



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105669458 B

(45)授权公告日 2019.03.26

(21)申请号 201610015314.8

(22)申请日 2012.04.06

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 105669458 A

(43)申请公布日 2016.06.15

(30)优先权数据  
61/473,243 2011.04.08 US  
61/503,647 2011.07.01 US

(62)分案原申请数据  
201210110004.6 2012.04.06

(73)专利权人 陶氏环球技术有限公司  
地址 美国密歇根州  
专利权人 罗门哈斯公司

(72)发明人 L·A·亚当森 S·E·伊特纳  
M·C·贝克 T·R·特浦  
F·A·多内特 R·J·沃彻维茨  
D·M·法萨诺

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

代理人 朱黎明

(51)Int.Cl.  
C07C 69/78(2006.01)  
C07C 69/716(2006.01)  
C09D 163/00(2006.01)  
C09D 133/00(2006.01)  
C09D 7/63(2018.01)

(56)对比文件  
US 4489188 A,1984.12.18,  
CN 1244885 A,2000.02.16,  
US 4489188 A,1984.12.18,  
CN 1244885 A,2000.02.16,  
CN 1916047 A,2007.02.21,  
审查员 王加松

权利要求书1页 说明书25页

(54)发明名称

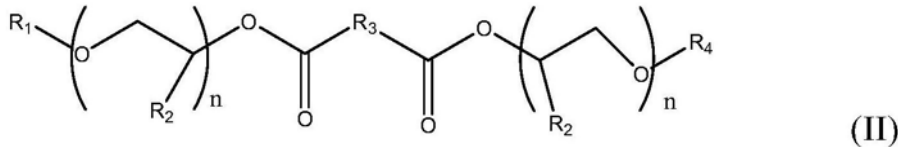
用作聚结剂的低VOC/零VOC二醇醚-酯

(57)摘要

本发明提供用作聚结剂的低VOC/零VOC二醇醚-酯,具体地说,本发明提供用作水性聚合物分散体的聚结剂的低VOC/零VOC二醇醚-酯。本发明提供一些醚-酯化合物和一些醚-酯聚结剂。本发明还提供一种水性涂料组合物,其包含水性聚合物分散体和0.1-40重量%(以所述水性聚合物分散体固体的重量为基准计)的二醇醚-酯聚结剂,以及由该水性涂料组合物形成涂层的方法。

1. 一种选自下组的二醇醚-酯：三甘醇正戊基醚苯甲酸酯；三甘醇正己基醚苯甲酸酯；二缩三丙二醇正丁基醚苯甲酸酯；二缩三丙二醇正戊基醚苯甲酸酯；双丙甘醇2-乙基己基醚苯甲酸酯；双丙甘醇苯基醚苯甲酸酯；二甘醇苯基醚乙酰丙酸酯；三甘醇正丁基醚乙酰丙酸酯；双丙甘醇苯基醚乙酰丙酸酯；和二缩三丙二醇正丁基醚乙酰丙酸酯。

2. 一种水性涂料组合物，其包含水性聚合物分散体和0.1-40重量%的下式(II)的二醇醚-酯聚结剂以及它们的混合物，所述含量以所述水性聚合物分散体固体的重量为基准计；



式中R<sub>1</sub>和R<sub>4</sub>独立地是苯基或苄基，R<sub>2</sub>是甲基，R<sub>3</sub>是包括3-4个碳原子的碳链，n=1-4；所述聚结剂在760mm Hg的沸点大于450℃。

3. 如权利要求2所述的水性涂料组合物，其特征在于，所述水性聚合物分散体选自下组：环氧树脂乳液和乳液聚合物。

4. 如权利要求2所述的水性涂料组合物，其特征在于，所述水性聚合物分散体的MFPT为-5℃至100℃，所述涂料组合物包含0.1-30重量%的所述的聚结剂，所述含量以所述水性聚合物分散体固体的重量为基准计。

5. 如权利要求2-4中任一项所述的水性涂料组合物，其特征在于，所述组合物还包含多级乳液聚合物，该多级乳液聚合物在干燥时包括空穴。

6. 一种形成涂层的方法，所述方法包括：

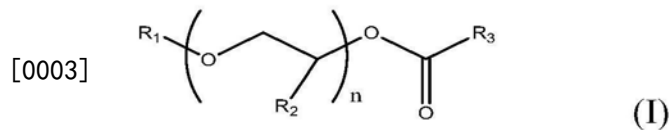
- (a) 形成如权利要求2-4中任一项所述的水性涂料组合物；
- (b) 将所述水性涂料组合物施涂于基材；和
- (c) 对所施涂的水性涂料组合物进行干燥，或者任其晾干。

## 用作聚结剂的低VOC/零VOC二醇醚-酯

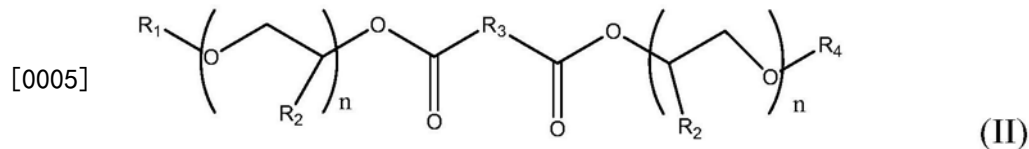
[0001] 本发明专利申请是2012年4月6日提交的、申请号为“201210110004.6”、优先权日为2011年4月8日、发明名称为“用作水性聚合物分散体的聚结剂的低VOC/零VOC二醇醚-酯”的中国专利申请的分案申请。

### 技术领域

[0002] 本发明涉及适合用作水性聚合物分散体的聚结剂的低VOC和零VOC二醇醚-酯组合物。本发明尤其涉及通式(I)和通式(II)的二醇醚-酯聚结剂，



[0004] 式中R<sub>1</sub>是C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基、苯基或苄基，R<sub>2</sub>是氢或甲基，R<sub>3</sub>是包括4-6个碳原子的碳链，n=2-4；



[0006] 式中R<sub>1</sub>和R<sub>4</sub>独立地是C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基、苯基或苄基，R<sub>2</sub>是氢或甲基，R<sub>3</sub>是包括1-2个碳原子的碳链，n=1-4；

[0007] 以及它们的混合物。本发明还涉及在760mm Hg下沸点高于450℃的一些二醇醚-酯，一些二醇醚-酯聚结剂，包含水性聚合物分散体和本发明的低VOC和零VOC聚结剂的组合物，以及形成涂料的方法。

### 背景技术

[0008] 聚结剂通常加入到水性聚合物分散体和包含水性聚合物分散体的水性漆或涂料之类的组合物中，从而在水从组合物中蒸发的同时促进连续的聚合物膜或粘结剂膜的形成。如果不加入聚结剂，聚合物分散体可能无法用作漆中颜料的有效粘结剂，并且对基材的粘合性下降。多年以来，这些聚结剂是挥发性较高的溶剂，例如单异丁酸2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇酯。

[0009] 挥发性有机化合物(VOC)的排放有助于产生臭氧而臭氧是烟雾的主要成分。在美国，美国环保局(EPA)制定并强制在州级别执行的VOC管理条例规定了漆、洗涤溶剂和其它产品中挥发性溶剂的最大浓度。在欧洲，2004/42/EC装饰漆溶剂指令(Solvents Directive for Decorative Paints)规定了VOC限值。VOC管理正变得越来越严格，影响了可获得的聚结剂的使用。

[0010] 本发明用于提供一些二醇醚-酯和包含二醇醚-酯的低VOC或零VOC组合物，所述二醇醚-酯特别适合用于包含水性聚合物分散体(例如用于各种基材的装饰性和保护性涂料)的组合物中。

[0011] 美国专利第4,489,188号揭示了一种涂料组合物,该组合物包含水性胶乳聚合物和每100份聚合物5-50重量份的一些醚-酯溶剂。该专利中未揭示本发明的二醇醚-酯聚结剂。

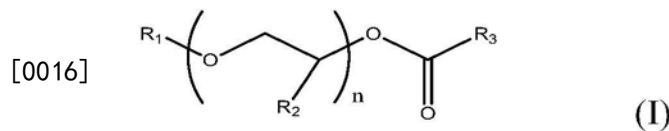
[0012] 美国专利申请公开第20090198002A1号揭示了用于水性涂料组合物的聚结剂组合物,其包含二元酯如C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>二元酸(特别是琥珀酸,戊二酸和己二酸)的双-二醇醚酯的混合物,最高沸点达450℃。该专利中未揭示本发明的二醇醚-酯聚结剂。

[0013] 仍然需要用于水性聚合物分散体的低VOC和零VOC的聚结剂。

## 发明内容

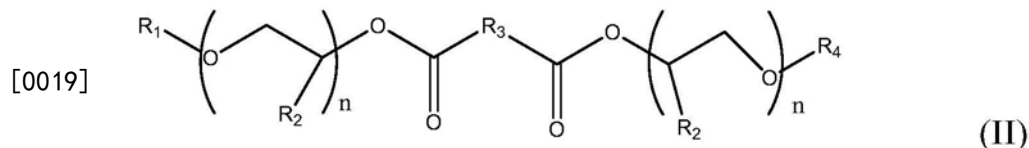
[0014] 在本发明的第一方面,提供选自下组的二醇醚-酯:三甘醇正戊基醚苯甲酸酯;三甘醇正己基醚苯甲酸酯;二缩三丙二醇正丁基醚苯甲酸酯;二缩三丙二醇正戊基醚苯甲酸酯;双丙甘醇正丁基醚苯甲酸酯;双丙甘醇2-乙基己基醚苯甲酸酯;双丙甘醇苯基醚苯甲酸酯;乙二醇正己基醚乙酰丙酸酯;二甘醇正己基醚乙酰丙酸酯;二甘醇苯基醚乙酰丙酸酯;三甘醇正丁基醚乙酰丙酸酯;双丙甘醇苯基醚乙酰丙酸酯;二缩三丙二醇甲基醚乙酰丙酸酯;二缩三丙二醇正丙基醚乙酰丙酸酯;和二缩三丙二醇正丁基醚乙酰丙酸酯。

