(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101006107 B
(45)授权公告日 2011.05.18

(21)申请号 200580026965.7

(22)申请日 2005.08.12

(30)优先权数据
60/600,976 2004.08.12 US

(85)PCT申请进入国家阶段日
2007.02.09

(86)PCT申请的申请数据
PCT/US2005/028654 2005.08.12

(87)PCT申请的公布数据
WO2006/020818 EN 2006.02.23

(73)专利权人 晓温-威廉姆斯公司
地址 美国俄亥俄州

(72)发明人 R·F·汤姆科 W·T·亨德金
P·J·小麦克库林 J·R·R·西伊
C·S·格林斯基

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100
代理人 顾敏

(51)Int.Cl.
C08F 20/20(2006.01)
C07H 13/06(2006.01)

(56)对比文件
WO 98/51694 A,1998.11.19, 全文.
US 3356652 A,1967.12.05, 权利要求1-36以及说明书实施例.

审查员 刘瑶

权利要求书 2 页 说明书 12 页

(54)发明名称

碳水化合物基醇酸

(57)摘要

一种具有侧链脂肪酸残基和侧链(甲基)丙烯酸酯基团的酯化的碳水化合物。

CN 101006107 B

1. 一种酯化的碳水化合物，其具有侧链脂肪酸残基和侧链（甲基）丙烯酸酯基团，其中至少一些脂肪酸链是不饱和干性油或半干性油链，所述侧链脂肪酸残基包括亚油酸、亚麻酸或油酸的残基。

2. 如权利要求 1 所述的酯化的碳水化合物，其特征在于，所述侧链脂肪酸残基取代了基础碳水化合物中全部羟基当量的 3-97％。

3. 如权利要求 1 所述的酯化的碳水化合物，其特征在于，所述提供侧链脂肪酸残基的基团取代了基础碳水化合物中全部羟基当量的 3-97％。

4. 如权利要求 1 所述的酯化的碳水化合物，其特征在于，所述提供侧链（甲基）丙烯酸酯基团的基团取代了基础碳水化合物中全部羟基当量的 3-97％。

5. 如权利要求 1 所述的酯化的碳水化合物，其特征在于，所述碳水化合物是蔗糖。

6. 如权利要求 1 所述的酯化的碳水化合物，其特征在于，所述碳水化合物是链增长的碳水化合物，它是通过将碳水化合物与多异氰酸酯、二酯或多酯反应来增长链，提高分子量而得。

7. 一种可固化组合物，其包含：

(i) 一种具有侧链脂肪酸残基和侧链（甲基）丙烯酸酯官能度的酯化的碳水化合物，其中至少一些脂肪酸链是不饱和干性油或半干性油链，所述侧链脂肪酸残基包括亚油酸、亚麻酸或油酸的残基；

(ii) 至少一种用于引发固化的干燥剂或引发剂。

8. 一种可固化组合物，其包含：

(i) 一种具有侧链脂肪酸残基和侧链（甲基）丙烯酸酯官能度的酯化的碳水化合物，其中至少一些脂肪酸链是不饱和干性油或半干性油链，所述侧链脂肪酸残基包括亚油酸、亚麻酸或油酸的残基；和

(ii) 至少一种其它可辐射聚合的烯键式不饱和反应物。

9. 如权利要求 8 所述的可固化组合物，其特征在于，所述可辐射聚合的烯键式不饱和反应物包含至少一种烯键式不饱和单体。

10. 如权利要求 8 所述的可固化组合物，其特征在于，所述酯化的碳水化合物在可聚合组分中的含量为 5％至 90％。

11. 如权利要求 8 所述的可固化组合物，其特征在于，所述组合物还包含引发剂。

12. 一种可固化组合物，其包含：

(i) 一种具有侧链脂肪酸残基和侧链（甲基）丙烯酸酯官能度的酯化的碳水化合物醇酸，其中至少一些脂肪酸链是不饱和干性油或半干性油链，所述侧链脂肪酸残基包括亚油酸、亚麻酸或油酸的残基；

(ii) 至少一种其它成膜聚合物。

13. 如权利要求 12 所述的组合物，其特征在于，所述成膜聚合物选自下组：醇酸、聚酯、环氧化物、乙烯基树脂、酚醛塑料、脂肪酚醛塑料、丙烯酸树脂、聚氨酯、聚脲、聚烯烃、聚硅氧烷、硅烷、天然油和它们的混合物。

14. 如权利要求 13 所述的组合物，其特征在于，所述其它成膜聚合物是醇酸。

15. 如权利要求 14 所述的组合物，其特征在于，所述其它成膜聚合物是具有侧链脂肪酸残基、而基本上不含侧链（甲基）丙烯酸酯官能度的酯化的碳水化合物醇酸，其中至少一

些脂肪酸链是不饱和干性油或半干性油链。

16. 如权利要求 12 所述的组合物，其特征在于，所述（甲基）丙烯酸酯官能酯化的碳水化合物在所有成膜物质中的含量至少为 5 重量%。

17. 如权利要求 16 所述的组合物，其特征在于，所述（甲基）丙烯酸酯官能酯化的碳水化合物在所有成膜物质中的含量为 20-90 重量%。

18. 一种生产具有侧链（甲基）丙烯酸酯基团的酯化的碳水化合物的方法，所述方法包括使 (i)、(ii)、(iii) 反应：

(i) 碳水化合物或其活性衍生物，所述活性衍生物是指碳水化合物中至少一些羟基被酯基或酸基取代的衍生物；

(ii) 脂肪酸或其活性衍生物，所述活性衍生物是指酸的酯、酰氯或酸酐，所述脂肪酸包括亚油酸、亚麻酸或油酸；

(iii) 具有（甲基）丙烯酸部分和能与碳水化合物或其活性衍生物反应的部分的反应物；

其中，(ii) 和 (iii) 中的一个首先与碳水化合物或其活性衍生物反应，然后另一个再反应；或者 (ii) 和 (iii) 同时与碳水化合物或其活性衍生物反应。

