材料(lbs)		
水	29	55
乙二醇	--	12
TAMOL [®] 731A(防垢剂, 可由 Rohm and Haas 得到)	8	9
DEIONIC [®] LF 80MOD(润湿剂, 可由 DeForest Enterprises 得到)	2	3.5
AMP [®] 75(多官能胺, 可由 Dow 得到)	--	1.5
DEE FO [®] 3010A(油基消泡剂, 可由 Munzing 得到)	0.5	1
TAFIGEL PUR [®] 80(增稠剂, 可由 Munzing 得到)	17	--
MINEX [®] 10(硅酸铝钠钾, 可由 Unimin Corporation 得到)	50	70
MINEX [®] 4(硅酸铝钠钾, 可由 Unimin Corporation 得到)	--	115
ATTAGEL [®] 50(增稠剂, 可由 BASF 得到)	3	--
冲洗材料(lbs)		
水	81	25.37
调稀材料(lbs)		
TiO ₂ 浆	280	250
水	80	75
TAFIGEL [®] PUR 80	12	20
ROPAQUE [™] ULTRA(不透明聚合物, 可由 Dow 得到)	60	40
ORGAL [™] P850RR(丙烯酸系树脂, 可由 SteraChemicals 得到)	410	415
琥珀酸二辛酯	10	10
DEE FO [®] 3010A	1.5	3
TAFIGEL PUR [®] 61(增稠剂, 可由 Munzing 得到)	10	--
TAFIGEL PUR [®] 41(增稠剂, 可由 Munzing 得到)	--	7
性能		
VOC(g/L)	4	40
粘度	107	100
ICI	1.21	1.175
pH	8.7	9.2
60 度下的光泽度	42.7	n.m.

[0103]

85 度下的平光光泽	n.m.	9.4
反差比/Y 反射率	97.98	97.24
环境适应型(Green)醇酸树脂附着(3 天干燥)	5B/5B	5B/5B
粘着(RT/120°F)(O.N.)	6/3	7/4
粘着(RT/120°F)(7 天)	6/3	10/8
耐刮擦性(循环)	503	649
冻融	不合格	+10ku/ +20ku
烘箱稳定性(在 120°F 下 10 天)	+4ku	+7ku

[0104] 实施例 3

[0105] 制备具有不含“聚结剂”的下表 3 中的 SG1 和 SG2 组成的母料半光泽漆配制剂。

[0106] 表 3

[0107]

SG1	
水	188
TAMOL [®] 731A	8
DEIONIC [®] LF 80MOD	2
DEE FO [®] 3010A	0.5
TAFIGEL PUR [®] 80	19.7
MINEX [®] 10	50
ATTAGEL [®] 50	3
TiO ₂ 浆	280
ROPAQUE [™] ULTRA	60
ORGAL [™] P850RR	410
DEE FO [®] 3010A	1.5
TAFIGEL PUR [®] 61	1.3
“聚结剂”	10
SG2	
水	135.6

[0108]

丙二醇	34.6
TiO ₂ 浆	325.5
KATHON™ LX 1.5%(杀微生物剂, 可由 Dow 得到)	1.8
RHOPLEX™ SG-30(丙烯酸系乳液, 可由 Dow 得到)	501.4
AEROSOL® OT-25(表面活性剂, 可由 Cytec Industries Inc.得到)	1.5
BYK-002(消泡剂, 可由 BYK Chemie 得到)	2.1
氨(28%)	1.0
ACRYSOL™ RM-2020NPR(增稠剂, 可由 Dow 得到)	12.2
ACRYSOL™ SCT-275(增稠剂, 可由 Dow 得到)	10.2
“聚结剂”	12.5

[0109] * 所有测量值以重量份表示

[0110] 然后将母料半光泽漆配制剂计量到小型罐中, 小型罐中分别加有实现表 3 中的浓度的量的以下五种聚结剂。

[0111] (CA1) 琥珀酸二辛酯

[0112] (CA2) 三甲基戊二醇单异丁酸酯(TEXANOL®)

[0113] (CA3) 2, 2, 4- 三甲基 -1, 3- 戊二醇二异丁酸酯

[0114] (CA4) OPTIFILM® 400 (非常低的 VOC 聚结剂, 可由 Eastman 得到)

[0115] (CA5) 二丙二醇 - 正丁基醚

[0116] 测量试样的几种物理和性能特征(测量方法如前所述)并示于下表 4 中。

[0117] 表 4

[0118]

性能	SG1-CA1	SG1-CA2	SG1-CA3	SG1-CA4	SG1-CA5
初始粘度(KU)	94.5	92.6	97.1	94.7	108.3
24 小时粘度(KU)	103.6	99.4	103.8	102.6	114.6
固体(重量%)	48.14±0.03	48.03±0.08	48.43±0.93	49.08±0.06	48.11±0.09
密度(g/L)	1252.99	1260.42	250.11	1250.59	1244.36
VOC*(g/L)	<4	<50	<50	<50	<50
流挂	5.0±0.0	4.7±0.6	2.0±0.0	2.7±0.6	7.7±0.6
流平	4.0±0.0	3.3±0.6	3.7±0.6	3.0±0.0	4.0±0.0