[0015] 在本发明的第二方面,提供选自下组的二醇醚-酯聚结剂:通式(I)的化合物,



[0017] 式中R<sub>1</sub>是C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基、苯基或苄基,R<sub>2</sub>是氢或甲基,R<sub>3</sub>是包括4-6个碳原子的碳链,n=2-4;

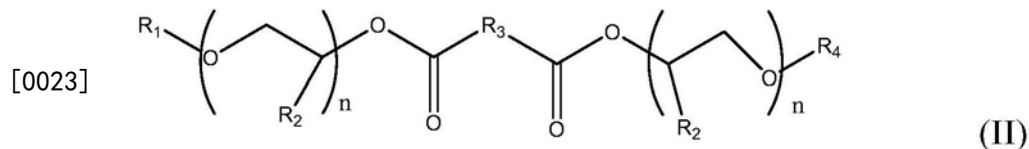
[0018] 通式(II)的化合物,



[0020] 式中R<sub>1</sub>和R<sub>4</sub>独立地是C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基、苯基或苄基,R<sub>2</sub>是氢或甲基,R<sub>3</sub>是包括0-2个碳原子的碳链,n=1-4;

[0021] 以及它们的混合物。

[0022] 在本发明的第三方面,提供选自下组的二醇醚-酯聚结剂:通式(II)的化合物,



[0024] 式中R<sub>1</sub>和R<sub>4</sub>独立地是C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基、苯基或苄基,R<sub>2</sub>是氢或甲基,R<sub>3</sub>是包括3-4个碳原子的碳链,n=1-4;

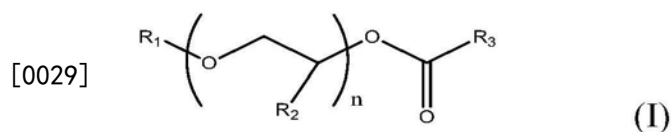
[0025] 以及它们的混合物;其中所述聚结剂在760mm Hg的沸点大于450℃。

[0026] 在本发明的第四方面,提供了一种水性涂料组合物,其包含水性聚合物分散体和0.1-40重量%(以水性聚合物分散体固体的重量为基准计)的本发明第二或第三方面的所述二醇醚-酯聚结剂。

[0027] 在本发明的第五方面,提供了一种用来形成涂层的方法,该方法包括(a)形成本发明第四方面的所述水性涂料组合物;(b)将所述水性涂料组合物施涂于基材;(c)对所述施涂的水性涂料组合物进行干燥,或者使该水性涂料组合物晾干。

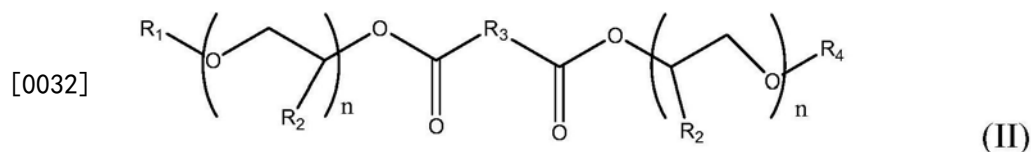
### 具体实施方式

[0028] 本发明涉及选自下组的二醇醚-酯:三甘醇正戊基醚苯甲酸酯;三甘醇正己基醚苯甲酸酯;二缩三丙二醇正丁基醚苯甲酸酯;二缩三丙二醇正戊基醚苯甲酸酯;双丙甘醇正丁基醚苯甲酸酯;双丙甘醇2-乙基己基醚苯甲酸酯;双丙甘醇苯基醚苯甲酸酯;乙二醇正己基醚乙酰丙酸酯;二甘醇正己基醚乙酰丙酸酯;二甘醇苯基醚乙酰丙酸酯;三甘醇正丁基醚乙酰丙酸酯;双丙甘醇苯基醚乙酰丙酸酯;二缩三丙二醇甲基醚乙酰丙酸酯;二缩三丙二醇正丙基醚乙酰丙酸酯;和二缩三丙二醇正丁基醚乙酰丙酸酯。此外,本发明涉及二醇醚-酯聚结剂,包括选自下组的二醇醚-酯化合物:通式(I)的化合物,



[0030] 式中R<sub>1</sub>是C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基、苯基或苄基,R<sub>2</sub>是氢或甲基,R<sub>3</sub>是包括4-6个碳原子的碳链,n=2-4;

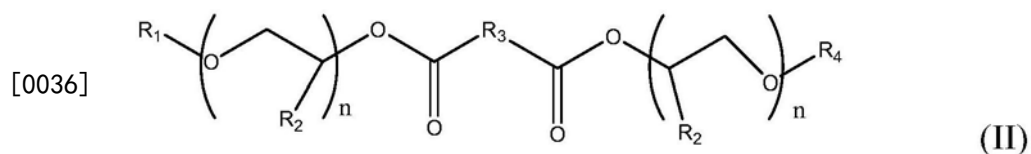
[0031] 通式(II)的化合物,



[0033] 式中R<sub>1</sub>和R<sub>4</sub>独立地是C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基、苯基或苄基,R<sub>2</sub>是氢或甲基,R<sub>3</sub>是包括0-2个碳原子的碳链,n=1-4;

[0034] 以及它们的混合物。

[0035] 此外,本发明涉及选自下组的二醇醚-酯聚结剂:通式(II)的化合物,



[0037] 式中R<sub>1</sub>和R<sub>4</sub>独立地是C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基、苯基或苄基,R<sub>2</sub>是氢或甲基,R<sub>3</sub>是包括3-4个碳原子的碳链,n=1-4;

[0038] 以及它们的混合物;其中所述聚结剂在760mm Hg的沸点大于450℃。

[0039] 在文中所述的各情况中,R<sub>3</sub>是包含一定数目碳原子的碳链;所述碳链可以是例如饱和的、不饱和的、取代的、环结构的一部分,或其组合。所述碳链中的各碳原子可具有取代基,例如-OH、-Cl、=O、-NH<sub>2</sub>等。

[0040] 通式I的二醇醚-酯的例子是二甘醇苯基醚苯甲酸酯,双丙甘醇苯基醚乙酰丙酸酯,和二缩三丙二醇正丁基醚异戊酸酯。通式II的双-二醇醚酯的例子是双-二甘醇正丁基醚丙二酸酯,双-二甘醇正丁基醚戊二酸酯,和双-双丙甘醇甲基醚马来酸酯。

[0041] 所谓“聚结剂组合物”的意思是能够促进水性聚合物分散体成膜的组合物,所述水

性聚合物分散体具体来说为水性涂料组合物,包括聚合物在水性介质中的分散体,例如通过乳液聚合技术制备的聚合物。促进成膜的一个表现是,加入聚结剂后,包含水性聚合物分散体的组合物的最低成膜温度("MFFT")明显降低。

[0042] 本发明的二醇醚-酯是单羧酸或二羧酸和二醇醚的酯,二醇醚通过醇或酚与环氧乙烷或环氧丙烷反应得到。本领域技术人员已知的数种合成方法均可用于制备上述酯。例如,可将符合化学计量比量的二醇醚和所需的二羧酸在催化量的强酸(例如浓硫酸和对甲苯磺酸)和溶剂(例如庚烷)存在下加热,共沸除水,得到所需产物。另一种制备方法使用一酰氯(或二酰氯)而不是羧酸作为反应物。在此情况中,在酰氯与二醇醚反应的过程中,释放出的是氯化氢气体而不是水。可用水洗涤器收集氯化氢。另一种制备方法包括所需酸的简单烷基酯与二醇醚在钛催化剂如钛酸四异丙酯存在下发生酯交换反应。另一种酯化方法使用酸酐作为反应物,并且通过共沸除去水。该方法的目标在于生产二酯。在高真空下通过闪速蒸馏能纯化通过任何上述方法得到的二醇醚酯。

[0043] 本发明的用于溶剂型树脂和涂料的洗涤溶剂和漆稀释剂的二醇醚酯的结构要求如通式I和II所示。二醇醚酯在0-25°C的温度范围内通常为液体,有利于其用作稀释剂和洗涤溶剂。这些产品通过方法24测得的挥发物含量希望小于10%,优选小于5%,最优选小于1%,从而在美国可以用作低VOC聚结助剂。为了在欧洲被归为VOC豁免类别,溶剂必须在高于250°C、优选高于280°C的温度才沸腾。

[0044] 通式1所述的二醇醚单酯由苯甲酸(或苯甲酰氯)、乙酰丙酸乙酯、异戊酸和戊酸制得。通式2所述的双-二醇醚酯由丙二酸、琥珀酸和马来酸酐制得。用于这些制备的二醇醚是乙二醇正己基醚,三甘醇正己基醚,双丙甘醇2-乙基己基醚,二甘醇正己基醚,二甘醇苯基醚,二甘醇正丁基醚,双丙甘醇苯基醚,二缩三丙二醇正戊基醚,双丙甘醇甲基醚,二缩三丙二醇甲基醚,双丙甘醇正丁基醚,双丙甘醇正丙基醚,二缩三丙二醇正丙基醚,丙二醇正丁基醚,二缩三丙二醇正丁基醚,三甘醇正丁基醚,丙二醇甲基醚,三甘醇正戊基醚,和乙二醇正戊基醚。可以使用乙二醇苯基醚和丙二醇苯基醚制备苯甲酸酯和琥珀酸酯,但是所得的二醇醚酯为固体,在50-100°C范围内融化,因此限制了其用作聚结剂。