19. 一种醇酸，其通过 (i)、(ii)、(iii) 反应得到：

(i) 羟基官能碳水化合物或其活性衍生物，所述活性衍生物是指碳水化合物中至少一些羟基被酯基或酸基取代的衍生物；

(ii) 脂肪酸或其活性衍生物，所述活性衍生物是指酸的酯、酰氯或酸酐，所述脂肪酸包括亚油酸、亚麻酸或油酸；

(iii) 具有至少一个（甲基）丙烯酸部分和至少一个能与羟基官能碳水化合物或其活性衍生物反应的部分的反应物。

20. 一种涂料，其包含：

(i) 一种具有侧链脂肪酸残基和侧链（甲基）丙烯酸酯基团的酯化的碳水化合物，其中至少一些脂肪酸链是不饱和干性油或半干性油链，所述侧链脂肪酸残基包括亚油酸、亚麻酸或油酸的残基；

(ii) 至少一种颜料。

21. 一种涂布基材的方法，该方法包括：

(i) 将一种涂料施涂到基材上，该涂料包含具有侧链脂肪酸残基和侧链（甲基）丙烯酸酯基团的酯化的碳水化合物，其中至少一些脂肪酸链是不饱和干性油或半干性油链，所述侧链脂肪酸残基包括亚油酸、亚麻酸或油酸的残基；

(ii) 通过暴露于空气和高能辐射使所述涂料固化。

碳水化合物基醇酸

[0001] 本申请要求 2004 年 8 月 12 日提交的美国临时专利申请 60/600976 的优先权。

[0002] 本发明涉及包含酯化的碳水化合物的醇酸组合物，该碳水化合物基醇酸同时具有侧链脂肪酸残基和侧链（甲基）丙烯酸酯基团。文中所用的术语“脂肪酸残基”指脂肪酸 R′ -COOH 或相应的脂肪酸衍生物的基团 R′ 。R′ 基团通常是通过酯键与主链相连的侧链。文中所用的术语“（甲基）丙烯酸酯”是指丙烯酸酯官能度或甲基丙烯酸酯官能度。醇酸可用于涂料、油墨、粘合剂、塑料和其它应用中。醇酸本身可作为单独的成膜剂使用，或者在本发明的其它实施方式中，与各种活性稀释剂、单体、低聚物或聚合物组合使用，并且通过任何可接受的方法进行固化，这些方法例如在室温或升高的温度下氧化固化、或者使用可见光、紫外光或电子束辐射或它们的组合进行高能量固化。在一个有用的应用中，文中所述的醇酸可以提供低粘度涂料，并且该涂料在施涂到各种基材（包括木质基材）上时具有极佳的固化和硬度性质。

[0003] 发明概述

[0004] 本发明涉及具有侧链（甲基）丙烯酸酯基团（(meth)acrylate group）的醇酸，所述醇酸包括酯化的碳水化合物，所述酯化的碳水化合物以基础 (underlying) 碳水化合物的总羟基当量为基准计，约 20％至 100％被酯化或发生其它反应。在一个实施方式中，平均约 3％至 97％的初始羟基当量通过与具有约 6 至 30 个、一般约 6 至 18 个碳原子的饱和或不饱和脂肪酸或其活性衍生物反应而消耗，其中平均约 3％至 97％的初始羟基当量通过与具有（甲基）丙烯酸酯部分以及具有能与剩余羟基或其活性衍生官能团发生酯化反应或其它反应的活性部分的反应物反应而消耗。

[0005] 文中所用的术语“碳水化合物”一般包括，但不限于，多羟基醛、多羟基酮、或能水解成它们的化合物。代表性的天然存在的碳水化合物包括糖、淀粉和纤维，诸如纤维素。对于本发明的一些应用，所述碳水化合物选自：单糖、低聚糖、和每分子具有约 2-15 个糖单元的多糖。文中所用的术语“碳水化合物”还包括糖类或其它碳水化合物通过羰基还原得到的物质（糖醇），通过一个或多个端基氧化为羧酸而得到的物质，或通过一个或多个羟基被氢原子、氨基、硫醇基或其它杂原子基团取代而得到的物质，以及这些化合物的活性衍生物。尽管糖醇在严格意义上不是碳水化合物，但是天然存在的糖醇与碳水化合物密切相关，以至于对于本发明来说，糖醇也可以使用并且包括在术语“碳水化合物”中。大部分广泛分散在自然界且适用于本发明的糖醇包括山梨糖醇、甘露醇和半乳糖醇。碳水化合物为本发明的醇酸提供了有效的骨架，并且具有其与石油基原料相反是可再生资源的优点。

[0006] 在一个实施方式中，本发明涉及涂料，该涂料包含本发明的醇酸，任选与其它空气干燥组合物组合，诸如常规醇酸，和 / 或任选与能与（甲基）丙烯酸酯官能醇酸发生共聚反应的烯键式不饱和化合物组合。如果需要的话，可通过多重固化机理使本发明的醇酸固化，这些机理例如，涉及氧化干燥和自由基或高能量固化的机理，或涉及氧化固化和化学交联的机理，或者单独通过这些固化方法中的任一方法来进行固化。

[0007] 在一个实施方式中，本发明涉及可固化组合物，其包含：

[0008] (i) 一种具有侧链（甲基）丙烯酸酯官能度的酯化的碳水化合物醇酸；

[0009] (ii) 任选地，至少一种其它可辐射聚合的烯键式不饱和反应物；和

[0010] (iii) 任选地，至少一种其它空气干燥聚合物；和

[0011] (iv) 任选地，至少一种对所述醇酸具有活性的化学交联剂；和

[0012] (v) 至少一种用于引发固化的催化剂或引发剂。

[0013] 可以将涂料施涂到任何基材上，然后通过任何合适的方法进行固化。

[0014] 发明详述

[0015] 本发明的醇酸同时具有侧链脂肪酸残基和侧链（甲基）丙烯酸酯基团。醇酸通常可通过碳水化合物或其活性衍生物与以下物质反应来制备：(i) 脂肪酸或其衍生物；以及 (ii) 具有至少一个（甲基）丙烯酸酯部分和至少一个对碳水化合物或其活性衍生物具有活性的部分的反应物。