[0119]

反差比	94.35±1.50	93.97±0.57	94.52±0.42	93.86±1.17	95.23±0.19
G20°	2.27±0.06	2.13±0.06	2.17±0.06	2.40±0.00	3.33±0.06
G60°	16.60±0.17	15.67±0.21	15.77±0.25	17.47±0.21	23.53±0.49
G85°	61.87±0.74	65.07±3.91	62.73±1.57	63.90±0.70	67.83±1.81
抗粘着性	2.33±1.15	2.33±0.58	2.67±0.58	2.67±0.58	1.00±0.00
耐刮擦性评定	8	8	9	9	7.5
LTC 评定(10 密耳膜)	0	0	0	0	2
LTC 评定(5 密耳膜)	0	1	1	1	2
性能	SG2-CA1	SG2-CA2	SG2-CA3	SG2-CA4	SG2-CA5
初始粘度(KU)	97.8	96.4	100.3	98.3	86.6
24 小时粘度(KU)	106.6	103.2	106.8	104.7	100.9
固体(重量%)	48.44±0.08	47.63±0.07	48.01±0.10	48.71±0.02	47.79±0.08
密度(g/L)	1245.32	1244.96	1243.64	1242.69	1241.49
VOC*(g/L)	< 104	< 150	< 150	< 150	< 150
流挂	10.7±1.2	10.0±0.0	11.3±0.6	10.7±0.6	7.3±0.6
流平	4.0±0.0	4.0±0.0	4.0±0.0	4.0±0.0	3.8±0.3
反差比	96.24±0.41	96.25±0.37	96.43±0.21	96.98±0.20	96.40±0.68
G20°	44.43±1.05	39.83±0.40	39.80±0.44	45.53±0.40	37.43±1.24
G60°	74.43±5.79	75.33±0.25	75.07±0.21	78.03±0.32	73.27±1.19
G85°	97.93±0.32	97.83±0.21	97.57±0.51	98.23±0.12	96.23±0.40
抗粘着性	5.00±0.00	6.00±0.00	5.33±0.58	5.67±0.58	6.00±0.00
耐刮擦性评定	8	8	9	9	8
LTC 评定(10 密耳膜)	5	5	5	5	5
LTC 评定(5 密耳膜)	5	5	5	5	5

[0120] * 计算的 VOC

[0121] 制备新鲜的一组 5 个试样以测试具有不同染色配方的着色粘度。着色强度（未修正）根据 ASTM 方法 D4286 计算。红色、蓝色和黄色浓色母料由 Universal Color Corporation 得到。着色强度试样用 20g 白色漆和 2.5g 着色剂制备。将漆中的着色剂用 Thinky-ARE-100 混合机混合 2 分钟。由各个试样制备两个刮涂膜，其中各刮涂膜含有在左侧的试样漆膜和在右侧的标准漆膜。着色强度的计算（以 %TS_{uc} 表示）按照 ASTM D4286 的程序进行。

[0122] 表 5

[0123]

	无聚结剂	SG1-CA1	SG1-CA2	SG1-CA3	SG1-CA4	SG1-CA5
初始粘度(KU)	100.0	102.6	103.5	106.0	105.7	87.5
24 小时粘度(KU)	115.5	104.3	108.4	108.6	107.8	95.2
%TS _{UC} 红	99.4	80.2	99.8	87.9	85.5	101.1
%TS _{UC} 黄	101.3	115.2	99.9	88.9	96.9	97.7
%TS _{UC} 蓝	100	114.8	100.4	119.7	79.4	108.2
	无聚结剂	SG2-CA1	SG2-CA2	SG2-CA3	SG2-CA4	SG2-CA5
初始粘度(KU)	80.4	87.9	90.7	99.3	94.7	83.8
24 小时粘度(KU)	103.6	104.2	107.8	115.7	112.3	95.4
%TS _{UC} 红	103.5	103.3	99.8	104.3	100.8	97.1
%TS _{UC} 黄	100.2	83.5	99.4	80.1	74.3	90.1
%TS _{UC} 蓝	97.7	101.4	100	105.8	99.7	80.5

[0124] 这些实施例证明琥珀酸酯聚结剂溶剂与使用常规聚结溶剂制备的涂料表现的一样好,但不向配制剂的总 VOC 贡献 VOC。

[0125] 实施例 4

[0126] 母料研磨料根据下表 6 中的配制剂制备。然后将所需量的母料研磨料加入 10 个小型罐中。根据表 6 中的配方向罐中加入配制剂的其余部分,其中“胶乳组合物”为以下 4 种中的一种。

[0127] (L1) RHOPLEXTM SG-30 (全丙烯酸胶乳,可由 DOW Coating Materials 得到)

[0128] (L2) **STYROPHAN**[®] ND593 (苯乙烯-丁二烯胶乳,可由 BASF 得到)

[0129] (L3) **ACRONAL**[®] S504 (苯乙烯-丙烯酸胶乳,可由 BASF 得到)

[0130] (L4) **ACRONAL**[®] 296D (苯乙烯-丙烯酸胶乳,可由 BASF 得到)