[0045] 本发明的水性涂料组合物包含水性聚合物分散体以及0.1-40重量%(以水性聚合物分散体固体的重量为基准计)的本发明的聚结剂。在一个实施方式中,当水性聚合物分散体的MFFT为-5°C至100°C的时候,可以使用0.1-30重量%的聚结剂,所述含量以水性聚合物分散体固体的重量为基准计。或者,当所述水性聚合物分散体的MFFT为-20°C至30°C的时候,可以使用0.1-5重量%的聚结剂,所述含量以水性聚合物分散体固体的重量为基准计。本发明的水性聚合物分散体的MFFT使用ASTM D 2354和5密耳MFFT棒测量。MFFT值是针对给定的水性聚合物分散体而言聚结剂有效性如何的指标;希望用最少量的聚结剂获得尽可能低的MFFT值。水性聚合物分散体可以是聚合物、低聚物或预聚物在水性介质中的分散体。在一些实施方式中,在成膜之前、成膜过程中或成膜之后,水性聚合物分散体可以是反应性的。在本文中,"水性介质"是包含至少50重量%(以该介质的重量为基准计)的水的介质。通常,水性聚合物分散体是环氧树脂、氨基甲酸酯、丙烯酸类多元醇、聚酯、这些化合物和其它化学物质的混合物的水性分散体;以及乳液聚合物。

[0046] 在一些实施方式中,所述水性聚合物分散体是反应体系的一部分。例如,在2k体系(例如环氧树脂分散体体系)中,可以将聚结剂加入包含环氧树脂分散体的组分中,或者加

入固化剂组分中,或者分别加入该体系的两种组分中。

[0047] 乳液聚合物,即通过乳液聚合技术形成的聚合物的水性分散体,包含至少一种加成共聚的烯键式不饱和单体,例如苯乙烯或取代的苯乙烯;乙烯基甲苯;丁二烯;(甲基)丙烯腈;(甲基)丙烯酸酯单体,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)丙烯酸羟乙酯,(甲基)丙烯酸羟丙酯,以及脲基官能(甲基)丙烯酸酯;乙酸乙酯或其它的乙烯基酯;乙烯基单体,例如氯乙烯,偏二氯乙烯和N-乙烯基吡咯烷酮。本文在另一个术语的前面使用术语“(甲基)”,例如(甲基)丙烯酸酯表示丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。

[0048] 在某些实施方式中,以聚合物的重量为基准计,所述乳液聚合物包含0-6重量%、或者0-3重量%、或者0-1重量%的共聚的多烯键式不饱和单体。重要的是对多烯键式不饱和单体的含量进行选择,以免显著影响成膜和完整性。多烯键式不饱和单体包括例如(甲基)丙烯酸烯丙酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、二(甲基)丙烯酸1,4-丁二醇酯、二(甲基)丙烯酸1,2-乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸1,6-己二醇酯和二乙烯苯。

[0049] 以聚合物的重量为基准计,所述乳液聚合物包含0-15%,优选0.5-5%的共聚的单烯键式不饱和酸单体。酸单体包括羧酸单体,例如(甲基)丙烯酸、巴豆酸、衣康酸、富马酸、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、2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸、乙烯基磺酸、苯乙烯磺酸、1-烯丙氧基-2-羟基丙磺酸、烷基烯丙基磺基琥珀酸、(甲基)丙烯酸磺乙酯、(甲基)丙烯酸磷酸烷基酯(例如(甲基)丙烯酸磷酸乙酯、(甲基)丙烯酸磷酸丙酯以及(甲基)丙烯酸磷酸丁酯)、巴豆酸磷酸烷基酯、马来酸磷酸烷基酯、富马酸磷酸烷基酯、(甲基)丙烯酸磷酸二烷基酯、巴豆酸磷酸二烷基酯以及磷酸烯丙酯。

[0050] 所述水性乳液聚合物通常是通过本领域已知的加成聚合乳液聚合法形成的。可以使用常规的表面活性剂和掺混物,例如阴离子和/或非离子乳化剂,如碱金属或铵的烷基硫酸盐,烷基磺酸,脂肪酸,以及乙氧基化的烷基酚,以及它们的混合物。可以使用具有以下特征的可聚合的表面活性剂,所述表面活性剂包含能够发生自由基加成聚合反应的至少一个烯键式不饱和碳-碳键。以全部单体的重量为基准计,表面活性剂的用量通常为0.1-6重量%。可以使用热引发法或氧化还原引发法。可以采用常规自由基引发剂,例如过氧化氢、叔丁基过氧化氢或叔戊基过氧化氢以及过硫酸铵和/或碱金属过硫酸盐,以全部单体的重量为基准计,所述自由基引发剂的含量通常为0.01-3.0重量%。使用相同引发剂和合适还原剂(例如甲醛合次硫酸氢钠、连二亚硫酸钠、异抗坏血酸、硫酸羟胺和亚硫酸氢钠)的组合的氧化还原体系可以类似的含量使用,任选地与金属离子如铁和铜组合,任选地还包含金属的配位剂。可以使用硫醇之类的链转移剂,以降低聚合物的分子量。单体混合物可以以纯的形式加入,或者以水乳液的形式加入。所述单体混合物可以一次加入或在反应过程中使用均匀或变化的组成多次加入或者连续加入。可以在加入单体之前、过程中或之后加入附加组分,例如自由基引发剂、氧化剂、还原剂、链转移剂、中和剂、表面活性剂和分散剂。例如,可使用如美国专利第4,384,056号和第4,539,361号所揭示的产生多峰粒度分布的方法。所述乳液聚合物可以通过本领域众所周知的多级乳液聚合法形成。还设想所述乳液聚合物可以分为两个或更多个级形成,这些级具有不同的分子量。还设想将两种不同的乳液聚合物掺混。乳液聚合物颗粒的平均粒径通常为40-1000纳米,优选为40-300纳米。在本文中的粒径是通过在Brookhaven BI-90Plus粒度分析仪上进行动态光散射来测定的。

[0051] 本发明的水性涂料组合物通过涂料领域众所周知的技术制备。首先,如果需要颜料,则在例如由COWLES™混合机提供的高剪切下将颜料良好地分散在水性介质中,或者使用预分散的着色剂或它们的混合物。然后,在低剪切搅拌下将所述乳液聚合物与聚结剂组合物和其它所需的涂料助剂一起加入其中。除了水性聚合物分散体和任选的颜料外,水性涂料组合物还可包含常规的涂料助剂,例如增量剂、乳化剂、不同于本发明的聚结剂组合物的聚结剂、增塑剂、防冻剂、固化剂、缓冲剂、中和剂、增稠剂、流变改性剂、保湿剂、润湿剂、杀生物剂、增塑剂、消泡剂、紫外吸收剂、荧光增白剂、光或热稳定剂、杀生物剂、螯合剂、分散剂、着色剂、蜡和防水剂。

[0052] 合适的颜料和增量剂的例子包括二氧化钛,例如锐钛矿或金红石二氧化钛;氧化锌;氧化锑;氧化铁;硅酸镁;碳酸钙;有机和无机着色的颜料;铝硅酸盐;二氧化硅;各种粘土,例如高岭土和层状瓷土;以及氧化铅。还考虑所述水性涂料组合物还可以包含不透明的聚合物颗粒,例如Ropaque™不透明聚合物(陶氏化学公司(Dow Chemical Co.))。还考虑了包覆的或者部分包覆的不透明颜料颗粒;以及吸附或结合到二氧化钛之类的颜料表面上的聚合物或聚合物乳液;以及空心颜料,包括含有一个或多个空穴的颜料。

[0053] 二氧化钛是用于在建筑漆中实现遮蔽性的主要颜料。该颜料昂贵并且紧缺。一种实现遮蔽性同时又减少TiO<sub>2</sub>用量的方法是引入能增加漆膜不透明性的多级乳液聚合物,通常也称为“不透明聚合物”。这些聚合物是具有高Tg的注水乳液聚合物颗粒(最常见是苯乙烯)。在成膜过程中,这些颗粒中被注入空气,散射光,产生不透明性。通常,包含不透明聚合物的水性涂料组合物还包含水性聚合物分散体;希望聚结剂有助于水性聚合物分散体的成膜,但不会导致不透明聚合物塌陷。但是,一些聚结剂攻击不透明聚合物,导致颗粒塌陷,造成对光的散射减弱,因此不透明度降低。例如,当用量为15重量%(以树脂固体重量为基准计)时,TEXANOL™攻击不透明聚合物,而低VOC增塑剂OPTIFILM™400在明显更低的用量时(以树脂固体重量为基准计,约6重量%)就攻击聚合物。本发明的一些二醇醚-酯和二酯聚结剂有能力保持一些商品ROPAQUE™不透明聚合物提供的不透明性。优选的是双丙二醇苯基醚苯甲酸酯(DiPPh苯甲酸酯),双-双丙二醇正丁基醚己二酸酯(DPnB己二酸酯),双-双丙二醇正丙基醚己二酸酯(DPnP己二酸酯),双-双丙二醇正丁基醚马来酸酯(DPnB马来酸酯),和二缩三丙二醇戊基醚苯甲酸酯(TPP苯甲酸酯)。