[0016] 1. 碳水化合物类物质

[0017] 可用于本发明的醇酸的碳水化合物原料包括具有羟基的碳水化合物或其活性衍生物，诸如低级酰基酯或酸基。术语“其活性衍生物”指所述碳水化合物的一种衍生物，该衍生物中至少一些羟基被对羟基、酯基、环氧基或酸基为活性的其它基团取代。碳水化合物上的这类活性基团包括酯基（特别是低级酰基酯）和酸基。例如，碳水化合物中的一些羟基可以通过与如乙酸甲酯之类的酯发生醇解反应而转化为低级酰基酯，或者通过与如丁二酸酐之类的酸酐发生反应而转化为酸基团。可用的碳水化合物包括单糖，例如甘露糖、半乳糖、阿拉伯糖、木糖、核糖、芹菜糖、鼠李糖、阿洛酮糖、果糖、山梨糖、tagitose、核酮糖、木酮糖和 erythirulose。适用于本发明的低聚糖包括，例如，麦芽糖、曲二糖、黑曲霉二糖、纤维二糖、乳糖、蜜二糖、龙胆二糖、松二糖、芸香糖、海藻糖、蔗糖和棉子糖。适用于本发明的多糖包括，例如，直链淀粉、糖原、纤维素、甲壳质、菊粉、琼脂糖、zylans、甘露聚糖和半乳聚糖。如果需要的话，碳水化合物原料还可以通过例如与多异氰酸酯、二酯或多酯反应来增长链，提高分子量。出于成本、可行性和其它方面的考虑，通常使用的碳水化合物是蔗糖。

[0018] 2. 通过与脂肪酸及其衍生物反应来制备醇酸

[0019] 如文中所述，这些碳水化合物可与脂肪酸或脂肪酸衍生物反应，来生产具有碳水化合物主链的醇酸，其中初始碳水化合物羟基当量中的一些与与不饱和脂肪酸或脂肪酸衍生物发生酯化反应或其它反应。文中所用的术语“脂肪酸衍生物”指脂肪酸的活性衍生物，诸如酰氯、酸酐或其酯，包括脂肪酸油，诸如甘油三酯。脂肪酸或脂肪酸衍生物的脂肪酸链可以是支化的、线型的、饱和的、不饱和的、氢化的、未氢化的、或它们的混合物。在一个实施方式中，优选至少一些脂肪酸链是不饱和干性油或半干性油链。在一个实施方式中，可用的代表性脂肪酸包括含有亚油酸、亚麻酸和 / 或油酸的那些脂肪酸。代表性的酸包括大豆脂肪酸、妥尔油脂肪酸、椰子脂肪酸、红花脂肪酸、亚麻籽脂肪酸等。如果需要的话，可以将酸转化为其相应的活性衍生物，诸如酯、酰氯或酸酐。通常通过脂肪酸与合适的氯化物如亚硫酰氯反应来制备酰氯。可通过本领域众所周知的方法来制备脂肪酸酐，例如相应的酸与脱水剂如乙酸酐反应。合适的脂肪油包括向日葵油、菜籽油、脱水蓖麻油、椰子油、玉米油、棉籽油、鱼油、亚麻籽油、奥气油 (oiticica oil)、大豆油、桐油、妥尔油、蓖麻油、棕榈油、红花油、它们的混合物、等等。

[0020] 一般来说，可通过本领域已知的任何方法，使碳水化合物与脂肪酸、脂肪酸酐、脂肪酸酯或油反应，使基础碳水化合物羟基发生所需程度的反应，来生产醇酸。例如，美国

专利 5231199 描述了通过碳水化合物与脂肪酸低级烷基酯（通常是脂肪酸甲酯）在酯交换催化剂（例如，碱金属氢氧化物或碳酸盐）、优选在洗提剂（例如已烷或惰性气体）存在下反应，来合成碳水化合物基醇酸。U.S.3,963,699、U.S.4,517,360、U.S.4,518772、U.S.5,158,796 和 U.S.2,831,854 中描述了生产类似醇酸的其它方法，并且描述了某种碳水化合物的醇酸，该碳水化合物中大部分、优选至少约 80％的羟基通过如以下所述的反应机理被脂肪酸酯化：使用各种催化剂进行的碳水化合物与脂肪酸甲酯、脂肪酸乙酯或脂肪酸甘油酯的酯交换；碳水化合物与脂肪酰氯的酰化；或者脂肪酸本身的酰化。一般来说，生产碳水化合物基醇酸的反应在未经稀释的情况下 (neat) 或在合适的溶剂中进行，包括豁免溶剂 (exemptsolvents)，或者在稀释剂存在下进行。

[0021] 授予 Howle 等人的美国公开申请 2002/0143137A1 中描述了另一种可用的制备醇酸的方法，包括：多元醇如糖类与脂肪酸酯在碱性催化剂存在下反应，然后在酯交换（醇解）进行到所需程度后，即分离出任何剩余的过量脂肪酸酯。可通过调节过量脂肪酸酯的量、控制反应的时间和程度来控制酯化反应的所需程度，使得全部可用羟基中的一部分转化为酯。授予 Schaefer 等人的 U.S.2003/0229224A1 描述了另一种可用的制备其羟基在酯化反应后依然保留的脂肪酸醇酸的方法。在该方法中，将高度酯化的脂肪酸多元醇聚酯和酯化程度较低（或未酯化）的多元醇混合，得到平均酯化程度小于高度酯化原料的酯化程度的第一反应产物，然后与另一部分多元醇反应，进一步降低每分子碳水化合物的平均酯化水平。

[0022] 为了本发明的目的，脂肪酸或脂肪酸衍生物可以与碳水化合物以某种量反应，该量使得碳水化合物中平均 3％至 97％的羟基发生转化。市售脂肪酸改性的碳水化合物基醇酸包括由 Proctor and Gamble 生产的产Sefose®品。