[0131] 表 6

[0132]

	L1-D	L2-D	L3-D	L4-D
研磨材料(lbs)				
水	29	29	29	29
TAMOL [®] 731A	8	8	8	8
DEIONIC [®] LF 80MOD	2	2	2	2
DEE FO [®] 3010A	0.5	0.5	0.5	0.5
TAFIGEL PUR [®] 80	3.7	3.7	3.7	3.7
MINEX [®] 10	50	50	50	50
ATTAGEL [®] 50	3	3	3	3
冲洗材料(lbs)				
水	81	81	81	81
调稀材料(lbs)				
TiO ₂ 浆	280	280	280	280
水	80	80	80	80
TAFIGEL [®] PUR 80	2.6	2.6	2.6	2.6
ROPAQUE [™] ULTRA	60	60	60	60
“胶乳组合物”	410	410	410	410
琥珀酸二辛酯	10	10	10	10
DEE FO [®] 3010A	1.5	1.5	1.5	1.5
TAFIGEL PUR [®] 61	1.9	2.1	2.1	0.8
	L1-T	L2-T	L3-T	L4-T
研磨材料(lbs)				
水	29	29	29	29
TAMOL [®] 731A	8	8	8	8
DEIONIC [®] LF 80MOD	2	2	2	2
DEE FO [®] 3010A	0.5	0.5	0.5	0.5
TAFIGEL PUR [®] 80	3.7	3.7	3.7	3.7
MINEX [®] 10	50	50	50	50
ATTAGEL [®] 50	3	3	3	3

[0133]

冲洗材料(lbs)				
水	81	81	81	81
调稀材料(lbs)				
TiO ₂ 浆	280	280	280	280
水	80	80	80	80
TAFIGEL [®] PUR 80	2.6	2.6	2.6	2.6
ROPAQUE [™] ULTRA	60	60	60	60
“胶乳组合物”	410	410	410	410
TEXANOL [®]	10	10	10	10
DEE FO [®] 3010A	1.5	1.5	1.5	1.5
TAFIGEL PUR [®] 61	1.9	2.1	2.9	0.7

[0134] 表 7

[0135]

性能	L1-D	L2-D	L3-D	L4-D
初始粘度(KU)	102.3	91.3	92.3	80.1
24 小时粘度(KU)	103.8	95.3	94.3	108.8
固体(重量%)	50.213±0.001	50.109±0.02	50.208±0.004	50.745±0.001
密度(g/L)	1260.42	250.11	1250.59	1244.36
VOC*(g/L)	< 4	< 4	< 4	< 4
LTC 评定(10 密耳膜)	4	5	5	5
LTC 评定(5 密耳膜)	5	5	5	5
性能	L1-T	L2-T	L3-T	L4-T
初始粘度(KU)	96.1	90.3	93.1	84.3
24 小时粘度(KU)	98.2	92.8	95.2	105.8
固体(重量%)	50.172±0.002	49.983±0.000	50.446±0.004	50.643±0.003
密度(g/L)	1330.62	1302.59	1316.24	1303.30
VOC*(g/L)	< 50	< 50	< 50	< 50
LTC 评定(10 密耳膜)	3	5	5	5
LTC 评定(5 密耳膜)	4	5	5	5

[0136] * 计算的 VOC

[0137] 结果表明本发明聚结溶剂适用作多种乳液聚合物体系的聚结溶剂。

[0138] 实施例 5

[0139] 琥珀酸二辛酯的凝固点为约 -18.5°C 以下。由琥珀酸与正辛醇和正癸醇的 50/50 混合物之间的反应形成的二酯的凝固点具有约 6°C 的测量熔点。因此，支化材料可具有更宽的凝固点范围，其可有利地容许容许经更宽的温度范围处理、储存、运输和应用。

[0140] 因此，适当地调整本发明以获得所述目的和优点以及其中固有的那些优点。上述特定实施方案仅为说明性的，因为本发明可以以受益于本文教导的本领域技术人员获悉的不同但等效的方式改进和实践。此外，除以下权利要求书中所述外，不意欲限制本文所示结构或设计的细节。因此，显然上述特定说明性实施方案可改变、组合或改进并认为这类变化在本发明的范围和主旨内。尽管组合物和方法描述为“包含”、“含有”或“包括”各种组分或步骤，但组合物和方法还可“基本由”或“由”各个组分和步骤组成。上述所有数和范围可改变一些量。只要公开具有下限和上限的数值范围，则具体地公开了属于该范围内的任何数字和任何包括的范围。特别地，本文公开的每个值范围（“约 a 至约 b”或者等价地“约 a-b”的形式）应当理解为描述包括在更宽的值范围内的每个数字和范围。此外，除非专利权人另外明确且清楚地定义，权利要求书中的术语具有其明确的通常含义。此外，如权利要求书中所用，不定冠词“a”或“an”在本文中定义意指它引导的要素为一种或多于一种。如果在本说明书中和可通过引用并入本文中的一个或多个专利或其它文件中使用的措辞或术语在任何矛盾，则应采用与本说明书一致的定义。