[0054] 水性涂料组合物中颜料和增量剂的量可以在颜料体积浓度(PVC)为0-85%的范围内变化,因而包括本领域中在其他方面所述的涂料,例如透明涂料、染色剂、亚光涂料、光亮涂料(satin coating)、半光泽涂料、光泽涂料、底漆、立体花纹漆等。本文的水性涂料组合物包括建筑、维修和工业涂料、填缝料、密封剂和粘合剂。通过下式计算颜料体积浓度:

$$PVC (\%) = \frac{\text{颜料体积} + \text{增量剂体积}}{\text{漆的总干体积}} \times 100$$

[0055]

[0056] 本发明的水性涂料组合物的固体含量为10-70体积%。使用布鲁克菲尔德粘度计测得的所述水性涂料组合物的粘度可以为50-50,000厘泊;适于不同的施涂方法的粘度可显著变化。

[0057] 在形成本发明涂层的方法中,通常将水性涂料组合物施涂在基材上,例如木材、金属、塑料、海洋和土木工程基材、水泥质基材,例如混凝土、灰泥和砂浆、之前已经漆过或上



过底漆的表面,以及露天用表面。可以使用常规的涂料涂覆方法将水性涂料组合物施涂在基材上,例如刷子、辊、填缝施涂机、辊涂、凹版辊、幕式淋涂机以及喷涂方法,例如空气雾化喷涂、空气辅助喷涂、无空气喷涂、高体积低压喷涂、和空气辅助的无气喷涂。

[0058] 使水性涂料组合物干燥来提供涂层可以在环境条件下进行,例如在5-35℃进行,或者可以在升高的温度下,例如35-150℃的温度下对涂层进行干燥。

[0059] 通过以下实施例进一步描述本发明的一些实施方式:

[0060] 测试方法:

[0061] 实施例5中使用的方法

[0062] 所有以下测试采用以下所述的相同样品制备步骤:

[0063] 10密耳湿膜厚度,施涂到Bonderite 1000处理过的钢板上(早期耐水性测试除外,该测试中施涂到未处理的铝上)。

[0064] 对于耐化学性,抗冲性和心轴弯曲挠性,干燥/固化时间为7天。

[0065] 对于Konig和铅笔硬度,干燥/固化时间如数据表中所示(在多个固化时间进行了测试)。

[0066] 早期耐水性(EWR)在干燥了4或6个小时的各个板上进行,如数据表中所示。

[0067] ASTM测试方法:

[0068] 指触干燥和操作干燥(Dry to Touch and Handle) = ASTM D1640

[0069] 耐化学性 = 斑点试验(Spot test), ASTM D1308。化学物质列在表中,如数据表中所示保持接触24或48小时。

[0070] Konig硬度 = ANS/ISO1522 (以前的ASTM D4366)

[0071] 铅笔硬度 = ASTM D3363

[0072] 抗冲性 = ASTM D2794

[0073] 心轴弯曲挠性 = ASTM D522

[0074] EWR测试方法-在施涂后,使板在77F/50%相对湿度的条件下干燥规定的时间(4或6小时)-然后将板在雾箱中放置至少18小时,然后取出,擦干,立即按照ASTMD714评定起泡的程度。

[0075] 实施例6中使用的方法:

[0076] 40°F/40%相对湿度条件下的LTFF(低温成膜性):这是确定漆膜在低温下形成连续膜的能力的步骤。在调节到40°F/40%相对湿度的室中,用10密耳阻挡棒(block bar)将水性涂料组合物施涂到Leneta B&W密封的和未密封的卡片上。将漆干燥24小时,然后评定其开裂情况。

[0077] 1天光泽:用3密耳伯德施涂器(bird)在CTR(恒温室条件)中施涂漆。12小时后,测量20度和60度光泽。

[0078] 刷涂后的流动性:以自然铺展速率将测试漆刷涂到铺展评级卡片上,使其干燥。按照1-10的级别评定流动性,10为最佳。

[0079] 对比率(C)-对比率是在2%或更低反射率的黑色基材上的干漆膜的反射率与在80%反射率的基材上的同样施涂和干燥的相同漆的反射率的比值(ASTM D-2805.88)。C是膜厚度和调色剂浓度的函数。

[0080] 颜色接受性:该指标表明着色剂被配色基料接受的程度。为了匹配色卡并提供均

匀的颜色外观,需要良好的颜色接受性。在各种漆老化和施涂剪切条件下,对漆的颜色接受性都有要求。我们将4盎司/加仑的预分散的酞菁蓝着色剂加入配色基料中,然后进行以下步骤:

- [0081] 1.用3密耳伯德膜施涂器在1B Penopac卡片上施涂膜,所述卡片由真空盘固定。
- [0082] 2.用干净且干燥的指尖以画圈方式摩擦两个直径约1-2英寸的小部分(一个在密封区域中,另一个在未密封区域中)。
- [0083] ○在未密封区域摩擦的情况,直到几乎干燥或100次循环后摩擦到底部的三分之一,因此产生高剪切度。
- [0084] ○在密封区域摩擦的情况,约100次循环后摩擦到中间的三分之一,表示低剪切状态。
- [0085] 3.将卡片在CTR中干燥24小时,然后评级。
- [0086] 4.评级标准:无变化到各种程度的可能的着色剂(深)或TiO<sub>2</sub>
- [0087] 絮凝(浅)。
- [0088] 泛黄:在热老化后,将水性涂料组合物在140°F(60°C)放置10天,使该组合物平衡24小时,然后将组合物施涂到白色卡片上,与卡片上保留的未热老化的区域并排。干燥过夜后,记录热老化的漆体系的任何颜色变化。
- [0089] 耐磨料擦洗性:该测试根据腐蚀漆膜到基材所需的循环的数目测量了漆膜的耐擦洗性。切通表明除去的膜的区域,即初始干燥膜中陷落部分的宽度。将水性涂料组合物施涂到黑色乙烯基卡片上,干燥5-7天,然后使用加德纳耐磨料擦洗机进行擦洗。为了更快地实现破坏,使用具有黄铜薄垫片(薄垫片,10密耳x1/2"x 6-1/2)的板。
- [0090] 污渍去除:该测试方法描述了评价用非研磨性清洁剂从漆膜上除去普通家居污渍的难易程度的步骤。将水性涂料组合物施涂到黑色乙烯基卡片上,干燥5-7天。将普通家居污渍施加在膜上,干燥60分钟,然后放在加德纳擦洗测试仪上,用浸满了1%Tide溶液的粗棉布“洗涤”200个擦洗循环。污渍包括:
- [0091] 疏水的:唇膏,#2铅笔,圆珠笔,粉笔,红色三福记号笔(red sharpie marker),红色中华记号笔(red china marker)。
- [0092] 亲水的:茶,芥末,葡萄汁,咖啡,番茄酱或意大利式细面条沙司,红葡萄酒,黑色假睫毛(black flair)。
- [0093] 1天热粘连:该测试测量了上过漆的表面在压力下堆叠或互相接触放置时粘着在一起(粘连)的倾向。如果分离粘连的表面时产生噪音,则表明粘着;如果该分离导致漆膜发生物理损害,则表明密封。步骤如下:
- [0094] 1.使用3密耳伯德施涂器将待测试的水性涂料组合物施涂到卡片上。将这些板在CTR(25°C;50%相对湿度)中调理7天。
- [0095] 2.重物 and 塞子在烘箱中平衡过夜,然后进行测试。从各个经过调理的板的白色区域切割四个1-1/2"x 1-1/2"部分(作为复本)。
- [0096] 3.将切割部分的漆表面面对面放置。
- [0097] 4.将面对面的试样放在平坦金属板上,置于50°C(120°F)烘箱中。每个独立的试样顶上放置加热的固体8号橡皮塞(窄边向下),在各个塞子上放置1000克加热的重物。计算这样设置的力为127克/厘米<sup>2</sup>(1.8psi)。

[0098] 5. 在30分钟(±1分钟)后,移除塞子和重物,将测试部分从烘箱中取出。使测试试样在室温冷却30分钟。

[0099] 6. 冷却后,用缓慢且稳定的力分离这些部分。将它们以约180°的角度拉开,同时听声音判断粘着。按照等级0-10,对样品的抗粘连性进行评级。

[0100] 抗印刷性:该测试测量涂层抵抗被放置在该涂层上的另一表面留下压痕的能力。步骤如下:

[0101] 1. 使用具有5密耳开口的下拉模块将待测试的水性涂料组合物浇注在铝板上。将经过涂布的铝板在CTR(77°F,50%相对湿度)中调理1,3和7天。

[0102] 2. 在各板被调理1、3或7天后,切下约1-1/2" x 1-1/2"铝板,1-1/2"的数件粗棉布,各测试板使用两件粗棉布。(注:使用的粗棉布以所有4层都是完整的形式提供)。

[0103] 3. 将重物和塞子放在140°F烘箱中,进行平衡(测试前一天)。

[0104] 4. 将一件粗棉布(顶部一件,底部一件)放在各测试试样上,顶上放置8号塞子和500克重物,对于待测试的各个区域使用1个重物和塞子,在烘箱中放置60分钟。

[0105] 5. 在60分钟后,移除塞子和重物,将测试试样从烘箱中取出。使试样冷却(约0.5小时),然后移除粗棉布,评价抗印刷性。

[0106] 6. 移除粗棉布,仔细检查在粗棉布下的漆膜。按照0-10的级别对压印在漆膜表面上的粗棉布图案的压印深度和数量进行评价。

[0107] Konig硬度:Byk Mallinckrodt Konig摆锤硬度测试仪通过使用摆锤测量了膜的硬度。膜表面越硬,则摆锤摇摆的次数越多,因此,记录的计数越高。膜越软,则摆锤遭遇的摩擦越大,因此,自由摆动的次数越少。因此,记录的计数较低。