[0023] 如果需要的话，可以增加碳水化合物基醇酸的链长，以提高其分子量。通过与对碳水化合物或碳水化合物基醇酸的侧链基团具有活性的二官能物质进行反应可以容易地实现链延长。链延长可以在碳水化合物与脂肪酸反应之前或反应之后、或者在引入（甲基）丙烯酸官能度的反应之前或之后进行。例如，如果碳水化合物或醇酸具有剩余的活性氢基团，例如羟基，则链延长可以任选地在合适的催化剂存在下通过与多异氰酸酯或二异氰酸酯反应来进行，合适的催化剂例如叔胺或金属化合物，诸如二月桂酸二丁基锡。代表性的二异氰酸酯包括异佛尔酮二异氰酸酯、1,4- 丁二异氰酸酯、1,6- 己二异氰酸酯、1,4- 萘二异氰酸酯和 2,4- 或 2,6- 甲苯二异氰酸酯。或者，还可以使用二官能或多官能酸、酯、或硅烷醇或硅烷，诸如Silres®SY231或 Dow Corning 3037 或 Z6018、或巯基丙基三甲氧基硅烷 (General Electricsilicone A-189)。如果碳水化合物具有侧链酯基如低级酰基酯，则通常可通过与二酯发生酯交换反应来实现链延长。增链剂应该仅以适合得到所需分子量的量加入。对于低粘度、高固体含量的应用，优选经过增链的碳水化合物醇酸的最终数均分子量通常小于约 5000。

[0024] 3. 具有（甲基）丙烯酸部分和对碳水化合物具有活性的部分的反应物

[0025] 具有至少一个（甲基）丙烯酸部分和至少一个能与碳水化合物或其活性衍生物反应的部分的反应物在本领域是众所周知的，一般是丙烯酸或甲基丙烯酸的衍生物。能与碳水化合物或其活性衍生物反应的部分包括具有羧基、羟基、异氰酸根、硅烷基或环氧基的部分。代表性的反应物包括：丙烯酸、甲基丙烯酸、一元醇的（甲基）丙烯酸酯和类似的（甲

基）丙烯酸衍生物，诸如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸 2- 乙基己酯、丙烯酸正丁酯和甲基丙烯酸月桂酯。也可以使用丙烯酸酐、甲基丙烯酸酐、基于丙烯酸或甲基丙烯酸的酸类的酰氯。可用的异氰酸酯官能单体包括（甲基）丙烯酸异氰酸乙酯和（甲基）丙烯酸异氰酸丙酯和 2，2’- 二甲基 -1，3- 异丙烯基苄基异氰酸酯（也称为二甲基间异丙烯基苄基异氰酸酯）。可用的环氧官能单体包括（甲基）丙烯酸缩水甘油酯。可用的羟基官能单体包括丙烯酸 2- 羟乙酯、甲基丙烯酸 2- 羟乙酯、丙烯酸 2- 羟丙酯、甲基丙烯酸 4- 羟丁酯、甲基丙烯酸 2- 羟丙酯、丙烯酸 3- 羟丁酯、丙烯酸 4- 羟戊酯、甲基丙烯酸 3- 羟丁酯、氯丙烯酸 2- 羟乙酯、甲基丙烯酸二甘醇酯、丙烯酸四甘醇酯、和具有 1-5 个己内酯单元的己内酯加合物，诸如Tone® M100(DOW Chemical 的羟基官能丙烯酸己内酯加合物的商品名，据信是 1 摩尔丙烯酸羟乙酯和 2 摩尔己内酯的反应产物）。

[0026] 可通过本领域众所周知的任何方法使（甲基）丙烯酸酯官能物质与碳水化合物或碳水化合物基醇酸反应。例如，羟基官能碳水化合物或碳水化合物基醇酸可与适当化学计量的甲基丙烯酰氯在通常升高到约 50℃的温度下、在如三乙胺之类的碱存在下反应。在反应完成后，可以过滤三乙胺盐，留下所需产物。在另一种方法中，可以将甲基丙烯酸酐与醇酸或碳水化合物在合适的催化剂存在下混合，在通常升高到约 200℃的温度下反应，直到实现所需的反应程度。甲基丙烯酸副产物可以在反应的过程中通过喷射空气除去，或者在真空下除去、或者随后通过任何常规方法（例如使用薄膜蒸发器或刮板式薄膜蒸发器）进行洗提。或者，剩余的甲基丙烯酸单体，任选与其它可共聚单体一起，聚合成甲基丙烯酸酯官能醇酸，产生丙烯酸改性的醇酸，通过单体和甲基丙烯酸酯官能醇酸在合适的引发剂存在下聚合来进行。

[0027] 因为脂肪酸或甲基丙烯酸酯物质与碳水化合物反应的次序不重要，各反应都可以先进行，或者同时进行，例如，脂肪酸甲酯和（甲基）丙烯酸的低级烷基酯的合适混合物与羟基官能碳水化合物在醇解反应条件下进行反应。另一种可用于制备本发明的（甲基）丙烯酸酯官能醇酸的方法是使羟基官能碳水化合物或碳水化合物基醇酸直接与环氧官能（甲基）丙烯酸酯如甲基丙烯酸缩水甘油酯在酸催化剂或碱催化剂存在下反应。在另一个代表性方法中，可通过羟基与丁二酸酐反应使碳水化合物或碳水化合物基醇酸转化为酸官能化合物，得到酸官能度，酸官能物质随后可与甲基丙烯酸缩水甘油酯反应。

[0028] 另一种方法是留在醇酸或碳水化合物上的羟基与（甲基）丙烯酸低级烷基酯的酯交换（醇解）反应。这些酯交换反应可以在无溶剂或在合适的溶剂中进行，合适的溶剂例如二甲基甲酰胺或吡啶。在酯交换催化剂存在下，将反应混合物加热到最高约 180℃、一般约为 120℃至 150℃的温度。反应一般在回流和 / 或真空下进行，以除去低分子量副产物，可能包括皂 (soap) 或其它乳化剂或增容剂。

[0029] 在另一种方法中，过量二异氰酸酯可以与醇酸或碳水化合物的羟基反应，异氰酸酯官能产物可与羟基或胺官能的（甲基）丙烯酸酯物质反应。另一种示例性方法是制备碳水化合物的低级酰基酯，并使该低级酰基酯与脂肪酸的低级烷基酯和甲基丙烯酸酯进行酯交换反应。实际用来制备同时具有侧链脂肪酸残基和侧链（甲基）丙烯酸酯官能度的最终醇酸产品的方法对本发明来说不是至关重要的。也可以使用各种脂肪酸衍生物和各种（甲基）丙烯酸酯原料的混合物。对于某些应用，宜使（甲基）丙烯酸物质与醇酸或碳水化合物在如吩噻嗪之类的抑制剂或如 BHT（通常称为丁基化的羟基甲苯）或Irganox® 1076（十八

