



(10) 授权公告号 CN 109195939 B

(45) 授权公告日 2022.06.28

(21) 申请号 201780031082.8

(22) 申请日 2017.03.28

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109195939 A

(43) 申请公布日 2019.01.11

(30) 优先权数据
62/319,717 2016.04.07 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2018.11.20

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2017/024516 2017.03.28

(87) PCT国际申请的公布数据
W02017/176504 EN 2017.10.12

(73) 专利权人 奥升德高性能材料公司

地址 美国得克萨斯

(72) 发明人 P·塔拉内卡 J·W·巴尔科

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247

专利代理师 徐国栋 林柏楠

(51) Int.Cl.
C07C 55/00 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 102558977 A, 2012.07.11
WO 0151543 A2, 2001.07.19
JP H04342748 A, 1992.11.30
US 2009149591 A1, 2009.06.11

审查员 吴相国

权利要求书2页 说明书26页

(54) 发明名称

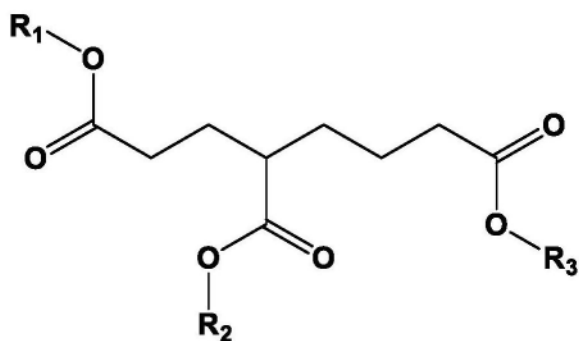
作为低-VOC的聚结剂和增塑剂的三羧酸化合物

(57) 摘要

式 (IA) 三羧酸化合物和任选与之组合的式 (IIA) 化合物表现为低-VOC、低气味聚结剂,而式 (IA) 三羧酸化合物和与之组合的式 (IIB) 化合物,或者另选地,式 (IB) 三羧酸化合物和与之组合的式 (IIA) 化合物则展示双重的聚结和增塑特性。式 (IB) 三羧酸化合物和任选与之组合的式 (IIB) 化合物表现为低-VOC、低气味增塑剂。

1. 一种低-VOC的聚结组合物, 包含:

式 (IA) 化合物



(IA)

或其盐,

其中:

R_1 、 R_2 和 R_3 各自是甲基;

和式 (IIA) 化合物

R_4 -OOC-X-COO- R_5

(IIA)

或其盐,

其中:

R_4 和 R_5 各自独立地是 C_1 - C_6 烷基; 和

X是 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_3-$ 或 $-(CH_2)_4-$, 和

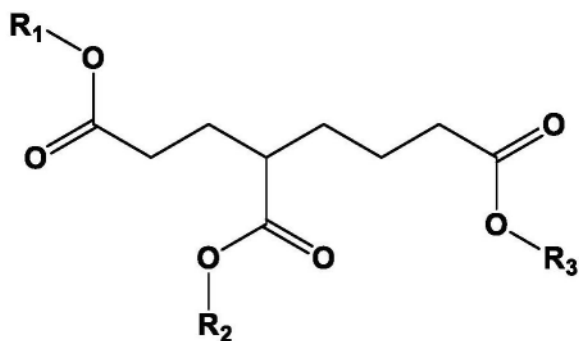
其中式 (IA) 与式 (IIA) 的比率是1:9至1:1重量。

2. 根据权利要求1的组合物, 其中 R_4 和 R_5 各自独立地选自甲基, 乙基, 丙基, 异丙基, 丁基, 异丁基, 戊基, 异戊基和己基。

3. 根据权利要求1的组合物, 其中 R_4 和 R_5 均是甲基。

4. 根据权利要求1的组合物, 其中 R_4 和 R_5 均是甲基而X是 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_3-$ 或 $-(CH_2)_4-$ 。

5. 用于降低包衣组合物中的VOC和/或气味的方法, 包括在制备组合物期间向包衣组合物加入式 (IA) 化合物

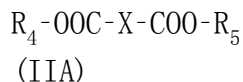


(IA)

或其盐,

其中:

R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立地是甲基
和与之组合的式 (IIA) 化合物



或其盐,

其中:

R_4 和 R_5 各自独立地是 C_1 - C_6 烷基;和

X是 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_3-$ 或 $-(CH_2)_4-$,和

其中式 (IA) 与式 (IIA) 的比率是1:9至1:1重量。

6. 根据权利要求5的方法,其中 R_4 和 R_5 各自独立地选自甲基,乙基,丙基,异丙基,丁基,异丁基,戊基,异戊基和己基。

7. 根据权利要求5的方法,其中 R_4 和 R_5 均是甲基。

8. 一种包衣组合物,包含:

根据权利要求1的低VOC的聚结组合物;和

粘合剂,颜料,颜料增量剂,着色剂,染发剂,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,结构化组合物,水可混合的溶剂,pH调节剂,交联剂,增稠剂,增粘剂,填料,冷冻-解冻添加剂,展平添加剂,颜料研磨添加剂,遮光剂,稳定剂,膜防腐剂或其任何组合。

9. 根据权利要求8的包衣组合物,其中 R_4 和 R_5 各自独立地选自甲基,乙基,丙基,异丙基,丁基,异丁基,戊基,异戊基和己基。

作为低-VOC的聚结剂和增塑剂的三羧酸化合物

[0001] 发明背景

[0002] 聚结剂是高沸点(即蒸发缓慢)的溶剂,用来降低产品比如涂料,墨,粘合剂,调色剂,密封剂,染料,釉料,底漆,地毯垫面和其它包衣组合物的最小成膜温度(MFFT)。聚结剂可以与非挥发增塑剂区别,后者用于增加物质的可塑性或流动性。在胶乳乳液涂料中,聚结剂能够充当暂时增塑剂以将胶乳的玻璃化转变温度(T_g)降低于干燥温度以下以便实现适当成膜,其目的是避免比如开裂、劣显色、低光泽和劣耐气候性的问题。

[0003] 随挥发性聚结剂从膜蒸出,膜由于胶乳返回其初始 T_g 而变得更硬。鉴于各种挥发性有机化合物对人类健康和环境的不利影响,不希望使用具有高挥发性有机含量("VOC")的聚结剂,特别是定义为具有100%VOC的那些。所述聚结剂也受气味和快速干燥问题的影响并且可以不符合所选辖区目前的VOC规章。(机构和消费者产品的国家和联邦VOC概览2015,http://www.issa.com/data/moxiestorage/regulatory_education/voc_limits_summary_8-12-15.pdf)。

[0004] 聚结剂常常视为挥发性增塑剂,这意指除了其作为成膜剂的主要功能之外,这些试剂还有助于暂时降低包衣水基树脂粘合剂的 T_g ,特别是在较低温度比如40°F,其中粘合剂中存在的聚合物能够硬化和裂开。聚结剂因此通过充当假增塑剂保持聚合物的柔韧性直至返回环境温度,此时聚结剂蒸出、使得膜更硬。因此,术语"增塑剂"在应用于包衣中的聚结剂的情况下常常松散地使用。然而,真正的增塑剂更一般地用于PVC塑料树脂或更软的包衣中以构成柔性的物体或膜。所述增塑剂一般含有较高碳数(即具有较高分子量)和包括脂族化合物比如癸二酸二辛基酯,己二酸二辛基酯和基于邻苯二甲酸酯的芳族类型比如邻苯二甲酸二丁基酯,邻苯二甲酸二辛基酯,偏苯三酸三辛基酯等。这些增塑剂的作用是提供长期的柔韧性或增塑,其显著不同于聚结剂的成膜效果。同时充当聚结剂和增塑剂的数种较高分子量的化合物比如Eastman的Optifilm™400常常定为"零-VOC"类。Optifilm™400不蒸发和从而形成持久的柔软度,潜在引起劣阻塞和打印抗性包衣,特别是在较高浓度如此。又一实例出现在日本专利申请H04-342748中,其描述用于含卤素塑料(比如PVC)的三羧酸酯增塑剂,其充当保持在树脂中的柔性增塑剂并因此视为零-VOC。与之相对,本发明包括三羧酸酯作为"低-VOC"化合物的用途,其功能是充当最终从包衣组合物蒸发出来的聚结剂。