[0108] 实验室DPUR(耐沾污性(Dirt Pick Up Resistance)):该测试测量了漆膜抵抗外来物质沉积的能力,所述外来物质包括灰尘、烟灰或存在于暴露的外涂布板的表面上的污渍。该测试方法提供目测比较,以及暴露之前和之后的Y反射率读数,差值被认为是由于灰尘收集。步骤如下:

[0109] 1. 使用5密耳阻挡棒将待测试水性涂料组合物施涂到铝板上,干燥过夜。

[0110] 2. 将测试板在户外放置5-7天(优选S-45方向)。将板拿入室内,空气干燥。

[0111] 3. 用刷子将测试漆Mapico 422褐色氧化铁浆料涂布到板的1/4。使浆料完全干燥(最少4小时)。

[0112] 4. 使用一件干净的粗棉布在中等(gentle)恒定的压力下用水将浆料洗去。

[0113] 5. 使板干燥。获取未处理的区域和经过处理的区域的反射率读数。数值越高,DPUR性能越好。

[0114] 实施例1-使用马来酸酐制备二醇醚酯

[0115] 反应在250毫升单颈烧瓶中进行,该烧瓶配置有磁力搅拌器,加热罩,内置热电偶孔,加热罩与装有控制器和高限热电偶的温控仪连接,以及与冷凝器连接的迪安斯塔克冷阱(Dean-Stark trap),其具有氮气转接器,该氮气转接器以T形引出导入鼓泡器。将二醇醚、马来酸酐、庚烷溶剂和硫酸催化剂放在烧瓶中。将该设备置于氮气保护下,将烧瓶中的物质加热到约60°C,使马来酸酐熔化,与二醇醚反应。在初始开环反应和随后的放热后,将反应混合物加热到约118°C,建立恒定的通过冷阱的庚烷回流,在冷阱处收集酯化产生的水。使反应继续,直到收集到理论体积的水。典型的实施例1的合成步骤如下:

[0116] 向烧瓶中加入106.72克(0.56摩尔)双丙甘醇正丁基醚,25.11克(0.26摩尔)马来酸酐,60毫升庚烷和4滴浓硫酸。将反应器置于氮气保护下。将烧瓶中的物质加热到约60℃,使马来酸酐熔化,与二醇醚反应。在观察到放热后,将反应混合物加热到约118℃,建立恒定的庚烷回流。使反应继续,总共进行15小时,此时收集到大部分理论量的水。使反应混合物冷却到25℃,用菲罗门公司(Phenomenex)的具有30米x 0.25毫米内径x 0.25微米膜ZB-5毛细管柱的气相色谱直接(neat)分析。GC色谱的面积百分数表明约16%的残余二醇醚和约83%的产物,该产物被试验性地认定为双-双丙甘醇正丁基醚马来酸酯(色谱总面积中已经排除溶剂)。然后,通过活化的碱性氧化铝的小床过滤反应混合物,以中和催化剂。将滤液放在长颈烧瓶中,在Büchi旋转蒸发仪中以较低的压力除去庚烷。残余物在真空下闪式蒸馏,以99.2%的纯度分离产物,产物在0.1mmHg的沸点为195℃。通过IR和NMR谱图确认产物为双-双丙甘醇正丁基醚马来酸酯。通过计算机程序,根据安托万方程 $\log P = A - B / (T + C)$ 拟合蒸气压数据,将在降低的压力下的沸点校正到标准沸点。经计算,标准沸点为476℃。然后,按照EPA方法24的规定测试产物样品,发现其仅含0.1%的挥发物。随后在标准MFFT测试中评价另一产物样品,该样品作为丙烯酸类乳液聚合物(RHOPLEX™ SG-30)的聚结剂,浓度为5重量%(以树脂固体的重量为基准计)。得到的MFFT值为41°F,该值比净胶乳得到的MFFT值低24%,比TEXANOL™得到的MFFT值低6%。(参见表1.2)。

#### [0117] 实施例2. 使用酰氯制备二醇醚酯

[0118] 反应在250毫升三颈圆底烧瓶中进行,该烧瓶配置有具有压力平衡侧臂的加料漏斗,冷却用冷凝器,热电偶孔,特氟隆(Teflon)磁力搅拌子,与装有控制器和高限热电偶的温控仪连接的加热罩。加料漏斗配有与低压氮气管连接的转接器。冷凝器配有与注水的玻璃阱连接的转接器。在典型的反应中,将二醇醚加入烧瓶中,缓慢加入符合化学计量比量的酰氯,以控制放热和HCl的产生。反应之后,进行气相色谱处理,通过IR和NMR谱图确认产物。典型的实施例2的合成步骤如下:

[0119] 向反应烧瓶中加入50.0克(0.28摩尔)二甘醇苯基醚。将苯甲酰氯(31.8毫升,38.58克,0.28摩尔)加入加料漏斗中,氮气转接器放在加料漏斗上,开始缓慢的氮气流,表现为水阱中有鼓泡。将磁力搅拌器放在加热罩下方,以开始搅拌。在1小时内滴加苯甲酰氯,在此过程中使温度升高到约80℃。释放的氯化氢气体收集在阱中。加料完成后,立即将温度调节到约112℃,保持2小时。然后,将所述反应混合物冷却至室温,可以用注射器抽出少量样品。用含十四烷的异丙醇稀释样品,十四烷作为内标,用瑞斯特克公司(Restek)的具有30米x 0.25毫米内径x 0.25微米膜RTX200毛细管柱的气相色谱进行分析。分析显示反应混合物含0.28%的残余二甘醇苯基醚和95.5%的主要组分,该组分被试验性地认定为二甘醇苯基醚苯甲酸酯。反应混合物在减压下闪式蒸馏,回收72.6克产物,纯度为99.1%,在0.5mmHg的沸点为180℃。通过IR和NMR谱图确认产物为二甘醇苯基醚苯甲酸酯。根据安托万方程 $\log P = A - B / (T + C)$ 拟合减压下得到的沸点,其中利用汤普森规则,并且特鲁顿常数为22,得到标准沸点约为440℃。按照实施例1所述,通过EPA方法24在MFFT测试中评价产物。(结果示于表1.2中)

#### [0120] 实施例3. 通过酯交换制备二醇醚乙酰丙酸酯

[0121] 通过乙酰丙酸乙酯的酯交换反应制备几种二醇醚乙酰丙酸酯。在这些合成中,将二醇醚加入100毫升3颈圆底烧瓶中,该烧瓶配置有内置热电偶孔,装有压力平衡臂并配备

氮气转接器的50毫升加料漏斗,具有冷凝器的蒸馏头,真空/氮气转接器,25毫升刻度接收器,特氟隆(Teflon)搅拌子,玻璃塞,与装有控制器和高限热电偶的温控仪连接的加热罩。蒸馏头通过氮气转接器与氮气鼓泡器连接。整个设备固定在磁力搅拌盘顶上。从加料漏斗到鼓泡器,用氮气吹扫设备。加入四异丙醇钛酯交换催化剂(杜邦公司(DuPont)的Tyzor® TPT),将混合物加热,以活化催化剂。然后,缓慢加入等摩尔量的乙酰丙酸乙酯,乙醇收集在接受器中。最后,在用干冰冷却接受器后,抽真空代替氮气吹扫。在整个反应过程中,监控乙醇的除去。典型的实施例3的合成步骤如下:

[0122] 在用氮气吹扫设备后,将42.6克(0.17摩尔)二缩三丙二醇正丁基醚加入反应烧瓶中。将约1毫升四异丙醇钛催化剂加入注射器中(氮气箱内),然后通过瞬时提升玻璃塞加入烧瓶中的二醇醚中。将混合物加热至150℃。此时,将27.8克(0.19摩尔)乙酰丙酸乙酯加入加料漏斗中。一旦反应混合物在150℃稳定,在40-60分钟内滴加酯。随着乙醇形成,将其收集在接受器中,温度逐渐升高到175℃。在最初3小时内除去约一半的理论醇量。此时,用玻璃塞代替氮气吹扫和加料漏斗,用真空管代替与鼓泡器的连接。用干冰围绕的小冷阱代替接受器。在4-5个小时的过程中,将压力缓慢降低到约40mmHg(利用吸水器或真空泵)。此时,终止反应。记录收集的乙醇总量,对反应产物取样,用菲罗门公司(Phenomenex)的具有30米x 0.25毫米内径x 0.25微米膜ZB-5毛细管柱的气相色谱直接(neat)分析。GC色谱的面积百分数表明存在残余乙醇,未知组分,约20%的未反应的二醇醚和约61%的产物,该产物被试验性地认定为二缩三丙二醇正丁基醚乙酰丙酸酯。

[0123] 用约0.25克去离子水中和催化剂,向烧瓶中加入约50毫升甲乙酮(MEK),同时搅拌反应混合物。向装有烧结的底部特氟隆(Teflon)活塞的12英寸x 1英寸内径玻璃柱中填充约3英寸中性氧化铝。将反应混合物缓慢加入柱中,然后通过转接器在柱顶部略微施加氮气压,从而加快材料流过氧化铝。加入额外的MEK,以回收任何粘附在氧化铝上的产物。然后,在Büchi旋转蒸发器中使MEK溶液蒸发,水浴为40℃,压力缓慢降低到0.2mmHg,直到不再观察到液滴从干冰冷凝器中流下。将该残余物在装有考尔馏分切割机(cow fraction cutter)的小型闪式蒸馏设备中进行真空蒸馏。馏分#2重24.0克,在0.4mmHg的沸点为150-160℃。通过IR和NMR谱图确认产物(纯度为94.5%)为二缩三丙二醇正丁基醚乙酰丙酸酯。根据安托万方程 $\log P = A - B / (T + C)$ 拟合减压下得到的沸点,其中利用汤普森规则,并且特鲁顿常数为22,得到标准沸点约为403℃。按照实施例1所述,通过EPA方法24在MFFT测试中评价产物。(结果示于表1.2中)