烷基 -3-5- 二叔丁基 -4- 羟基氢化肉桂酸酯）之类的酚类抑制剂存在下进行反应，以最大程度地减少（甲基）丙烯酸基团的过早聚合。也可以在制备（甲基）丙烯酸官能醇酸后加入抑制剂，以提高储存寿命。为了本发明的目的，（甲基）丙烯酸酯官能物质一般可以与碳水化合物以使碳水化合物中初始羟基的 3％至 97％发生转化的量进行反应。向醇酸中引入侧链（甲基）丙烯酸酯基团，可以使最终的醇酸具有额外的固化机理、低粘度和提高的固化和硬度性质。对于某些低 VOC 应用，该方法通常可用于产生某种本发明的醇酸，使用 BrookfieldLVT#3 心轴以 30rpm 在 25℃测得该醇酸的粘度在 99％ NVM 时小于 10000 厘泊，通常小于 5000 厘泊。这些醇酸的粘度非常低，使得它们特别适合用作涂料和其它应用中的活性稀释剂和 / 或成膜聚合物。

[0030] 4.（甲基）丙烯酸醇酸和其它物质的组合

[0031] 本发明的醇酸由于它们的粘度较低、并且同时具有对固化和其它性能性质有用的脂肪酸和（甲基）丙烯酸酯，可以用于许多方面。醇酸可以单独使用，或者与其它物质组合使用，以得到各种所需的性质。对于许多应用，在组成可聚合成膜组分的所有物质中，本发明的醇酸的含量通常至少为 5 重量％，一般为 5-100 重量％。在一个实施方式中，在组合的可聚合成膜组分中，本发明的醇酸的含量约为 20％至 90％，在另一个实施方式中，为 30％至 70％。

[0032] 其余物质可以是其它聚合物，诸如其它醇酸（包括不具有侧链（甲基）丙烯酸官能度的碳水化合物的醇酸）、聚酯、环氧化物、乙烯基树脂、酚醛塑料 (phenolics)、脂肪酚醛塑料、丙烯酸树脂、聚硅氧烷、聚氨酯、聚脲、聚烯烃、活性稀释剂、天然油和它们的混合物。当本发明的醇酸单独使用或与其它成膜聚合物组合使用时，本发明的醇酸也可以与交联剂组合使用，这些交联剂例如是多异氰酸酯、蜜胺、脲或其它交联剂。本发明的醇酸可使用多种固化机理中的一种或多种，包括化学交联、氧化固化、光引发固化和高能量固化。

[0033] 对于空气干燥固化，醇酸通常含有干燥剂，以加快空气干燥。典型的干燥剂在本领域是众所周知的，包括钴、锆、钙、锌、铅、铁、铈、钕、铝和锰的各种盐。通常可用的是钴干燥剂，通常使用的是干燥剂的组合。通常用辛酸盐或环烷酸盐作为干燥剂，并且其加入量以空气干燥物质的重量为基准计为 0.003-0.75％。涂料可以在环境温度下空气干燥，或者在升高到 300° F 或高于 300° F 的温度下强制干燥。

[0034] 如果需要的话，可以向涂料体系中加入溶剂，但是由于本发明的醇酸分子量和粘度较低，所以与现有技术的许多醇酸相比，对溶剂的要求大大降低。如果需要的话，合适的溶剂包括石油溶剂油 (mineral spirits)、酮、芳香烃、酯如乙酸叔丁酯和 Oxsol 100（可从 Kowa America 购得）。

[0035] 由于醇酸中引入了（甲基）丙烯酸酯官能度，所以它们可以较容易地与其它可聚合的不饱和物质结合，这些可聚合不饱和物质例如烯键式不饱和单体、低聚物或聚合物，并且可通过暴露于自由基、可见光、高能量如紫外光或电子束或通过其它方法固化。当使用在这种组合中时，醇酸在所有可聚合物质中的含量通常约为 5-100 重量％。

[0036] 代表性的单体包括丙烯酸 4- 羟戊酯、甲基丙烯酸二甘醇酯、丙烯酸四甘醇酯、对乙烯基苯甲醇等；丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、惕各酸或其它不饱和酸的酯，诸如：丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸乙基己酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸 3,3,5- 三甲基己酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯

酸丙酯、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸叔丁酯、γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(Siliquest® A-174)惕各酸乙酯、巴豆酸甲酯、巴豆酸乙酯;乙烯基化合物,诸如乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、异丁酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯和乙烯基甲苯;苯乙烯基物质,5诸如苯乙烯和α-甲基苯乙烯;烯丙基化合物,诸如烯丙基缩水甘油醚、乙酸烯丙酯和苯甲酸烯丙酯;和其它可共聚不饱和单体,诸如乙酸异丙烯酯、异丁酸异丙烯酯、马来酸二甲酯和其它马来酸酯,和多不饱和单体,诸如二(甲基)丙烯酸酯、三(甲基)丙烯酸酯和多(甲基)丙烯酸酯,诸如,二丙烯酸乙二醇酯、二丙烯酸1,3-丙二醇酯、二丙烯酸1,4-丁二醇酯、二丙烯酸1,4-环己烷酯、二丙烯酸1,6-己二醇酯、二丙烯酸新戊二醇酯、二丙烯酸1,5-戊二醇酯、二丙烯酸1,8-辛二醇酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三丙烯酸季戊四醇酯、四丙烯酸季戊四醇酯和五丙烯酸二季戊四醇酯等。也可以使用低聚物和不饱和聚合物,诸如不饱和聚酯,和多官能聚(甲基)丙烯酸酯,诸如氨基甲酸酯聚(甲基)丙烯酸酯。文中所用的术语"成膜聚合物"指可通过固化或蒸发任何载体或溶剂形成膜的聚合物质。