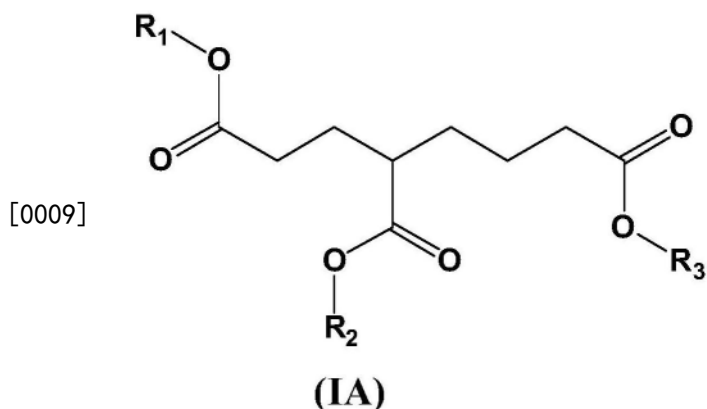
[0005] 低-VOC聚结剂一般地具有比100%VOC聚结剂少50%的VOC和包括**FlexiSolv®**二异丁基DBE,**Coasol®**290和**Oxfilm®**351。示范性的"零-VOC"或"极低-VOC"聚结剂包括**Myrifilm®**(Myriant)和**Loxanol®**CA 120(BASF)。

[0006] 本发明的目的是提供低气味和低-VOC的聚结剂,同时充当聚结剂和增塑剂的化合物,和充当增塑剂的化合物,它们符合当前的和未来的可预测地更严格的VOC规章要求,并且为涂料、墨和其它包衣组合物提供优异的膜硬度和抗阻塞性和抗擦洗性。

发明概要

[0007] 本发明的一个方面是低-VOC和低-气味的聚结组合物,包含:

[0008] 式(IA)化合物



[0010] 或其盐,

[0011] 其中:

[0012] R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立地是H, C_1 - C_6 烷基, C_3 - C_7 杂环, 二醇醚, 芳基, C_1 - C_3 烷基-芳基和芳基- C_1 - C_3 烷基, 其中这些基团各自任选被选自下述的一个或多个取代: 羟基, C_1 - C_6 醚和 C_1 - C_6 烷基, 并且

[0013] R_1 、 R_2 和 R_3 中至少一个是 C_1 - C_6 烷基, C_3 - C_7 杂环, 二醇醚, 芳基, C_1 - C_3 烷基-芳基或芳基- C_1 - C_3 烷基;

[0014] 和式 (IIA) 化合物

[0015] R_4 -OOC-X-COO- R_5

[0016] (IIA)

[0017] 或其盐,

[0018] 其中:

[0019] R_4 和 R_5 各自独立地是H或 C_1 - C_6 烷基, 其任选被选自下述的一个或多个取代: 羟基, C_1 - C_6 醚和 C_1 - C_6 烷基; 和

[0020] X是 $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$ 或 $-(CH_2)_4-$ 。

[0021] 在本发明的示范性实施方式中, R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立地选自甲基, 乙基, 丙基, 异丙基, 丁基, 异丁基, 戊基, 异戊基和己基。

[0022] 在本发明的示范性实施方式中, R_1 、 R_2 和 R_3 各自是甲基, 或各自是乙基, 或各自是丙基, 或各自是异丙基, 或各自是丁基, 或各自是异丁基, 或各自是戊基, 或各自是异戊基, 或各自是己基, 或其混合物。

[0023] 在示范性实施方式中, R_1 、 R_2 和 R_3 之一是H而 R_1 、 R_2 和 R_3 中其余两个是甲基, 或乙基, 或丙基, 或异丙基, 或丁基, 或异丁基, 或戊基, 或异戊基, 或己基, 或其混合物。

[0024] 在示范性实施方式中, R_1 、 R_2 和 R_3 中的两个是H而 R_1 、 R_2 和 R_3 中的其余一个是甲基, 或乙基, 或丙基, 或异丙基, 或丁基, 或异丁基, 或戊基, 或异戊基, 或己基。

[0025] 在本发明的示范性实施方式中, R_1 、 R_2 和 R_3 中至少两个是甲基, 或乙基, 或丙基, 或异丙基, 或丁基, 或异丁基, 或戊基, 或异戊基, 或己基, 或其混合物。

[0026] 在本发明的示范性实施方式中, R_1 、 R_2 和 R_3 中至少一个是甲基, 或乙基, 或丙基, 或异丙基, 或丁基, 或异丁基, 或戊基, 或异戊基, 或己基。

[0027] 在本发明的示范性实施方式中, R_4 和 R_5 各自独立地选自氢, 甲基, 乙基, 丙基, 异丙基, 丁基, 异丁基, 戊基, 异戊基和己基。

[0028] 在本发明的示范性实施方式中, R_4 和 R_5 均是甲基, 或乙基, 或丙基, 或异丙基, 或丁基, 或异丁基, 或戊基, 或异戊基, 或己基, 或其混合物。

[0029] 在本发明的示范性实施方式中, R_4 和 R_5 中至少一个是甲基, 或乙基, 或丙基, 或异丙基, 或丁基, 或异丁基, 或戊基, 或异戊基, 或己基。

[0030] 在本发明的示范性实施方式中, R_4 和 R_5 之一是H而另一个 R_4 或 R_5 是甲基, 或乙基, 或丙基, 或异丙基, 或丁基, 或异丁基, 或戊基, 或异戊基, 或己基。

[0031] 在本发明的示范性实施方式中, R_4 和 R_5 各自是H。

[0032] 在本发明的示范性实施方式中, X是 $-(CH_2)_2-$ 。

[0033] 在本发明的示范性实施方式中, X是 $-(CH_2)_3-$ 。

[0034] 在本发明的示范性实施方式中, X是 $-(CH_2)_4-$ 。

[0035] 本发明的一个方面是低-VOC和低-气味的聚结组合物, 包含式 (IA) 化合物, 其中 R_1 、 R_2 和 R_3 各自是丁基。

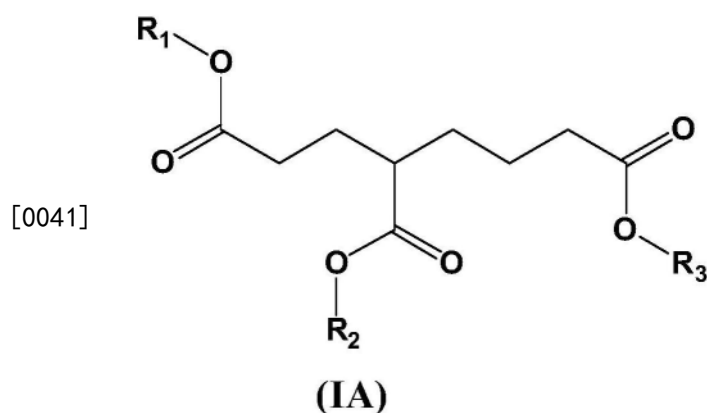
[0036] 本发明的一个方面是低-VOC和低-气味的聚结组合物, 其由式 (IA) 化合物组成, 其中 R_1 、 R_2 和 R_3 各自是丁基。

[0037] 本发明的一个方面是低-VOC和低-气味的聚结组合物, 包含式 (IA) 化合物, 其中 R_1 、 R_2 和 R_3 各自是异丁基。

[0038] 本发明的一个方面是低-VOC和低-气味的聚结组合物, 其由式 (IA) 化合物组成, 其中 R_1 、 R_2 和 R_3 各自是异丁基。

[0039] 本发明的一个方面是低-VOC和低-气味的聚结和增塑组合物, 包含:

[0040] 式 (IA) 化合物



[0042] 或其盐,

[0043] 其中:

[0044] R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立地是H, C_1 - C_6 烷基, C_3 - C_7 杂环, 二醇醚, 芳基, C_1 - C_3 烷基-芳基和芳基- C_1 - C_3 烷基, 其中这些基团各自任选被选自下述的一个或多个取代: 羟基, C_1 - C_6 醚和 C_1 - C_6 烷基, 并且

[0045] R_1 、 R_2 和 R_3 中至少一个是 C_1 - C_6 烷基, C_3 - C_7 杂环, 二醇醚, 芳基, C_1 - C_3 烷基-芳基或芳基- C_1 - C_3 烷基;

[0046] 和式 (IIB) 化合物

[0047] $R_6-OOC-X-COO-R_7$

[0048] (IIB)

[0049] 或其盐,

[0050] 其中:

[0051] R_6 和 R_7 各自独立地是 C_7 - C_{20} 烷基,其任选被选自下述的一个或多个取代:羟基, C_1 - C_6 醚和 C_1 - C_6 烷基;和