[0124] 实施例4.通过用羧酸进行直接酯化制备二醇醚酯

[0125] 通过在浓硫酸和共沸溶剂(例如庚烷)存在下,二醇醚与单羧酸或二羧酸的直接酯化来制备二醇醚酯。在典型反应中,将二醇醚、羧酸、庚烷和催化剂加入单颈烧瓶中,该烧瓶配置有特氟隆(Teflon)磁力搅拌子,内置热电偶孔,与装有控制器和高限热电偶的温控仪连接的加热罩。该烧瓶与迪安斯塔克冷阱(Dean-Stark trap)连接,后者本身与回流冷凝器连接,该回流冷凝器具有氮气转接器,该氮气转接器以T形引出导入鼓泡器。将磁力搅拌器盘放在加热罩下方。将整个设备夹到通风橱格架上。在建立氮气保护后,搅拌反应混合物,并将其加热到120-130℃,建立恒定的通过冷阱的庚烷回流,在冷阱处收集酯化产生的水。使反应继续,直到收集到理论体积的水。典型的实施例4的合成步骤如下:

[0126] 向2升反应烧瓶中加入298.1克(2.04摩尔)己二酸,775.8克(4.08摩尔)双丙甘醇

正丁基醚, 352毫升庚烷和1.35克 (0.0138摩尔) 浓硫酸。在建立氮气保护后, 启动搅拌器, 将反应混合物加热到121°C, 以形成恒定的庚烷回流。5小时后, 从冷阱中排出45.7克水。将烧瓶温度上升到130°C, 使反应继续过夜, 共进行约30小时, 此时, 停止加热。总共收集到70.85克 (3.94摩尔) 的水 (理论值的约97%)。用菲罗门公司 (Phenomenex) 的具有30米x0.25毫米内径x 0.25微米膜ZB-5毛细管柱的气相色谱分析反应混合物的样品。GC色谱的面积百分数表明约1.8%的残余二醇醚和约93.3%的产物, 该产物被试验性地认定为双-双丙甘醇正丁基醚己二酸酯 (色谱总面积中已经排除溶剂)。然后, 通过活化的碱性氧化铝的小床过滤反应混合物, 以中和催化剂。将滤液放在长颈烧瓶中, 在Büchi旋转蒸发仪中以较低的压力除去庚烷。残余物在真空下闪式蒸馏, 分离出806.4克产物 (产率为80%), 产物在0.2mmHg的沸点为204-211°C (纯度为95.5%)。通过IR和NMR谱图确认产物为双-双丙甘醇正丁基醚己二酸酯。通过计算机程序, 根据安托万方程 $\log P = A - B / (T + C)$ 拟合蒸气压数据, 将在降低的压力下的沸点校正到标准沸点。经计算, 标准沸点为485°C。按照实施例1所述, 通过EPA方法24在MFFT测试中评价产物。(结果示于表1.2中)

[0127] 表1.1 二醇醚-酯的合成

[0128]

二醇醚		使用的羧酸或酯		使用的溶剂	使用的催化剂	粗Rx混合物组成 (面积%)		蒸馏产物	制备方法
缩写	克	名称	克		(克或毫升)	二醇醚	产物	通过GC得到的面积%	方法对应的实施例
DiEPh	32.00	乙酰丙酸乙酯	24.5	无	1毫升TYZOR™ TPT	24.6	67.7	97.5	3
HxCb	33.40	乙酰丙酸乙酯	24.5	无	1毫升TYZOR™ TPT	17.8	76.7	94.5	3
HxCs	26.40	乙酰丙酸乙酯	24.5	无	1毫升TYZOR™ TPT	8.8	82.9	95.9	3
DiPPh	37.40	乙酰丙酸乙酯	24.5	无	1毫升TYZOR™ TPT	27.9	66.6	94.3	3
TPM	35.50	乙酰丙酸乙酯	24.5	无	1毫升TYZOR™ TPT	13.9	73.8	96.7	3
TPnP	39.73	乙酰丙酸乙酯	26.2	无	1毫升TYZOR™ TPT	20.1	69.9	95.3	3
BTG	36.60	乙酰丙酸	26.70	无	1毫升TYZOR™	14.5	76.1	94.3	3

[0129]

		乙酯			TPT				
TPnB	42.60	乙酰丙酸乙酯	27.80	无	1毫升TYZOR™ TPT	20.3	60.9	94.5	3
DiEPh	97.60	乙酰丙酸乙酯	82.40	无	1毫升TYZOR™ TPT	18.0	50.8	94.6	3
TPnB	262.00	乙酰丙酸	121.50	庚烷	1.02克H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6.2	85.6	>97	4
DiEPh	198.10	乙酰丙酸	124.00	庚烷	1.02克H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.9	97.7	>95	4
BuCb	45.70	己二酸	20.20	庚烷	0.11克H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5.1	85.6	88.2	4
DPnP	77.10	己二酸	31.80	庚烷	0.2克H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	11.7	77.1	>98	4
DPM	74.60	己二酸	35.90	庚烷	0.2克H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5.2	70.0	>99	4
HxCs	74.60	己二酸	36.30	庚烷	0.23克H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3.7	92.9	>97	4
PM	186.21	己二酸	50.59	无	0.27克H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.0	96.9	99.0	4
DPnB	775.80	己二酸	298.10	庚烷	1.35克H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.8	93.3	95.5	4
HxCs	86.80	琥珀酸	31.80	庚烷	0.21克H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5.4	90.5	>97	4
BuCb	108.80	琥珀酸	36.30	庚烷	0.22克H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	7.2	91.7	>98	4
DiEPh	143.00	异戊酸	51.00	庚烷	0.25克H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	23.4	75.6	>98	4
BTG	103.70	异戊酸	51.00	庚烷	0.26克H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.0	89.8	>98	4
HTG	117.00	异戊酸	51.00	庚烷	0.26克H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.9	96.2	>98	4
TPnB	124.20	异戊酸	51.00	庚烷	0.2克H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	8.7	86.9	>98	4
HTG	117.00	戊酸	51.00	庚烷	0.2克H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.9	96.1	>99	4
BTG	103.60	乙酰氯	47.00	无	无	2.1	85.9	>86	2
BuCs	59.00	苯甲酸	61.00	庚烷	0.12克H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.4	95.3	>95	4
PentCs	66.00	苯甲酸	61.00	庚烷	0.12克H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.2	96.2	78.0	4
HxCb	206.83	苯甲酸	132.66	庚烷	.37克H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3.9	89.8	97.5	4
PM	218.70	丙二酸	42.08	无	0.30克H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.5	86.2	98.2	4
DiEPh	50.00	苯甲酰氯	38.58	无	无	0.3	95.5	99.1	2
EPh	30.00	苯甲酰氯	30.51	无	无	0.6	98.8	n/a-固体	2
HxCb	50.00	苯甲酰氯	36.93	无	无	1.6	95.8	98.1	2
DiPPh	40.00	苯甲酰氯	26.78	无	无	1.3	96.9	99.0	2
HTG	40.00	苯甲酰氯	30.30	无	无	9.0	88.0	96.7	2
TPPent	40.00	苯甲酰氯	25.45	无	无	1.0	89.8	97.3	2
DP2EH	40.00	苯甲酰氯	25.45	无	无	0.0	91.7	94.8	2
DPnB	50.00	苯甲酰氯	36.36	无	无	4.3	92.7	98.6	2
TPnB	35.00	苯甲酰氯	19.39	无	无	4.7	90.2	93.8	2
EPh	44.60	琥珀酰氯	24.77	无	无	n/a-固体	n/a-固体	n/a-固体	2
HxCs	44.00	琥珀酰氯	23.39	无	无	1.7	91.7	96.5	2
BuCb	44.00	琥珀酰氯	20.64	无	无	1.9	92.5	94.4	2
TPM	45.00	琥珀酰氯	16.51	无	无	2.6	71.5	91.4	2
DPnP	40.00	琥珀酰氯	17.20	无	无	8.6	84.1	95.3	2
DPnB	40.00	琥珀酰氯	15.82	无	无	7.4	84.7	93.8	2
BuCb	44.00	己二酰氯	23.92	无	无	0.2	93.0	98.3	2
DPM	35.00	己二酰氯	21.34	无	无	0.0	93.1	94.5	2
TPM	35.00	己二酰氯	15.69	无	无	2.6	88.8	95.9	2
DPnB	35.00	己二酰氯	16.32	无	无	0.1	98.4	98.6	2

[0130]

DPnP	35.00	己二酰氯	18.18	无	无	1.1	97.5	98.5	2
PnB	35.00	己二酰氯	18.70	无	无	0.0	80.1	94.8	2
TPM	107.15	马来酸酐	25.05	庚烷	0.14克H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	27.2	66.0	93.1	1
BuCb	85.51	马来酸酐	25.07	庚烷	0.16克H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10.5	85.0	96.8	1
HxCs	75.53	马来酸酐	25.00	庚烷	0.14克H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6.4	87.7	99.0	1
DPnB	106.72	马来酸酐	25.11	庚烷	0.14克H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	16.3	82.8	99.2	1
PM	139.09	马来酸酐	37.80	庚烷	0.21克H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.5	72.9	98.6	1

[0131]