[0037] 如果需要使用高能固化,可通过例如可见光、紫外光或电子束或可见光使可固化组合物聚合,对于该固化操作通常使用合适的引发剂。聚合反应特别优选通过暴露于紫外光来进行。合适的引发剂包括:酰基膦氧化物,诸如2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基膦氧化物、苯甲酰基二乙氧基膦氧化物和2,4,6-三甲基苯甲酰基二萘基膦氧化物、苯基二(2,4,6-三甲基苯甲酰基)膦氧化物,可作为IRGACURE®819商购;米蚩酮;苯偶酰;2-氯噻吨酮;2,4-二乙基噻吨酮;2,4-二异丙基噻吨酮;2-苄基-2-(二甲基氨基)-1-(4-(4-吗啉基)苯基)-1-丁酮,可作为IRGACURE®369商购;樟脑醌(camphoroquinone),和它们的混合物。其它引发剂包括:偶姻及其衍生物,诸如苯偶姻、苯偶姻甲醚、苯偶姻乙醚、苯偶姻异丙醚(可作为VICURE-30从Stauffer Chemicals商购)、苯偶姻异丁醚(可作为TRIGONAL-14从Noury商购)和甲基苯偶姻;二酮,诸如联乙酰;芳族二酮,诸如蒽醌;苯基酮,诸如苯乙酮、2,2,2-三溴-1-苯基乙酮、2,2-二乙氧基苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮(可作为IRGACURE®651从Ciba Geigy商购)、2,2,2-三溴-1-(2-硝基苯基)乙酮、二苯甲酮、和4,4-二(二甲基氨基)二苯甲酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙-1-酮(可作为DAROCUR®1173从Ciba Geigy商购)、羟基环己基苯基酮(可作为IRGACURE®184从Ciba Geigy商购)、2-甲基-1-(4-(甲硫基)苯基)-2-吗啉代-丙酮-1(可作为IRGACURE®907从Ciba Geigy商购)、2,2-二氯-1-(4-苯氧基苯基)乙酮(可作为SANDORAY-1000从Sandoz商购)、氯化的二苯甲酮芳基酮(可作为FI-4从Eastman Kodak商购)和α-异丁基-α-苯基二苯甲酮(可作为VICURE-10从Stauffer Chemicals商购)。可见光引发剂包括苯偶酰、苯偶姻、苯偶姻甲醚、DL-樟脑醌(CQ)、苯偶酰二酮和酰基膦氧化物。

[0038] 也可以使用如氢过氧化物、酰基过氧化物、酮类过氧化物、二烷基过氧化物、过氧化酯和过氧化缩酮之类的过氧化物引发剂,选择性的例子包括氢过氧化枯烯、过氧化甲乙酮、过氧化乙缩醛丙酮、过苯甲酸叔丁酯、过氧化二枯基、过氧化苯甲酰、过氧化环己醇或过氧化甲基异丁基酮、和它们的组合。也可以使用偶氮化合物,诸如偶氮二异丁腈或2-叔丁基偶氮-2-氰基丁烷。可以通过热、辐射或氧化/还原来活化过氧化物引发剂。

[0039] 可固化涂料组合物中引发剂的总含量通常约为组合物总量的0.05-10重量%,优选约为0.2-7重量%。如果需要的话,通过充分暴露于辐射,得到所需程度的固化,来完成

对本发明涂料的高能固化。通过使涂料暴露于合适的辐射源来完成固化，这些辐射源例如可见光、汞灯、氙灯、氩灯、金属卤化物灯、电子束或其它能产生辐射的设备。如果需要，也可以在只有光引发剂存在的情况下在空气中固化涂料。

[0040] 也可以将本发明的醇酸配制成包含对涂料的固化性质不会造成不利影响的添加剂。可以使用适当量的颜料、溶剂、触变胶、流动控制添加剂、稀释剂、光稳定剂如Tinuvin® 5060、阻燃剂（fire startdants）、防烟剂、脱色添加剂和其它物质。

[0041] 本发明的可固化组合物包含（甲基）丙烯酸酯官能醇酸，该组分可以单独使用，或者与其它不饱和物质、其它成膜聚合物、交联剂和（如果需要）合适的干燥剂、引发剂和催化剂组合使用。通常通过刷涂、浸涂、辊涂、流涂、真空涂布、喷涂或其它本领域内常规采用的方法将可固化组合物施涂到金属、塑料、木材、玻璃、砖石、多孔石、合成纤维等任何基材上。通常将可固化组合物施涂到基材上，使干膜厚度至少约为0.1密耳，通常施涂到干膜厚度为0.1-10密耳。通常可使用本发明的（甲基）丙烯酸酯官能醇酸来制备VOC小于150克／升时的粘度小于150Krebs Units的有色涂料。代表性的颜料包括滑石、二氧化硅、重晶石、二氧化钛、氧化锌、碳黑、酞菁蓝和合成聚合物颜料。涂料还通常包含一种或多种有机溶剂。

[0042] 选择以下实施例来说明有利的具体实施方式和实施，以更完整地理解本发明。除非另有指示，“份数”指重量份数，“百分数”指重量百分数。

[0043] 实施例1

[0044] 按照以下所述制备甲基丙烯酸酯化的醇酸的代表性例子：

[0045] 向配置有机械搅拌器、热电偶、空气进口的反应容器中加入3000份羟值为60的蔗糖大豆脂肪酸酯（平均约6-8个蔗糖羟基通过与脂肪酸的低级烷基酯反应而被酯化），加热到170℃。加入1份N,N-二甲基苄胺、520份甲基丙烯酸酐和0.12份丁基化的羟基甲苯(BHT)，将混合物搅拌，并维持在170℃。使空气鼓泡通过反应混合物，有助于除去甲基丙烯酸副产物，该副产物进入配置有氢氧化钠溶液贮液器的冷凝器。将空气连续吹过该反应混合物，继续蒸馏约2小时。所得树脂的酸值为4-7，在LVT#3心轴转速为30rpm和25℃的条件下的布氏粘度小于2600cps，NVM（非挥发性物质）大于99.5％。也可以采用其它除去副产物的方法，例如薄膜蒸发器、刮板式薄膜蒸发器或减压蒸馏。

[0046] 实施例2

[0047] 通过与丁二酸酐、接着与甲基丙烯酸缩水甘油酯反应而对蔗糖酯进行甲基丙烯酸酯化

[0048] 向反应容器中加入1000份实施例1的羟基官能蔗糖大豆酯原料、85.5份丁二酸酐和55份甲基丙基酮。将混合物在氮气下加热到120℃，加入0.1份N,N-二甲基苄胺，将反应在120℃维持2小时。在30分钟内，加入121.7份甲基丙烯酸缩水甘油酯和0.1份BHT的混合物。将反应在此温度再维持1小时，然后添加用于真空蒸馏的蒸馏头／冷凝器组件，将压力降低到400毫巴，保持1小时，然后继续保持减压的状态，直到蒸馏完成。树脂的NVM为98.5％，在室温、#3心轴转速为30rpm的条件下的布氏粘度为3824cps。