[0052] X是 $-(CH_2)_2^-$ 、 $-(CH_2)_3^-$ 或 $-(CH_2)_4^-$ 。

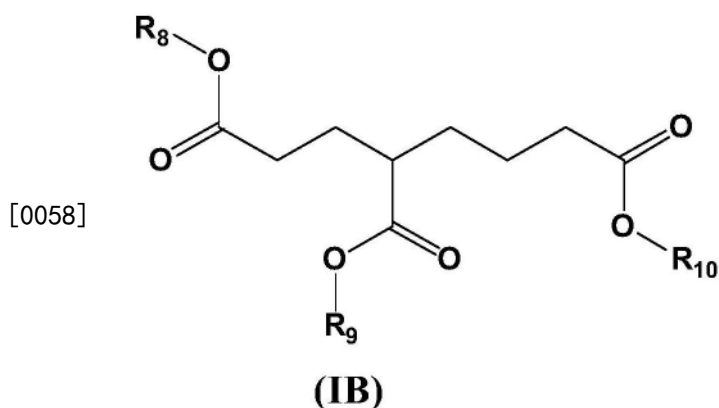
[0053] 在本发明的示范性实施方式中, R_6 和 R_7 各自独立地选自庚基,辛基,壬基,癸基,十一烷基,十二烷基,十三烷基,十四烷基,十五烷基,十六烷基,十七烷基,十八烷基,十九烷基和二十烷基。

[0054] 在本发明的示范性实施方式中, R_6 和 R_7 均是庚基,或辛基,或壬基,或癸基,或十一烷基,或十二烷基,或十三烷基,或十四烷基,或十五烷基,或十六烷基,或十七烷基,或十八烷基,或十九烷基或二十烷基或其混合物。

[0055] 在本发明的示范性实施方式中, R_6 和 R_7 中至少一个是庚基,或辛基,或壬基,或癸基,或十一烷基,或十二烷基,或十三烷基,或十四烷基,或十五烷基,或十六烷基,或十七烷基,或十八烷基,或十九烷基或二十烷基。

[0056] 本发明的一个方面是低-VOC和低-气味的增塑和聚结组合物,包含:

[0057] 式 (IB) 化合物



[0059] 或其盐,

[0060] 其中:

[0061] R_8 、 R_9 和 R_{10} 各自独立地是 C_7 - C_{20} 烷基,其任选被选自下述的一个或多个取代:羟基, C_1 - C_6 醚和 C_1 - C_6 烷基,

[0062] 和式 (IIA) 化合物

[0063] R_4 -OOC-X-COO- R_5

[0064] (IIA)

[0065] 或其盐,

[0066] 其中:

[0067] R_4 和 R_5 各自独立地是H或 C_1 - C_6 烷基,其任选被选自下述的一个或多个取代:羟基, C_1 - C_6 醚和 C_1 - C_6 烷基;和

[0068] X是 $-(CH_2)_2^-$ 、 $-(CH_2)_3^-$ 或 $-(CH_2)_4^-$ 。

[0069] 在本发明的示范性实施方式中, R_8 、 R_9 和 R_{10} 各自独立地选自庚基,辛基,壬基,癸基,十一烷基,十二烷基,十三烷基,十四烷基,十五烷基,十六烷基,十七烷基,十八烷基,十

九烷基和二十烷基。

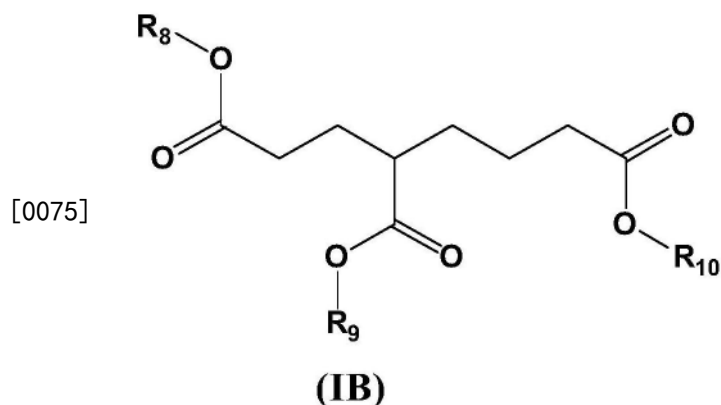
[0070] 在本发明的示范性实施方式中, R_8 、 R_9 和 R_{10} 各自是庚基,或各自是辛基,或各自是壬基,或各自是癸基,或各自是十一烷基,或各自是十二烷基,或各自是十三烷基,或各自是十四烷基,或各自是十五烷基,或各自是十六烷基,或各自是十七烷基,或各自是十八烷基,或各自是十九烷基或各自是二十烷基或其混合物。

[0071] 在本发明的示范性实施方式中, R_8 、 R_9 和 R_{10} 中至少两个是庚基,或辛基,或壬基,或癸基,或十一烷基,或十二烷基,或十三烷基,或十四烷基,或十五烷基,或十六烷基,或十七烷基,或十八烷基,或十九烷基或二十烷基或其混合物。

[0072] 在本发明的示范性实施方式中, R_8 、 R_9 和 R_{10} 中至少一个是庚基,或辛基,或壬基,或癸基,或十一烷基,或十二烷基,或十三烷基,或十四烷基,或十五烷基,或十六烷基,或十七烷基,或十八烷基,或十九烷基或二十烷基。

[0073] 本发明的一个方面是低-VOC和低-气味的增塑组合物,包含:

[0074] 式 (IB) 化合物



[0076] 或其盐,

[0077] 其中:

[0078] R_8 、 R_9 和 R_{10} 各自独立地是 C_7 - C_{20} 烷基,其任选被选自下述的一个或多个取代:羟基, C_1 - C_6 醚和 C_1 - C_6 烷基,

[0079] 和式 (IIB) 化合物

[0080] R_6 -OOC-X-COO- R_7

[0081] (IIB)

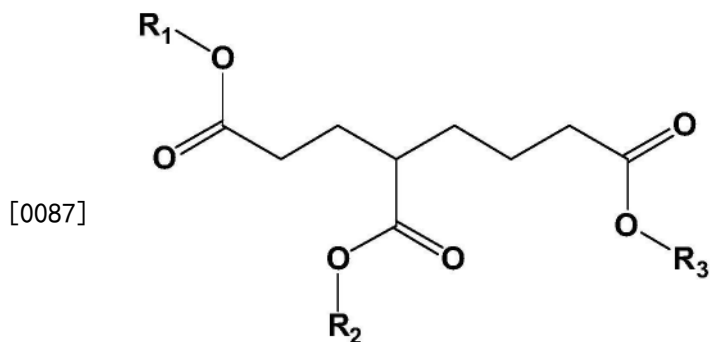
[0082] 或其盐,

[0083] 其中:

[0084] R_6 和 R_7 各自独立地是 C_7 - C_{20} 烷基,其任选被选自下述的一个或多个取代:羟基, C_1 - C_6 醚和 C_1 - C_6 烷基;和

[0085] X是 $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$ 或 $-(CH_2)_4-$ 。

[0086] 本发明的一个方面是降低包衣组合物中的VOC和/或气味的方法,包括在制备包衣组合物期间加入包含式 (IA) 化合物的聚结组合物

**(IA)**

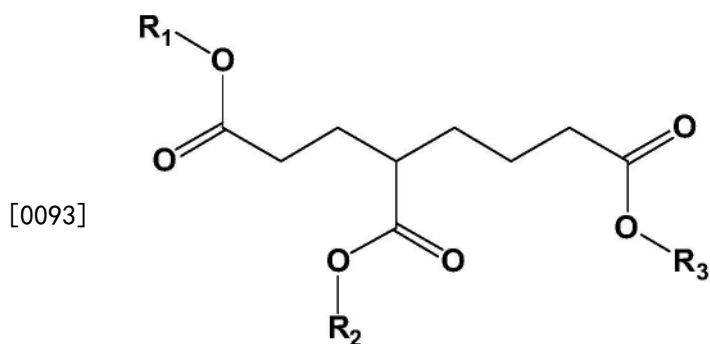
[0088] 或其盐,

[0089] 其中:

[0090] R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立地是H, C_1 - C_6 烷基, C_3 - C_7 杂环, 二醇醚, 芳基, C_1 - C_3 烷基-芳基和芳基- C_1 - C_3 烷基, 其中这些基团各自任选被选自下述的一个或多个取代: 羟基, C_1 - C_6 醚和 C_1 - C_6 烷基并且,

[0091] R_1 、 R_2 和 R_3 中至少一个是 C_1 - C_6 烷基, C_3 - C_7 杂环, 二醇醚, 芳基, C_1 - C_3 烷基-芳基或芳基- C_1 - C_3 烷基。

[0092] 本发明的一个方面是降低包衣组合物中的VOC和/或气味的方法, 包括在制备包衣组合物期间向包衣组合物加入式 (IA) 化合物

**(IA)**

[0094] 或其盐,

[0095] 其中:

[0096] R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立地是H, C_1 - C_6 烷基, C_3 - C_7 杂环, 二醇醚, 芳基, C_1 - C_3 烷基芳基和芳基- C_1 - C_3 烷基, 其中这些基团各自任选被选自下述的一个或多个取代: 羟基, C_1 - C_6 醚和 C_1 - C_6 烷基, 并且