二醇醚缩写的含义									
DiEPh	二甘醇苯基醚	TPnB	二缩三丙二醇正丁基醚	BuCs	乙二醇正丁基醚				
HxCb	二甘醇正己基醚	BuCb	二甘醇正丁基醚	PentCs	乙二醇正戊基醚				
HxCs	乙二醇正己基醚	DPnP	双丙甘醇正丙基醚	EPh	乙二醇苯基醚				
DiPPh	双丙甘醇苯基醚	DPM	双丙甘醇甲基醚	TPPent	二缩三丙二醇正戊基醚				
TPM	二缩三丙二醇甲基醚	PM	丙二醇甲基醚	DP2EH	双丙甘醇2-乙基己基醚				
TPnP	二缩三丙二醇正丙基醚	DPnB	双丙甘醇正丁基醚	PnB	丙二醇正丁基醚				
BTG	三甘醇正丁基醚	HTG	三甘醇正己基醚						

[0132] 表1.2 二醇醚-酯聚结剂,它们的性质,以及包含它们的水性聚合物分散体组合物的MFFT(化合物1和2不属于本发明,而是用于对比目的)。



[0133]

	聚结剂类型	化学名称	挥发性, % (EPA方法 24)	沸点 (°C, 在760 mmHg)	以聚合物固体为基准计含5% 聚结剂的RHOPLEX™ SG-30 的MFFT (° F)
	无(净聚合物分散体)	无	n.a.	n.a.	>54 (净乳液聚合物)
1	酯醇	2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯 (Texanol®)	99.8	255	44
2	二醇二酯	三甘醇二-2-乙基己酸酯 (Optifilm® Enhancer 400)	1.1	422	39
3	二-烷基酯	二(2-乙基己基)己二酸酯	0.8	417	>50
4	二醇醚酯	三甘醇正己基醚苯甲酸酯	0.4	441	41
5	二醇醚酯	双丙甘醇2-乙基己基醚苯甲酸酯	4.3	420	40
6	二醇醚酯	二甘醇正己基醚苯甲酸酯	3.5	390	38
7	二醇醚酯	乙二醇苯基醚苯甲酸酯	2.6 (固体)	370	未检测
8	二醇醚酯	二甘醇苯基醚苯甲酸酯	0.7	440	45

[0134]

9	二醇醚酯	二缩三丙二醇正戊基醚苯甲酸酯	2.2	425	40
10	二醇醚酯	双丙甘醇苯基醚苯甲酸酯	1.5	422	40
11	二醇醚酯	双丙甘醇正丁基醚苯甲酸酯	10.7	375	43
12	二醇醚酯	二缩三丙二醇正丁基醚苯甲酸酯	4.3	410	43
13	二醇醚酯	乙二醇正戊基醚苯甲酸酯	45.6	305	41
14	二醇醚酯	乙二醇正丁基醚苯甲酸酯	78.1	290	41
15	二醇醚酯	三甘醇正戊基醚苯甲酸酯	1.7	425	n.a.
16	二醇醚酯	双丙甘醇苯基醚乙酰丙酸酯	2.6	414	46
17	二醇醚酯	乙二醇正己基醚乙酰丙酸酯	37.4	332	42
18	二醇醚酯	二甘醇正己基醚乙酰丙酸酯	10.6	383	40
19	二醇醚酯	二甘醇苯基醚乙酰丙酸酯	1.2	420	40
20	二醇醚酯	二缩三丙二醇甲基醚乙酰丙酸酯	6.9	367	未检测
21	二醇醚酯	二缩三丙二醇正丙基醚乙酰丙酸酯	7.2	385	未检测
22	二醇醚酯	三甘醇正丁基醚乙酰丙酸酯	3.6	403	45
23	二醇醚酯	二缩三丙二醇正丁基醚乙酰丙酸酯	3.1	403	40
24	二醇醚酯	二缩三丙二醇正丁基醚异戊酸酯	27.5	390	43
25	二醇醚酯	二甘醇苯基醚异戊酸酯	10	382	45
26	二醇醚酯	三甘醇正己基醚异戊酸酯	8.1	396	40
27	二醇醚酯	三甘醇正丁基醚异戊酸酯	20.6	360	41
28	二醇醚酯	三甘醇正己基醚戊酸酯	5.8	398	45

[0135]

29	双-二醇 醚酯	双-乙二醇苯基醚琥 珀酸酯	固体	485	未检测
30	双-二醇 醚酯	双-二甘醇正丁基醚 琥珀酸酯	0.4	452	40
31	双-二醇 醚酯	双-丙二醇苯基醚琥 珀酸酯	0.3 (固体)	483	未检测
32	双-二醇 醚酯	双-乙二醇正己基醚 琥珀酸酯	0.8	430	41
33	双-二醇 醚酯	双-二缩三丙二醇甲 基醚琥珀酸酯	1.6	464	42
34	双-二醇 醚酯	双-双丙甘醇正丙基 醚琥珀酸酯	1.8	450	41
35	双-二醇 醚酯	双-双丙甘醇正丁基 醚琥珀酸酯	1.0	460.0	41
36	双-二醇 醚酯	双-二甘醇正丁基醚 马来酸酯	0.5	476.0	43
37	双-二醇 醚酯	双-乙二醇正己基醚 马来酸酯	0.8	456.0	43
38	双-二醇 醚酯	双-二缩三丙二醇甲 基醚马来酸酯	4.3	449.0	46
39	双-二醇 醚酯	双-双丙甘醇正丁基 醚马来酸酯	0.1	476.0	41
40	双-二醇 醚酯	双-丙二醇甲基醚马 来酸酯	33.1	380.0	47
41	双-二醇 醚酯	双-二甘醇正己基醚 丙二酸酯	1.7	440	未检测
42	双-二醇 醚酯	双-丙二醇甲基醚丙 二酸酯	72.5	330	48
43	双-二醇 醚酯	双-二甘醇正丁基醚 己二酸酯	0.5	479	40
44	双-二醇 醚酯	双-二缩三丙二醇甲 基醚己二酸酯	0.9	471	41
45	双-二醇 醚酯	双-双丙甘醇正丁基 醚己二酸酯	0.2	485	40
46	双-二醇 醚酯	双-双丙甘醇正丙基 醚己二酸酯	0.5	470	41

[0136] 实施例5-二甘醇苯基醚苯甲酸酯和双丙甘醇苯基醚苯甲酸酯作为聚结剂用于水性环氧树脂分散体的评价

[0137] 将本发明的二醇醚苯甲酸酯加入粒度约为500纳米的固体环氧树脂的水性分散体中。水性聚合物分散体是2k体系的一部分,通常与用于环境固化涂层的浓缩物形式的基于胺的固化剂组合使用。基于树脂的固体重量,加入4重量%的聚结剂,得到的MFFT值与不使用聚结剂和使用商购聚结剂如DOWANOL™ PPh得到的MFFT值比较。含本发明二醇醚苯甲酸酯的涂料组合物(涂料组合物1-2)的MFFT与用DOWANOL™ PPh得到的MFFT(约6℃)相当,明显低于不使用聚结剂得到的MFFT(约12℃)。用以树脂固体为基准计4%的二醇醚苯甲酸酯或比较聚结剂制备水性光亮釉涂料组合物。参见下表5.1。存在苯甲酸酯时,储存时间无明显下降。对固化的制剂的施涂情况的评价表明,在用苯甲酸酯制备的涂层中,无有害的塑化效应,无光泽度随储存时间的损失,无耐水性或耐化学性的下降(表5.2和5.3)。硬度和挠性也与用对比制剂得到的硬度和挠性相当。(表5.4)

[0138] 表5.1-水性光亮釉环氧树脂涂料组合物

[0139]

		对比的涂料组合物 A	对比的涂料组合物 B	涂料组合物 1	涂料组合物 2
组分(磅)					
部分 A 磨料					
环氧树脂		200.00	200.00	200.00	200.00
水		29.15	29.15	19.75	19.75
亚硝酸钠(15%)		9.00	9.00	9.00	9.00
Disperbyk™ 194		29.40	29.40	29.40	29.40
BYK-019		2.00	2.00	2.00	2.00
Ti-Pure™ R-706 TiO2		240.40	240.40	240.40	240.40
部分 A 后配组分(Let Down)					
环氧树脂		334.34	334.34	334.34	334.34
Di PPh 苯甲酸酯		0.00	0.00	10.00	0.00
DiEPh 苯甲酸酯		0.00	0.00	0.00	10.00
Tego Airex™ 902W		4.40	4.40	4.40	4.40
部分 B					
AP Anquamine™ 401		100.44	100.44	100.44	100.44
Arcosolv™ PM		8.90	0.00	0.00	0.00
Dowanol™ PPh		8.90	0.00	0.00	0.00
Dowanol™ PnP		0.00	17.90	0.00	0.00

[0140]

水		98.61	96.40	116.65	116.65
性质	单位				
总体积	加仑	100.00	100.00	100.00	100.00
总重量	磅	1065.54	1063.43	1066.38	1066.38
总 PVC, 无添加(wo Add)	百分数	18.00%	18.00%	18.00%	18.00%
体积固体, 无添加	百分数	40.00%	40.00%	40.00%	40.00%
重量固体, 无添加	百分数	52.73%	52.83%	52.69%	52.69%
VOC	克/升	50	50	2	2

[0141] 表5.2-环氧树脂涂料组合物的干燥测试结果

[0142]

	对比的涂料 组合物 A	对比的涂料 组合物 B	涂料组合物 1	涂料组合物 2
指触干燥	60	60	90	60
操作干燥	300	270	300	330
早期耐水性(在 Al 上)				
4小时干燥, 起泡评级	10	10	10	10
6小时干燥, 起泡评级	10	10	10	10