[0049] 实施例3

[0050] 用IPDI使蔗糖大豆酯增链，用甲基丙烯酸酐进行甲基丙烯酸酯化。

[0051] 向反应容器中加入1200份实施例1的羟基官能蔗糖大豆酯原料、0.1份二月桂酸

二丁基锡和 71.4 份异佛尔酮二异氰酸酯。将反应混合物在氮气保护下加热到 170℃。停止通入氮气，加入 0.1 份 N,N- 二甲基苄胺、104.2 份甲基丙烯酸酐和 0.04 份 BHT，将反应混合物再加热到 170℃，使用空气管路进行空气鼓泡 10 分钟。然后剧烈鼓吹空气，以使甲基丙烯酸副产物蒸馏到氢氧化钠阱中。蒸馏持续 1 小时。所得树脂的酸值为 4.05，在 LVT#3 心轴转速为 30rpm 和 25℃的条件下的布氏粘度为 5360cps，NVM 大于 99.5%。

[0052] 实施例 4

[0053] 通过与异佛尔酮二异氰酸酯、接着与甲基丙烯酸羟乙酯反应而对蔗糖酯进行甲基丙烯酸酯化。

[0054] 向配置有机械搅拌器、热电偶、加料漏斗和氮气进口的两升四颈烧瓶中加入 800 份实施例 1 的蔗糖大豆酯原料、100 份石油溶剂油 (mineral spirits) 和催化量的二月桂酸二丁基锡。将该混合物在氮气下加热到 40℃，在 30 分钟内滴加 185 份异佛尔酮二异氰酸酯，将该混合物在 40℃再加热 2 小时。用向树脂中鼓入空气的管子替换氮气进口，在 30 分钟内通过加料漏斗加入 108 份甲基丙烯酸羟乙酯和 0.1 份 BHT(2,6- 二叔丁基 -4- 甲基苯酚）的混合物。将该混合物在 40℃再加热 120 分钟，然后加热到 60℃，并保持 180 分钟。甲基丙烯酸酯官能醇酸产物的特征为 :NVM 为 83%，在室温、#3 心轴转速为 12rpm 的条件下的布氏粘度为 4140 厘泊。

[0055] 实施例 5

[0056] 蔗糖醇酸与甲基丙烯酸缩水甘油酯的反应。

[0057] 向配置有机械搅拌器和热电偶的四颈反应烧瓶中加入 1000 份实施例 1 的蔗糖醇酸原料，并加热到 120℃。加入 0.1 份的 N,N- 二甲基苄胺，然后在 45 分钟内滴加 142 份甲基丙烯酸缩水甘油酯和 0.1 份丁基化的羟基甲苯 (2,6- 二叔丁基 -4- 甲基苯酚）的混合物。在 120℃继续加热 6 小时。所得甲基丙烯酸酯官能醇酸树脂在 LVT#3 心轴转速为 30rpm 和 25℃的条件下的布氏粘度为 1236cps，NVM 为 99.2%。

[0058] 实施例 6

[0059] 甲基丙烯酸酯化的蔗糖红花酯的制备

[0060] 向配置有机械搅拌器、热电偶和空气进口的反应容器中加入 1425 份羟值为 60 的蔗糖红花酯（平均约 6-8 个蔗糖羟基通过与脂肪酸的低级烷基酯反应而被酯化），加热到 170℃。向混合物中加入 1 份 N，N- 二甲基苄胺和 247.2 份甲基丙烯酸酐，并将温度维持在 170℃。将空气进口浸入到树脂中，使空气鼓泡通过反应混合物约 10 分钟，然后剧烈喷射空气，将甲基丙烯酸蒸馏约 2 小时。所得甲基丙烯酸酯化的蔗糖红花醇酸的酸值为 8.16，在室温、LVT#3 心轴转速为 30rpm 条件下的布氏粘度为 1500cps，NVM 大于 99.5%。

[0061] 实施例 7

[0062] 使用蔗糖大豆酯的油漆配方。

[0063] 通过使用高速混合器混合以下物质来制备代表性的油漆样品 :

[0064]	物质	份数
[0065]	实施例 1 的甲基丙烯酸酯化的蔗糖大豆酯	200.00
[0066]	石油溶剂油	55.00
[0067]	Bentone SD-1 亲有机性粘土	7.50
[0068]	卵磷脂	12.30