[0097] R_1 、 R_2 和 R_3 中至少一个是 C_1 - C_6 烷基, C_3 - C_7 杂环, 二醇醚, 芳基, C_1 - C_3 烷基-芳基或芳基- C_1 - C_3 烷基,

[0098] 和与之组合的式 (IIA) 化合物

[0099] R_4 -OOC-X-COO- R_5

[0100] (IIA)

[0101] 或其盐,

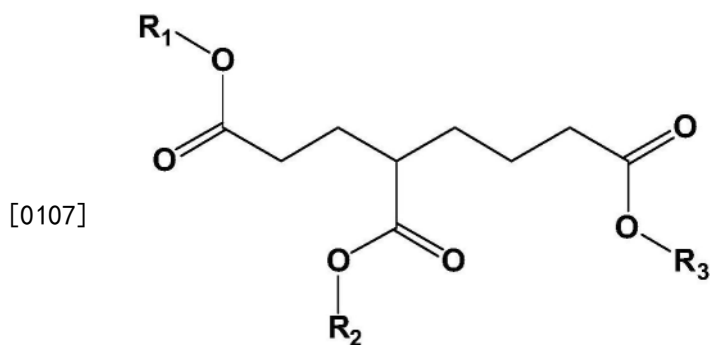
[0102] 其中:

[0103] R_4 和 R_5 各自独立地是H或 C_1 - C_6 烷基,其任选被选自下述的一个或多个取代:羟基, C_1 - C_6 醚和 C_1 - C_6 烷基;和

[0104] X是 $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$ 或 $-(CH_2)_4-$ 。

[0105] 在本发明的示范性实施方式中,式(IA)化合物是HTCE- R_A (R_1 、 R_2 和 R_3 是全部甲基)和式(IIA)化合物是DXE- R_B (R_4 和 R_5 均是甲基而X是 $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$ 或 $-(CH_2)_4-$)。在又一示范性实施方式中,式(IA)化合物是HTCE- R_{Bu} (R_1 、 R_2 和 R_3 各自是正丁基)。在又一示范性实施方式中,式(IA)化合物是HTCE- R_{iBu} (R_1 、 R_2 和 R_3 各自是异丁基)。

[0106] 本发明的一个方面是降低包衣组合物中的VOC和/或气味的方法,包括在制备包衣组合物期间向包衣组合物加入式(IA)化合物



(IA)

[0108] 或其盐,

[0109] 其中:

[0110] R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立地是H, C_1 - C_6 烷基, C_3 - C_7 杂环,二醇醚,芳基, C_1 - C_3 烷基芳基和芳基- C_1 - C_3 烷基,其中这些基团各自任选被选自下述的一个或多个取代:羟基, C_1 - C_6 醚和 C_1 - C_6 烷基,并且

[0111] R_1 、 R_2 和 R_3 中至少一个是 C_1 - C_6 烷基, C_3 - C_7 杂环,二醇醚,芳基, C_1 - C_3 烷基-芳基或芳基- C_1 - C_3 烷基,

[0112] 和与之组合的式(IIB)化合物

[0113] R_6 -OOC-X-COO- R_7

[0114] (IIB)

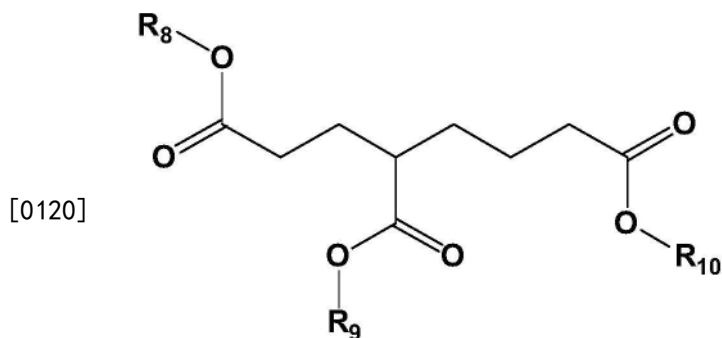
[0115] 或其盐,

[0116] 其中:

[0117] R_6 和 R_7 各自独立地是 C_7 - C_{20} 烷基,其任选被选自下述的一个或多个取代:羟基, C_1 - C_6 醚和 C_1 - C_6 烷基;和

[0118] X是 $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$ 或 $-(CH_2)_4-$ 。

[0119] 本发明的一个方面是降低包衣组合物中的VOC和/或气味的方法,包括在制备包衣组合物期间向包衣组合物加入式(IB)化合物

**(IB)**

[0121] 或其盐,

[0122] 其中:

[0123] R_8 、 R_9 和 R_{10} 各自独立地是 C_7 - C_{20} 烷基,其任选被选自下述的一个或多个取代:羟基,
 C_1 - C_6 醚和 C_1 - C_6 烷基,

[0124] 和与之组合的式 (IIA) 化合物

[0125] R_4 -OOC-X-COO- R_5

[0126] (IIA)

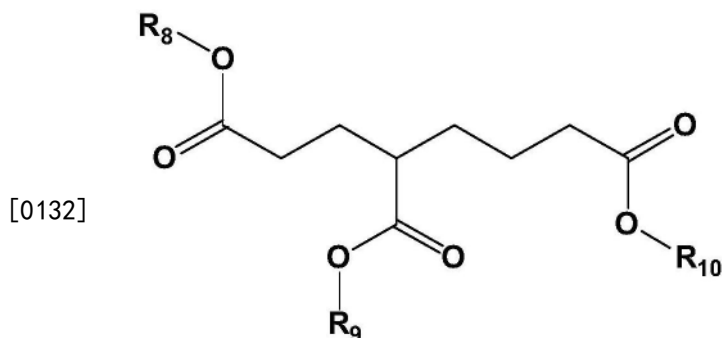
[0127] 或其盐,

[0128] 其中:

[0129] R_4 和 R_5 各自独立地是H或 C_1 - C_6 烷基,其任选被选自下述的一个或多个取代:羟基,
 C_1 - C_6 醚和 C_1 - C_6 烷基;和

[0130] X是 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_3-$ 或 $-(CH_2)_4-$ 。

[0131] 本发明的一个方面是降低包衣组合物中的VOC和/或气味的方法,包括在制备包衣组合物期间向包衣组合物加入式 (IB) 化合物

**(IB)**

[0133] 或其盐,

[0134] 其中:

[0135] R_8 、 R_9 和 R_{10} 各自独立地是 C_7 - C_{20} 烷基,其任选被选自下述的一个或多个取代:羟基,
 C_1 - C_6 醚和 C_1 - C_6 烷基,

[0136] 和与之组合的式 (IIB) 化合物

[0137] R_6 -OOC-X-COO- R_7

[0138] (IIB)

[0139] 或其盐,

[0140] 其中:

[0141] R_6 和 R_7 各自独立地是 C_7 - C_{20} 烷基,其任选被选自下述的一个或多个取代:羟基, C_1 - C_6 醚和 C_1 - C_6 烷基;和

[0142] X是 $-(CH_2)_2^-$, $-(CH_2)_3^-$ 或 $-(CH_2)_4^-$ 。

[0143] 本发明的一个方面是包衣组合物,包含:

[0144] 低-VOC和低-气味的聚结式(IA)化合物;和

[0145] 粘合剂,颜料,颜料增量剂,着色剂,染发剂,染料,表面活性剂(例如阴离子表面活性剂或非离子表面活性剂或阳离子表面活性剂),悬浮添加剂,消泡剂,杀生物剂,杀真菌剂,颗粒,胶结组合物,结构化组合物,水可混合的溶剂,pH调节剂,交联剂,增稠剂,增粘剂,填料,冷冻-解冻添加剂,展平添加剂,颜料研磨添加剂,遮光剂,稳定剂,膜防腐剂或其任何组合。

[0146] 本发明的一个方面是包衣组合物,包含:

[0147] 低-VOC和低-气味的聚结式(IA)和式(IIA)化合物;和

[0148] 粘合剂,颜料,颜料增量剂,着色剂,染发剂,染料,表面活性剂(例如阴离子表面活性剂或非离子表面活性剂或阳离子表面活性剂),悬浮添加剂,消泡剂,杀生物剂,杀真菌剂,颗粒,胶结组合物,结构化组合物,水可混合的溶剂,pH调节剂,交联剂,增稠剂,增粘剂,填料,冷冻-解冻添加剂,展平添加剂,颜料研磨添加剂,遮光剂,稳定剂,膜防腐剂或其任何组合。

[0149] 本发明的一个方面是包衣组合物,包含:

[0150] 低-VOC和低-气味的聚结和增塑式(IA)和式(IIB)化合物;和

[0151] 粘合剂,颜料,颜料增量剂,着色剂,染发剂,染料,表面活性剂(例如阴离子表面活性剂或非离子表面活性剂或阳离子表面活性剂),悬浮添加剂,消泡剂,杀生物剂,杀真菌剂,颗粒,胶结组合物,结构化组合物,水可混合的溶剂,pH调节剂,交联剂,增稠剂,增粘剂,填料,冷冻-解冻添加剂,展平添加剂,颜料研磨添加剂,遮光剂,稳定剂,膜防腐剂或其任何组合。

[0152] 本发明的一个方面是包衣组合物,包含:

[0153] 低-VOC和低-气味的聚结和增塑式(IB)和式(IIA)化合物;和

[0154] 粘合剂,颜料,颜料增量剂,着色剂,染发剂,染料,表面活性剂(例如阴离子表面活性剂或非离子表面活性剂或阳离子表面活性剂),悬浮添加剂,消泡剂,杀生物剂,杀真菌剂,颗粒,胶结组合物,结构化组合物,水可混合的溶剂,pH调节剂,交联剂,增稠剂,增粘剂,填料,冷冻-解冻添加剂,展平添加剂,颜料研磨添加剂,遮光剂,稳定剂,膜防腐剂或其任何组合。

[0155] 本发明的一个方面是包衣组合物,包含:

[0156] 低-VOC和低-气味的增塑式(IB)和式(IIB)化合物;和

[0157] 粘合剂,颜料,颜料增量剂,着色剂,染发剂,染料,表面活性剂(例如阴离子表面活性剂或非离子表面活性剂或阳离子表面活性剂),悬浮添加剂,消泡剂,杀生物剂,杀真菌剂,颗粒,胶结组合物,结构化组合物,水可混合的溶剂,pH调节剂,交联剂,增稠剂,增粘剂,填料,冷冻-解冻添加剂,展平添加剂,颜料研磨添加剂,遮光剂,稳定剂,膜防腐剂或其任何

组合。

[0158] 在本发明的一个方面中,本发明的任何包衣组合物可以还包含又一种聚结化合物或组合物,比如常规和/或商业的聚结组合物或化合物。

[0159] 在示范性实施方式中,式 (IA) 与式 (IIA) 的比率;或式 (IA) 与式 (IIB) 的比率;或式 (IB) 与式 (IIA) 的比率;或式 (IB) 与式 (IIB) 的比率独立地是1:9至9:1重量,其包括但不限于1:8,1:7,1:6,1:5,1:4,1:3,1:2,1:1,2:1,3:1,4:1,5:1,6:1,7:1和8:1的比率。

[0160] 在示范性实施方式中,常规和/或商业的聚结剂是**Myrifilm®**,**VELTA®**262,**VELTA®**368,TEXANOL™,UCAR™Filmer IBT (Dow) 和DALPAD™ (Dow) 中的一种或多种。

[0161] 在示范性实施方式中,包衣组合物是涂抹剂,墨,粘合剂,调色剂,密封剂,染料,釉料,底漆或地毯垫面。本发明组合物也适于PVC应用(例如塑溶胶,片材,导管,玩具,医学装置和包装膜(例如血液袋))。

[0162] 在示范性实施方式中,包衣组合物是乳胶漆组合物。

[0163] 在本发明的一个方面中,本发明的任何包衣组合物可以还包含又一种增塑化合物或组合物,比如常规和/或商业的增塑组合物或化合物。

[0164] 在示范性实施方式中,常规和/或商业的增塑剂是Optifilm™400 (Eastman),**Myrifilm®** (Myriant),Oxifilm 351 (Oxea),UCAR™Filmer IBT (Dow) 和DALPAD™ (Dow) 中的一种或多种。

[0165] 本发明的一个方面是降低包衣组合物的最小成膜温度(MFFT)的方法,包括向包衣组合物加入低-VOC和低-气味的聚结式 (IA) 化合物。

[0166] 本发明的一个方面是降低包衣组合物的最小成膜温度的方法,包括向包衣组合物加入低-VOC和低-气味的聚结式 (IA) 和式 (IIA) 化合物。

[0167] 本发明的一个方面是降低包衣组合物的最小成膜温度的方法,包括向包衣组合物加入低-VOC和低-气味的聚结和增塑式 (IA) 和式 (IIB) 化合物。

[0168] 本发明的一个方面是降低包衣组合物的最小成膜温度的方法,包括向包衣组合物加入低-VOC和低-气味的聚结和增塑式 (IB) 和式 (IIA) 化合物。

[0169] 本发明的一个方面是降低包衣组合物的最小成膜温度的方法,包括向包衣组合物加入低-VOC和低-气味的增塑式 (IB) 和式 (IIB) 化合物。

[0170] 发明详述

[0171] 式 (IA) 化合物代表的本发明的聚结、增塑和双重聚结/增塑组合物,以及式 (IA) 或 (IB) 化合物与式 (IIA) 或 (IIB) 化合物的组合适用于涂料,包衣,墨和粘合剂组合物。本发明的聚结剂单独或与其它已知聚结剂组合展示不大于300g/L、比如不大于250g/L (约25%w/v)、比如不大于200g/L、比如不大于150g/L、比如不大于100g/L、比如不大于80g/L、比如不大于70g/L、比如不大于60g/L比如不大于50g/L (约5%w/v)、比如不大于40g/L的VOC,这引起高光泽或半光泽或无光泽饰面,其在低应用温度具有良好的干燥时间特性和强阻塞、印刷抗性,并且没有伴随的不希望气味。

[0172] 通常,聚结剂(也称为聚并或聚结助剂、试剂、组合物或溶剂)充当成膜助剂并且使得乳胶漆、粘合剂和其它包衣组合物中的聚合物组分结合在一起。本发明的低-VOC聚结剂具有大于约200℃、比如大于约250℃、比如大于约300℃的沸点,其符合按照欧盟规章1999/42/EC和2004/42“不含VOC”和美国环境保护署方法24 (EPA 24) “低-VOC”的分级要求。

[0173] 术语“取代的”如本文所用是指用取代基替换分子结构的至少一个氢原子。在氧代取代基(“=O”)的情况,替换两个氢原子。在取代的情况下,下述基团中的一个或多个是“取代基”。取代基包括但不限于烷基,烷氧基,烷硫基,芳基,芳基-烷基,烷基-芳基,杂芳基,杂芳基烷基,杂环基,羟基和杂环烷基,以及-NRaRb, -NRaC(O)Rb, -NRaC(O)NRaNRb, -NRaC(=O)ORb, NRaSO₂Rb, -C(=O)Ra, -C(=O)ORa, -C(=O)NRaRb, -OC(=O)NRaRb, -ORa, -SRa, -SORa, S(=O)₂Ra, -OS(=O)₂Ra和-S(=O)ORa。此外,上述取代基可以用上述取代基中的一个或多个进一步取代,从而取代基包含例如取代的烷基,取代的芳基,取代的芳基-烷基,取代的烷基-芳基,取代的杂环,或取代的杂环烷基。Ra和Rb在该上下文中可以是相同或不同的和独立地是氢,烷基,卤代烷基,取代的烷基,芳基,取代的芳基,芳基烷基和取代的芳基烷基,杂环基,取代的杂环基,杂环烷基或取代的杂环烷基。

[0174] 术语“烷基”如本文所用是指任何直链或支化的、非环状或环状的、不饱和或饱和的含有1至10个碳原子的脂族烃,而术语“低级烷基”具有与烷基相同的含义但是含有1至6个碳原子。术语“高级烷基”具有与烷基相同的含义但是含有7至10个碳原子。代表性的饱和的直链烷基包括但不限于甲基,乙基,正丙基,正丁基,正戊基,正己基,正庚基,正辛基,正壬基等;而饱和的支化烷基包括但不限于异丙基,仲丁基,异丁基,叔丁基,异戊基等。如本文提及,C₁-C_x烷基的列表期望包括C₁至C_x范围内涵盖的每一个单独种类。从而,C₁-C₆烷基期望包括甲基,乙基,丙基,丁基,异丙基,异丁基,戊基和己基中的一个或多个。例如,C₁-C₆烷基期望涵盖更窄的范围比如C₁-C₅,C₁-C₄,C₁-C₃,C₂-C₅,C₂-C₄,C₂-C₃等。环状烷基可以获得如下:联接结合至相同原子的两个烷基或者联接各自结合至相邻原子的两个烷基。代表性的饱和环状烷基包括但不限于环丙基,环丁基,环戊基,环己基等;而不饱和环状烷基包括但不限于环戊烯基和环己烯基等。环状烷基也本文提作“碳环”或“碳环环”。不饱和烷基含有至少一个在相邻碳原子之间的双键或三键(分别称为“烯基”或“炔基”)。代表性的直链和支化烯基包括但不限于乙烯基,丙烯基,1-丁烯基,2-丁烯基,异丁基烯基,1-戊烯基,2-戊烯基,3-甲基-1-丁烯基,2-甲基-2-丁烯基,2,3-二甲基-2-丁烯基等;而代表性的直链和支化炔基包括但不限于乙炔基,丙炔基,1-丁炔基,2-丁炔基,1-戊炔基,2-戊炔基,3-甲基-1-丁炔基等。