[0143] 表5.3-环氧树脂涂层的耐化学攻击性

[0144]

	对比的涂料 B		对比的涂料 A		涂料1		涂料2	
	24小时斑点测试	48小时斑点测试	24小时斑点测试	48小时斑点测试	24小时斑点测试	48小时斑点测试	24小时斑点测试	48小时斑点测试
评级标准 1-5, 5=无膜损坏, 1=膜溶解, 脱层								
10%H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2	1.5	2	1.5	2	1.5	2	1.5
10%HCl	3	1.5	3	1.5	3	1.5	3	1.5
30%氨水	4.5	5	4.5	5	4.5	5	4.5	5
15%NaOH	5	4	5	4.5	5	4	5	4
MEK	4	3.5	4	3.5	4	3.5	4	4
汽油	4	4	4.5	4	4	4	4	4
制动液	3	3.5	3	3.5	3	3.5	3	3.5
水	4.5	5	4.5	5	4.5	5	4.5	5

[0145]

传动液	5	4	5	4	5	4	5	4
WD-40	5	5	5	5	5	5	5	5
机油	5	4	5	4	5	4	5	4
咖啡	3.5	4	3.5	4	3.5	4	3.5	4
芥末	2.5	2	2.5	2	2.5	2.5	2.5	2.5
50%乙醇	4.5	4	4.5	4	4.5	4	4.5	4
Skydrol™	5	4	5	4	4.5	4	5	4
IPA	5	4	5	4	5	4.5	5	4.5

[0146] 表5.4-环氧树脂涂层的硬度/挠性性能

[0147]

	对比的涂料 组合物 B	对比的涂料 组合物 A	涂料组合物 1	涂料组合物 2
Konig 硬度(秒)				
1天	104	83	83	79
7天	136	117	120	118
14天	134	117	121	118
30天	131	118	127	124
铅笔硬度				
1天	2H	2H	2H	H
7天	4H	5H	5H	3H
14天	6H	6H	5H	6H
30天	6H	6H	7H	6H
抗冲性				
直接, 英寸-磅	10	20	20	30
反向, 英寸-磅	<4	<4	<4	<4
心轴挠性				
棒直径				
1/2"	F	P	P	P
1/4"	F	P	P	P
1/8"	F	F	F	F

[0148] 实施例6-二醇醚酯和二酯在包含乳液聚合物的水性涂料组合物中的性能

[0149] 制备具有表6.1所示组成的水性涂料母料,所有测试聚结剂以8重量% (基于树脂固体) 后加入。评价全部14种制剂,包括使用TEXANOL™,DOWANOL™ DPnB和OPTIFILM™400的对照制剂。对施涂后的各制剂进行一系列典型的漆测试。这些测试是光泽度,低温成膜性(LTFF),泛黄性,1天热粘连,1天烘箱印痕(1-day oven print),Konig硬度,1天干-湿醇酸树脂粘合性,擦洗性,耐沾污性(DPUR)和颜色接受性。这些测试的结果表明本发明的二醇醚酯和二酯在全部配制的涂料组合物中的性能良好(表6.2和6.3)。

[0150] 表6.1-RHOPLEX™ SG-10M丙烯酸类乳液聚合物半光泽制剂

[0151]

组分	磅	加仑	
磨料			
TI-PURE™ R-746	341.3	17.56	
水	30	3.59	
丙二醇	28	3.24	
TAMOL™ 165A	8.7	0.98	
TRITON™ GR-7M	2.1	0.24	
KATHON™ LX 1.5%	<u>1.8</u>	<u>0.21</u>	
磨料小计	411.9	25.82	
后配组分(LetDown)			
FOAMASTER™ VL	2	0.25	
RHOPLEX™ SG-10M	494.79	56.01	
水	104.36	12.5	
ACRYSOL™ RM 2020 NPR	20	2.3	
ACRYSOL™ RM-8W 聚结剂	5.3 19.79	0.61 2.1 - 2.6	(8%，基于聚合物 固体)
总量-->	1058.14	99.59 - 100.09	(体积，聚结溶剂密度的影 响因素(factor))
重量固体-->	48.05%		23% PVC

[0152] 表6.2-水性涂料组合物的测试结果

[0153]

	LTFP (40/40)	1天光 泽	刷涂 后的 流动 性	对比度	颜色接受性	泛黄- HA膜
Texanol™	99/97	34/73	8	.9518	良好	优异
Dowanol™ DPnB	99/99	26/65	7+	.9259	浅	优异
Optifilm™ 400	99/99	37/75	7+	.9432	略浅	优异
丁基卡必醇™己二酸 酯	99/97	37/75	7	.9353	略浅	优异
DPnB己二酸酯	99/97	32/75	7	.9465	略浅	优异
DPnP己二酸酯	99/99	36/74	7+	.9454	略浅	优异
丁基卡必醇™琥珀酸 酯	99/99	37/75	6	.9363	略浅	优异
己基溶纤剂™马来酸 酯	99/99	38/75	7	.9453	略浅	优异
丁基卡必醇™马来酸 酯	99/97	38/76	6+	.9432	略浅	优异
己基卡必醇™苯甲酸 酯	99/99	35/73	7+	.9408	略浅	优异
DPnB马来酸酯	99/97	37/75	7	.9432	略浅	优异
工业级DiEPh苯甲酸 酯	99/97	38/76	6+	.9463	略浅	优异
TPP苯甲酸酯	99/99	38/75	6+	.9400	略浅	优异
PTG苯甲酸酯	99/99	38/76	6	.9453	略浅	优异

[0154] 表6.3-涂层的测试结果



[0155]

	磨料 擦洗	污渍去除 疏水/亲水	1天热 粘连	1天 烘箱 印痕	Konig 硬度 (1/7/14 天)	实验室 DPUR %, 保留的
Texanol™	1073	77/53	8+	8+	13/20	99.8
Dowanol™ DPnB	793	65/53	8+	9+	15/32	99.6
Optifilm™ 400	1127	71/53	8+	6+	9/11	98.5
丁基卡必醇 ™己二酸酯	1065	57/73	8+	6	9/11	98.9
DPnB己二 酸酯	1178	56/63	8+	6	10/13	97.2
DPnP己二 酸酯	1059	57/53	8+	6	10/12	98.6
丁基卡必醇 ™琥珀酸酯	1222	56/53	8+	6	9/11	98.4
己基溶纤剂 ™马来酸酯	1040	68/53	8+	6	9/11	97.6
丁基卡必醇 ™马来酸酯	1172	69/53	8+	7	10/12	99.2
己基卡必醇 ™苯甲酸酯	1072	63/53	8+	6	9/11	98.3
DPnB马来 酸酯	1027	71/53	8+	7	11/13	99.3

[0156]

工业级 DiEPh苯甲 酸酯	872	73/53	8+	5+	12/14	98.1
TPP苯甲酸 酯	1309	68/53	8+	6	10/13	98.2
PTG苯甲酸 酯	1154	68/53	8+	6	9/11	99.4

[0157] 实施例7. 二醇醚酯和二酯与不透明聚合物的性能

[0158] 比较一些二醇醚-酯和二酯与TEXANOL™和OPTIFILM™400作为聚结剂保持不透明度的能力,所述不透明度由在标准测试制剂中的几种商品ROPAQUE™不透明聚合物(多级乳液聚合物,其在干燥时包括空穴)提供。所有聚结剂以10重量%(基于树脂固体)的含量评价。在表7.1中,高值表示高散射和不透明度保持。可以看出,对于ROPAQUE™ Dual,二醇醚酯和二酯如双丙甘醇苯基醚苯甲酸酯(DiPPh苯甲酸酯),双-双丙甘醇正丁基醚己二酸酯(DPnB己二酸酯),双-双丙甘醇正丙基醚己二酸酯(DPnP己二酸酯),双-双丙甘醇正丁基醚马来酸酯(DPnB马来酸酯),和二缩三丙二醇戊基醚苯甲酸酯(TPP苯甲酸酯)与TEXANOL™具有类似的性能,对于ROPAQUE™ Dual,ROPAQUE™ Ultra和/或ROPAQUE™ Ultra E,这些二醇醚酯和二酯比OPTIFILM™400具有更佳的性能。

[0159] 表7.1与不透明聚合物的性能

[0160]

聚结剂	不透明聚合物 - 相对散射性		
	ROPAQUE™ ULTRA E	ROPAQUE™ ULTRA	ROPAQUE™ DUAL
TEXANOL™	100	100	100
DiPPh 苯甲酸酯	NA	81	102
DPnB 己二酸酯	7	NA	102
DPnP 己二酸酯	26	NA	99
DPnB 马来酸酯	69	NA	98

[0161]

TPGPE 苯甲酸酯	8	59	97
OPTIFILM™400	3	19	84
己基溶纤剂™马来 酸酯	13	NA	76
丁基卡必醇™马来 酸酯	36	NA	75

[0162] 对于ROPAQUE™ Dual,本发明的一些二醇醚酯和二酯如双丙甘醇苯基醚苯甲酸酯(DiPPh苯甲酸酯),双-双丙甘醇正丁基醚己二酸酯(DPnB己二酸酯),双-双丙甘醇正丙基醚

己二酸酯 (DPnP己二酸酯), 双-双丙甘醇正丁基醚马来酸酯 (DPnB马来酸酯), 和二缩三丙二醇戊基醚苯甲酸酯 (TPP苯甲酸酯) 与TEXANOL™具有类似的性能, 对于ROPAQUE™ Dual, ROPAQUE™ Ultra和/或ROPAQUE™ Ultra E, 这些二醇醚酯和二酯比OPTIFILM™400具有更佳的性能。