[0069] R-706 二氧化钛 205.00

[0070] 碳酸钙 426.99

[0071] Dumacyl-100 处理过的二氧化硅，来自 Hi-Mar Specialties 20.00

[0072] 聚氯乙烯聚合物颗粒[1] 42.30

[0073] 实施例 1 的甲基丙烯酸酯化的蔗糖大豆酯 146.00

[0074] 蔗糖大豆酯[2] 59.20

[0075] 石油溶剂油 50.00

[0076] 12％的辛酸钴催化剂 1.48

[0077] 10％的羧酸钙 7.91

[0078] Neo-Cem 250[3] 9.88

[0079] Dri-Rx HF[4] 0.79

[0080] 甲基乙基酮肟 3.95

[0081] [1]Geon 217PVC 颗粒，来自 Poly One

[0082] [2] 未甲基丙烯酸酯化的蔗糖大豆酯，每个蔗糖分子平均具有约 7.7 个酯基

[0083] [3]62％的 2- 乙基己酸钕，来自 OMG

[0084] [4] 联吡啶络合剂，来自 OMG

[0085] 该涂料的 VOC 小于 150 克 / 升，KU 粘度为 97，具有极佳的干燥性质。

[0086] 实施例 8

[0087] 按照以下所述，使用高速混合器混合以下物质来制备涂料：

[0088] 物质 份数

[0089] 实施例 2 的甲基丙烯酸缩水甘油酯大豆蔗糖酯 200.00

[0090] 芳烃石脑油 (Aromatic Naphtha)100 20.00

[0091] Bentone SD-1 2.88

[0092] 卵磷脂，大豆 7.70

[0093] 10％的羧酸钙 4.00

[0094] R-706 氧化钛 180.00

[0095] 微化滑石薄片 15.00

[0096] 碳酸钙 210.00

[0097] Halox CW 291 硼硅酸钙颜料 15.00

[0098] 实施例 2 的甲基丙烯酸缩水甘油酯大豆蔗糖酯 341.50

[0099] 芳烃石脑油 100 37.94

[0100] 12％的辛酸钴催化剂 1.43

[0101] 10％的羧酸钙 13.10

[0102] Neo-Cem 250 14.25

[0103] Dri-Rx HF 0.86

[0104] 甲基乙基酮肟 4.00

[0105] 该涂料的 VOC 只有 97 克 / 升，KU 粘度为 127，具有极付佳的干燥性质。

[0106] 实施例 9

[0107] 按照以下所述，通过使用高速分散器进行混合来制备以下涂料：

[0108]	物质	份数
[0109]	实施例 1 的甲基丙烯酸酯化的大豆蔗糖酯	200.00
[0110]	石油溶剂油	10.00
[0111]	Bentone SD-1	3.00
[0112]	卵磷脂,大豆	10.00
[0113]	10％的羧酸钙	4.00
[0114]	R-706 二氧化钛	280.00
[0115]	碳酸钙,Duramite	25.0
[0116]	碳酸钙,Atomite	80.00
[0117]	实施例 1 的甲基丙烯酸酯化的大豆蔗糖酯	280.00
[0118]	Versadil 1100[1]	10.00
[0119]	Arylzene 7173[2]	150.00
[0120]	石油溶剂油	23.76
[0121]	12％的辛酸钴催化剂	2.00
[0122]	10％的羧酸钙	8.00
[0123]	Neo-Cem 250	15.00
[0124]	Dri-RX HF	1.20
[0125]	甲基乙基酮肟	3.00

[0126] [1] 不饱和烃活性稀释剂,来自 Neville Chemical

[0127] [2] 羟基官能芳族醇酸,来自 Georgia Pacific

[0128] 该油漆组合物的 VOC 为 97 克 / 升,粘度为 105KU。该油漆表现出极佳的干燥性质。

[0129] 实施例 10

[0130] 按照以下所述,通过使用高速分散器进行混合来制备涂料 :

[0131]	物质	份数
[0132]	实施例 5 的甲基丙烯酸缩水甘油酯大豆蔗糖酯	226.00
[0133]	芳烃石脑油 100	26.00
[0134]	Bentone SD-1	7.00
[0135]	卵磷脂,大豆	11.00
[0136]	R-706 二氧化钛	205.00
[0137]	Minex 4 二氧化硅	217.54
[0138]	Dumacil-100 二氧化硅	5.00
[0139]	实施例 5 的甲基丙烯酸缩水甘油酯大豆蔗糖酯	340.00
[0140]	芳烃石脑油 100	36.00
[0141]	BYK 306 流动剂	3.00
[0142]	12％的辛酸钴催化剂	2.12
[0143]	10％的羧酸钙	11.32
[0144]	Neo-Cem 250	14.15
[0145]	Dri-RX HF	1.13
[0146]	甲基乙基酮肟	5.66

[0147] 该涂料的 VOC 小于 100 克 / 升，KU 粘度为 86，该涂料具有极佳的干燥性质。

[0148] 实施例 11

[0149] 通过混合以下物质来制备能够进行双重固化的透明涂料：

[0150] 物质	份数
[0151] 二丙烯酸 1,6- 己二醇酯	13.90
[0152] 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	3.50
[0153] 二丙烯酸三丙二醇酯	30.00
[0154] 实施例 4 的甲基丙烯酸酯化的碳水化合物醇酸	25.00
[0155] 引发剂 [1]	3.85
[0156] 胺协同剂 [2]	1.93
[0157] 12％的辛酸钴催化剂	0.06
[0158] 10％的羧酸钙	0.60
[0159] Neo Cern 250	0.66

[0160] [1]Irgacure ® 500，来自 Ciba，是二苯甲酮 /1- 羟基环己基苯基酮的 50/50 混合物

[0161] [2]Ebercrvl ® P115 胺仂、同剂，来自 UCB Chemicals Corp。

[0162] 该涂料可通过暴露于如紫外光之类的高能量和氧化固化来进行固化。

[0163] 实施例 12-15

[0164] 通过按照下表所列的重量份数混合各物质来制备对比例 12-15：

[0165]

原料	12	13	14	15
实施例 6 的甲基丙烯酸酯化的蔗糖红花醇酸	605.00	605.00	0.00	0.00
蔗糖红花醇酸 [1]	0.00	0.00	605.00	605.00
石油溶剂油	6.17	6.17	0.00	0.00
芳烃石脑油 100	54.29	54.29	60.46	60.46
Bentone SD-p2	3.00	3.00	3.00	3.00
大豆卵磷脂	14.00	14.00	14.00	14.00
10％的羧酸钙	3.00	3.00	3.00	3.00
二氧化钛	180.00	180.00	180.00	180.00
硅酸铝	140.00	140.00	140.00	140.00

12％的辛酸钴催化剂	1.50	1.50	1.50	1.50
10％的羧酸钙	30.00	30.00	30.00	30.00
甲基乙基酮肟	4.00	4.00	4.00	4.00
10％的光引发剂溶液[2]	0.00	60.50	0.00	60.50

[0166] [1] 蔗糖红花醇酸，8 个羟基中平均有约 7.7 个被脂肪酸酯化。

[0167] [2]Irgacure 819（二（2,4,6- 三甲基苯甲酰基）苯基膦氧化物），来自 Ciba SpecialtyChemicals，溶解在来自 Kowa America 的 Oxsol100（对氯三氟甲苯）中。

[0168] 将实施例 12-15 的涂料施涂到合适的基材上，并在太阳光下固化 5 小时，然后暴露于室内照明下。实施例 12-15 分别在 14、12、72-96 和 72-96 个小时内实现“干燥硬化”。

[0169] 虽然通过若干具体实施方式对本发明进行了描述，但是可以进行其它变化和修改，而不背离所附权利要求中所述的本发明的精神和范围。文中所引用的所有申请、专利和公开的全部内容通过参考结合于此。