[0175] 术语“芳基”如本文所用是指任何芳族碳环部分比如但不限于苯基或萘基。

[0176] 术语“烷基-芳基”如本文所用是指至少一个烷基氢原子被芳基部分替换的任何烷基,比如但不限于苄基,-(CH₂)₂-苯基,-(CH₂)₃-苯基,-CH(苯基)₂等。术语“芳基-烷基”是指至少一个芳基氢被烷基部分替换的任何芳基,和包括但不限于C₆H₄-CH₃和C₆H₃-(CH₃)(CH₂CH₂CH₃)。

[0177] 术语“杂环”或“杂环”或“杂环”如本文所用是指任何3-至7-元单环的或7-至10-元双环的杂环,其是饱和、不饱和或芳族的,并且其含有1至4个独立选自氮、氧和硫的杂原子,和其中所述氮和硫杂原子可以被任选氧化,和所述氮杂原子可以被任选季铵化,包括任何上述杂环稠合至苯环的双环。杂环可以通过任何杂原子或碳原子连接。杂环可以包括杂芳基诸如但不限于吡啶,嘌呤,嘧啶,呋喃,噻吩和吡咯。从而,除了上述列举的杂芳基之外,杂环还可以包括但不限于吗啉基,吡咯烷酮基,吡咯烷基,哌啶基,乙内酰脲基,戊内酰胺基,环氧乙烷基,氧杂环丁烷基,四氢呋喃基,四氢吡喃基,四氢吡啶基,四氢嘧啶基,四氢噻吩基,四氢噻喃基,四氢嘧啶基,四氢噻吩基,四氢噻喃基等。

[0178] 术语“杂环烷基”如本文所用是指至少一个烷基氢原子被杂环替换的任何烷基,比如-CH₂-吗啉基等。

[0179] 术语“碳环”或“环烷基”如本文所用是指任何饱和或不饱和的(但非芳族)含有3-7个碳原子的碳环,比如但不限于环丙烷,环丁烷,环戊烷,环己烷,环庚烷,环己烯等。

[0180] 术语“烷氧基”或“烷氧基”如本文所用是指通过氧桥附着的任何烷基部分(例如-O-烷基)比如但不限于甲氧基,乙氧基,等。

[0181] 术语“烷硫基”如本文所用是指通过硫桥附着的任何烷基部分(例如-S-烷基)比如但不限于甲硫基,乙硫基等。

[0182] 术语“二醇醚”如本文所用包括但不限于乙二醇一甲基醚,乙二醇一乙基醚,乙二醇一丙基醚,乙二醇一丁基醚,乙二醇一异丙基醚,乙二醇一苯基醚,二甘醇一甲基醚,二甘醇一乙基醚和三甘醇一丁基醚。

[0183] 盐的实例包括但不限于与无机酸(例如,盐酸,氢溴酸,硫酸,磷酸,硝酸等)形成的酸加成盐,和与有机酸比如但不限于乙酸,草酸,酒石酸,丁二酸,苹果酸,富马酸,马来酸,抗坏血酸,苯甲酸,鞣酸,双羟萘酸,藻酸,聚谷氨酸,萘磺酸,萘二磺酸和聚半乳糖醛酸形成的盐。盐化合物还能够作为本领域技术人员已知的药学上可接受的季铵盐给予,其特别包括式-NR,R',R''⁺Z⁻的季铵盐,其中各R,R',R''独立地是氢,烷基或苄基,而Z是平衡离子包括但不限于氯化物,溴化物,碘化物,醇盐,甲苯磺酸盐,甲基磺酸盐,磺酸盐,磷酸盐或羧酸盐(比如苯甲酸盐,琥珀酸盐,乙酸盐,羟乙酸盐,马来酸盐,苹果酸盐,富马酸盐,柠檬酸盐,酒石酸盐,抗坏血酸盐,肉桂酸盐,杏仁酸盐和二苯基乙酸盐)阴离子。盐化合物还能够作为药学上可接受的具有取代或未取代的部分式的吡啶阳离子盐给予:其中Z是平衡离子,包括但不限于氯化物,溴化物,碘化物,醇盐,甲苯磺酸盐,甲基磺酸盐,磺酸盐,磷酸盐或羧酸盐(比如苯甲酸盐,琥珀酸盐,乙酸盐,羟乙酸盐,马来酸盐,苹果酸盐,富马酸盐,柠檬酸盐,酒石酸盐,抗坏血酸盐,肉桂酸盐,杏仁酸盐和二苯基乙酸盐)阴离子。

[0184] 在示范性实施方式中,式(I)的R₁、R₂和R₃各自是H或甲基或其组合。在又一示范性实施方式中,式(I)的R₁、R₂和R₃各自独立地是C₂-C₇烷基,包括但不限于C₂-C₆烷基,C₂-C₅烷基,C₂-C₄烷基,C₂-C₃烷基,乙基,正丙基,异丙基,正丁基,异丁基,正戊基,正己基和正庚基。

[0185] 虽然一元和二元酯在常规领域已知作为聚结剂(例如描述于EP 0026982A1,EP 0026982A1,WO 2012/054317,US 5,756,569),作为聚结剂的三元酯是不寻常的。WO 2008/054277A1描述基于甘油基三丙酸酯(甘油和丙酸)或甘油三戊酸酯(甘油和戊酸的三酯)或这两种的组合的三酯,并且比式(I)代表的化合物显著更小且结构不同。

[0186] DXE-RR' 中的R和R' 基团各自独立地是甲基或线性或支化的C₂-C₁₂烷基,C₂-C₁₀烷基,C₂-C₈烷基,C₂-C₆烷基,C₂-C₄烷基或C₂-C₃烷基,其包括但不限于乙基,正丙基,异丙基,正丁基,异丁基,正戊基或正己基。U.S.2012-095145,WO 2012/173679A1,WO 2009/097142和EP 2247566A2是类似DXE-RR' 的C₃₋₅二元酸酯的示例描述。

[0187] 前述的本发明(IA)/(IIA),(IA)/(IIB),(IB)/(IIA)和(IB)/(IIB)共混物一般含有(按共混物重量计)约10%至约70%,比如约10%至约60%,比如约15%至约50%,比如约15%至约45%,比如约15%至约35%,比如约20%至约30%重量的DXE-RR' 组分(其中DXE-RR' 代表(IIA)或(IIB)化合物)。

[0188] 在本发明的示范性实施方式中,包含式(IA)或式(IA)与式(IIA)的组合或式(IA)

与式 (IIB) 的组合或式 (IB) 与式 (IIA) 的组合或者由它们组成的本发明聚结组合物与一种或多种已知的可商购聚结剂形成共混物。所述常规聚结剂的特定实例包括但不限于 **Myrifilm®** (EP 2721100A1 和 WO 2012/173679 基于丁二酸的酯, 获自 Myriant), **VELTA®**262 (苯甲酸异癸基酯, 获自 Velsicol Chemical Corporation), **VELTA®**368 (苯甲酸2-乙基己基酯, 获自 Velsicol Chemical Corporation) 和酯-醇 (例如 TEXANOL™ (2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇一异丁酸酯, 获自 Eastman))。额外地, 共混物可以包括一种或多种展示双重功能的溶剂基聚结剂, 其实例包括但不限于二醇醚 (例如二甘醇一醚乙酸甲酯, 二甘醇一丁基醚乙酸酯和丁基山梨醇乙酸酯) 和二醇醚的任何组合。所述二醇醚的特定商业实例包括例如 DOWANOL™E- 和 P- 系列, DOWANOL™PnP (丙二醇正丙基醚) (Dow) 和丁基 CELLOSOLVE™, CARBITOL™, PROGLYDE™ 和 ECOSOFT™ 二醇醚 (Dow)。

[0189] 在本发明的示范性实施方式中, 包含式 (IB) 化合物与式 (IIB) 化合物的组合或由它们组成的本发明增塑组合物与一种或多种已知的可商购增塑剂形成共混物。

[0190] 制备自本发明聚结和/或增塑组合物的包衣配制剂可以任选地含有一种或多种颜料。所述配制剂还可以含有一种或多种在常规包衣配制剂中存在的常规添加剂。这些添加剂包括颜料增量剂, 着色剂, 染发剂, 染料, 分散剂, 消泡剂, 表面活性剂, 遮光剂, 稳定剂, 杀生物剂, 悬浮添加剂类似的增稠剂和保护性胶体。

[0191] 在着色的系统中, 典型的包衣组合物含有约15至约90%重量的胶乳聚合物固体, 其来自例如100%丙烯酸类树脂或丙烯酸类共聚物和/或苯乙烯-丙烯酸共聚物和/或醇酸树脂和/或乙烯基聚合物; 约5至约50%重量的添加剂; 和1至60%重量的聚结和/或增塑剂, 其中在示范性实施方式中, 式 (I) 聚结剂的量按干聚合物的重量计是3%至20%, 所述聚合物是例如丙烯酸类共聚物和均聚物, 苯乙烯-丙烯酸类共聚物, 乙烯基丙烯酸类, 乙烯基叔羧酸酯, 氯乙烯共聚物和乙烯基聚合物比如 PVC。

[0192] 示范性胶乳聚合物固体包括一种或多种烯型不饱和单体的反应产物, 其包括但不限于苯乙烯和丙烯酸类的部分水可溶的均聚物或共聚物。这些均聚物和共聚物 (比如部分盐形式) 的实例包括丙烯酸或 (甲基) 丙烯酸的酯, 比如甲基丙烯酸甲酯, 丙烯酸乙酯, 丙烯酸丁酯和/或甲基丙烯酸酯, 2-乙基己基丙烯酸酯, 丙烯酸羟乙酯, 甲基丙烯酸羟乙酯, 丙烯酸羟丁酯, 二丙酮丙酮酰胺, 丙烯酰胺, 二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯, 甲基丙烯酰胺, 羟甲基丙烯酰胺, 苯乙烯, α -甲基苯乙烯, 苯乙烯-丁二烯, 烯丙基甲基丙烯酸甲酯, 及其混合物。其它适宜的粘合剂包括氯乙烯, 偏二氯乙烯, 叔羧酸乙烯酯共聚物, 乙烯醇, 乙酸乙烯酯, 乙烯基甲苯, 乙酸乙烯酯, 丙酸乙烯酯等。

[0193] 胶乳聚合物是包衣组合物领域所熟知的并且不期望如本文描述的该术语的使用有特别限制, 尽管某些胶乳乳液聚合物固有地或与本发明聚结剂组合可以更适合作为包衣组合物。与本发明一起组合有用的商业胶乳乳液聚合物的实例包括但不限于 Rhoplex SG-30, Rhoplex AC-264, Rhoplex HG-706, Rhoplex AC-2508, Maincote PR71 (Dow), Acronal 296D 和 Styrofan ND 593 (BASF Corp.), Aquamac 705 和 Aquamac 588 (Hexion Specialty Chemicals) 等。这些胶乳聚合物还可以用碱可溶的聚合物稳定化。碱可溶的聚合物可以制备如下: 用丙烯酸或 (甲基) 丙烯酸或其它可聚合酸单体制备聚合物, 和通过加入氨或其它碱将聚合物溶剂化。

[0194] 醇酸树脂一般是指脂肪酸-修饰的和油-修饰的聚酯。适宜的醇酸树脂包括但不限于

于上文列举的聚酯,其是用脂肪酸或油修饰的。适宜的醇酸树脂还可以包括但不限于脂族-修饰的,环脂族-修饰的或芳族-修饰的树脂及其组合。

[0195] 包含入包衣组合物的适宜填料如本文描述包括有机或无机基的颜料和矿物或其组合。适宜填料的特定实例包括但不限于锐钛矿和金红石形式的钛氧化物;粘土或叶蜡石(硅酸铝);硅灰石(硅酸钙);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-天然重晶石&钡白(硫酸钡);云母;氧化锌;亚硫酸锌;氧化钠;氧化钾等;及其任何组合。本领域技术人员知晓基于某些特征比如油吸收、亮度、pH、化学惰性、折光率、纯度、颗粒尺寸、分布、形状和长径比来选择包衣组合物中的这些填料。

[0196] 本发明组合物可以通过多种本领域已知方法施用,包括但不限于刷涂、喷雾、滚轧、浸渍、流动包衣等,从而形成膜,其具有约0.1至约10密耳,比如约0.5至5密耳,比如约0.5至3密耳,比如约1至3密耳的干燥厚度。

[0197] 在示范性实施方式中,本发明聚结和/或增塑组合物可以独立地定制以实现特定组合的最终包衣特性。所述最终包衣特性的实例包括但不限于厚度;耐久性;柔韧性;韧性;不透明性或遮盖有效性;光泽水平(例如无光泽,蛋壳,半光泽或光泽);粘性;阻塞抗性;颜料亮度;气味和疏水性。

[0198] 在示范性实施方式中,本发明聚结和/或增塑组合物提供包衣,其具有更高的遮盖力,更高的硬度,增加的阻塞抗性,低气味,降低的吸尘性或其任何组合。

[0199] 本文描述的本发明聚结和/或增塑组合物的实施方式主要是指包衣配制剂,相同的实施方式能够拓展至特定的应用,包括但不限于涂料(例如内部涂料,顶部涂料,外部涂料,手工艺涂料,交通涂料等);粘合剂;墨;调色剂;堵塞剂;密封剂;染料;釉料和底漆。

[0200] 为了促进本发明的更佳理解,下述示范性实施方式描述如下。

实施例

[0201] 下述实施例仅举例说明本发明的具体实施方式和包含根据本发明的组合物和方法与现有技术和/或不属于本发明范围的实施方式的比较。下述实施例并非意在限制本发明的范围和宽度。

[0202] 制备式(IA)、(IB)、(IIA)和(IIB)化合物的方法

[0203] 式(IA)、(IB)、(IIA)和(IIB)化合物一般是已知的和可以购自商业化学经销商或通过现有技术描述的任何方法制备。参见例如Sigma-Aldrich;J.Org.Chem.30,1351-56(1965);Agric.Biol.Chem.1,57-62(1981);J.Org.Chem.60,6872-82(1995);和Syn.Comm.25,245-52(1995)。

[0204] 测量程序

[0205] 在搅拌下将大约3至20%重量(比如3至15%,比如5至15%,比如3至10%,比如5至10%)的包含式(IA)化合物的聚结组合物,和任选与之组合的变化量的式(IIA)或(IIB)化合物,或者式(IB)化合物和与之组合的变化量的式(IIA)化合物,加至聚合物分散液。在1-3小时的陈化时间之后,将聚合物分散液混合物通过取样(drawdown)刮刀施用至经磷酸锌处理的钢面板,形成厚度大约3密耳的干燥膜。在干燥(于20℃约24小时)之后,用各种试验方法评价所得膜。各配制剂的粘度用Thomas Stormer粘度计测试。此外,粘度和流变学行为用配#5纺锤体的Brookfield DVE粘度计测试。全部粘度测量在恒温25℃进行和表示为Krebs

单位 (KU) 或CPS。聚结组合物的%VOC通过ASTM D-2369测试来确定。干燥膜光泽和对比率在取样膜上重复三次测量,所述膜施用于Leneta不透明度图表上,湿膜厚度大约7密耳。光泽测量用BYK-Gardner Tri-Gloss光泽计于25°C,60°C和85°C进行。对比率用手持数字颜色比色计来确定。下垂和平整取样在Leneta不透明度图表进行,和在室温下(R.T.)干燥24小时之后视觉分析。阻塞测试根据ASTM D4946进行和以0-10等级评定,其中0是完全失败和10是完美通过。水解测试用热箱进行,其中将涂抹剂配制剂保持于140°F并且pH和粘度均在长14天的研究期间每2天定期监测。各样品的粘度和pH于25°C测量,每次将它们在2天间隔时间段之间从热箱取出,在测量之后再将其在热箱中继续陈化。结果示于表8。

[0206] 对于包衣效能测试,使用下述可行的ASTM方法、基底和厚度:

[0207] • Stormer粘度,ASTM D562

[0208] • Brookfield粘度,ASTM D2196

[0209] • pH,ASTM E70

[0210] • 干燥时间,ASTM D1640 (循环记录仪),单片玻璃/3密耳

[0211] • 低温聚结24小时。@温度40°F,密封的Leneta图表/3密耳

[0212] • 镜面光泽,ASTM D523,密封的Leneta图表/3密耳

[0213] • 硬度,ASTM D3363,经Zn磷酸盐处理的钢/2密耳

[0214] • 对比率,ASTM D2805,密封的Leneta图表/3密耳

[0215] • 下垂抗性,ASTM D4400,密封的Leneta图表

[0216] • 流动和平整,ASTM D2801 (等级0=最劣,10=最佳),密封的Leneta图表

[0217] • 阻塞抗性,ASTM D4946,密封的Leneta图表/3密耳

[0218] 聚结组合物的效率测量如下:测定将胶乳聚合物MFFT降低至40°F (4.4°C) 需要的聚结组合物量,其是最低的涂抹剂希望施用温度,并且确定在聚结组合物与聚合物分散液之间相容性程度,其一般影响包衣的透明度。

[0219] 一般认为无法接受的是,如果涂抹剂配制剂中存在的聚结剂量按胶乳聚合物固体计超过25%重量,对于非挥发性聚结剂尤其如此,原因是聚结剂将保留在干燥膜中和从而对包衣特性比如硬度、洗涤抗性和阻塞抗性具有有害效果。在包衣当中,丙烯酸类最为普遍地用作粘合剂,从而本发明的一个目的是展示本发明聚结组合物在与常规聚结剂形成共混物中的多功能性。在示范性实施方式中,苯乙烯-丙烯酸乳液具有相对高的聚结剂要求:底漆中15-20%的聚合物固体,大约200g/L的典型VOC。向近零VOC聚结剂的改变会允许制剂师实现0-100g/L的VOC水平,从而有效地延长该常规的苯乙烯-丙烯酸乳液的寿命。

[0220] 自交联的丙烯酸被设计用来帮助制剂师降低聚结剂要求。由于加入本发明的低-VOC聚结组合物,这些包衣适于用TexanolTM配制0-100g/L,其引起用近零-VOC包衣组合物制备包衣。

[0221] 表1. 聚结剂的VOC (%)

聚结溶剂	%VOC
Eastman Optifilm TM 增强剂400	0.70
HTCE-R _A	9.89
HTCE-R _A 和DXE-R _B 的90:10wt.%共混物	18.9
HTCE-R _A 和DXE-R _B 的80:20wt.%共混物	27.8

HTCE-R _A 和DXE-R _B 的70:30wt.%共混物	43.5
HTCE-R _A 和DXE-R _B 的50:50wt.%共混物	50.0
Texanol™	100.0

[0223] HTCE-R_A是式(IA)其中R₁、R₂和R₃各自是甲基。

[0224] DXE-R_B是式(IIA)其中R₄和R₅各自是甲基而X是-(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-或-(CH₂)₄-。

[0225] 如表1所示,评价基于0.5g样品在110℃暴露60分钟的试验之后的重量损失。在试验期间损失的样品部分视为挥发性含量并且确定其重量比。能够清楚地发现,HTCE-R_A本身以及HTCE-R_A和DXE-R_B的共混物展示与Texanol™相比显著更低的VOC水平。

[0226] 展示下述数据以比较在室温下和在低温固化(40°F)干燥的透明包衣。评价的特性包括:干燥24小时的膜的表面粘性,膜透明度,开裂和光泽。如下述实施例1至3所示,聚结组合物能够降低MFFT和产生透明的膜,其展示与低-VOC包衣有关的优异聚结特征。尤其是,用本发明组聚结合物制备透明包衣的配制剂和将它们与Texanol™比较。包衣配制剂制备为最终组合物(重量份),如实施例1和2以及表2和3描述。此外,从包衣组合物形成的包衣的数种相应特性也提供于表2和3中。

[0227] 实施例1

[0228] 该实施例展示,基于HTCE-R₁R₂R₃的聚结剂组合物在聚结特性、透明度方面与常规聚结剂(Texanol™)表现相同或更优,但是对配制剂总VOC贡献很低的-VOCs。表2实施例F-5显示,HTCE-R_A在不展示开裂的低温膜方面优于Texanol™,这指示良好的最低成膜温度(MFFT)特征以及优异的光泽。指示表面粘性的膜干燥时间也相等,这使得HTCE-R_A是用于该类型包衣配制剂的优异选项。

[0229] 表2.评价4wt.%聚结剂组合物水平,使用Rhoplex SG-30(T_g=大约20℃)

物质	对照 (无聚结剂)	F-4	F-5
Rhoplex SG-30 (100%丙烯酸乳液)	127.5	125.0	125.0
DeeFo PI-4 浓缩物(消泡剂)	0.3	0.3	0.3
去离子水	25.0	25.0	25.0
Texanol™	-----	2.5	-----
HTCE-R _A	-----	-----	2.5
总配制剂重量(g)	152.8	152.8	152.8
VOC (g/L)		43.1	4.29
特性			
表面粘性(48 小时)			
R.T.	无	无	无
40 °F	无	无	无
膜透明度			

[0230]

[0231]

R.T.	优异	优异	优异
40 °F	良好	优异	优异
开裂			
R.T.	无	无	无
40 °F	严重	很 SI.	无
60 ° 镜面光泽			
R.T	87.0	89.6	90.0
40 °F	-----	89.1	90.7
20 ° 镜面光泽			
R.T	75.3	76.6	75.7
40 °F	-----	74.4	78.1

[0232] HTCE-R_A是式 (IA) 其中R₁、R₂和R₃各自是甲基。

[0233] 实施例2

[0234] 在该实施例中,选择100%丙烯酸乳液来展示本发明聚结剂组合物的有效性。表3结果显示HTCE-R_A (F-8) 展示与100%VOC Texanol™ (F-7) 相似的效果,但是干燥时间或膜粘性除外。这些不足用实施例F-11改善,其中HTCE-R_A/DXE-R_B的50:50wt.%共混物展示本发明聚结剂组合物能够应对常规聚结剂所存在的不足并且获得很低-VOCs的包衣,其优于制备自100%VOC Texanol™的包衣。

[0235] 表3.评价3.5wt.%聚结剂组合物水平,用Rhoplex AC-264。

[0236]

物质	对照 (无聚结剂)	F-7	F-8	F-10	F-11
Rhoplex AC-264 (100%丙烯酸乳液)	122.10	100.00	100.00	100.00	100.00
DeeFo PI-4 浓缩物(消泡剂)	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24
去离子水	22.00	20.00	20.00	20.00	20.00
Texanol™	-----	2.10	-----	-----	-----
HTCE-R_A	-----	-----	2.10	-----	-----

[0237]

HTCE-R _A / DXE-R _B 的 80:20 wt.%共混物	-----	-----	-----	2.10	-----
HTCE-R _A / DXE-R _B 的 50:50 wt.%共混物	-----	-----	-----	-----	2.10
总配制剂重量(g)	122.34	122.34	122.34	122.34	122.34
VOC (g/L)		37.2	3.71	10.4	20.5
特性					
表面粘性(48 小时)					
R.T.	无	轻度	适中	适中	轻度
40 °F LTC	无	轻度	适中	适中	轻度
膜透明度					
R.T.	优异	优异	优异	优异	优异
40 °F LTC	-----	优异	优异	优异	优异
开裂					
R.T.	无	无	无	无	无
40 °F LTC	严重	无	无	无	无
60 ° 镜面光泽					
R.T	84.9	86.7	86.9	87.3	86.2
40 °F LTC	-----	83.5	85.2	86.9	86.3
20 ° 镜面光泽					
R.T	68.9	71.3	70.6	73.7	65.5
40 °F LTC	-----	66.1	68.6	70.3	70.2

[0238] HTCE-R_A是式 (IA) 其中R₁、R₂和R₃各自是甲基。[0239] DXE-R_B是式 (IIA) 其中R₄和R₅各自是甲基而X是-(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-或-(CH₂)₄-。

[0240] 实施例3

[0241] 在该实施例中,使用基于自交联粘合剂/树脂(Rhoplex HG-706)的配制剂。Rhoplex HG-706是100%丙烯酸乳液,设计用于内部和外部VOC-顺从的光泽和半光泽珐琅,于50g/L VOC产生高效能包衣。该粘合剂的设计不需要存在任何低-VOC聚结剂,但是该粘合剂不希望地在低温不起作用。表4展示HTCE-R_A (F-2) 赋予粘合剂于40oF的优异MFFT特征,具有与Texanol™ (F-1) 相比优异的光泽特性,而且不会不希望地增强任何VOC特征(不同于Texanol™)。

[0242] 表4. 评价3.0wt.%聚结剂组合物水平,用Rhoplex HG-706。

[0243]

物质	对照 (无聚结剂)	F-1	F-2
Rhoplex HG-706 (自交联丙烯酸乳液)	101.35	100.00	100.00
DeeFo PI-4 浓缩物(消泡剂)	0.24	0.24	0.24
去离子水	20.00	20.00	20.00
Texanol™	-----	1.35	-----
HTCE-R _A	-----	-----	1.35
总配制剂重量(g)	121.59	121.59	121.59
VOC (g/L)	0.0	33.4	3.30
特性			
表面粘性(48 小时)			
R.T	无	无	无
40 °F	-----	V.轻度	V.轻度
膜透明度			
R.T	优异	优异	优异
40 °F	-----	V.良好	V.良好
开裂			
R.T	无	无	无
40 °F	严重	无	无
60 ° 镜面光泽			
R.T	86.7	86.7	87.9
40 °F	-----	84.2	85.4
20 ° 镜面光泽			
R.T	64.4	71.2	75.1
40 °F	-----	68.1	72.6

[0244] HTCE-R_A是式 (IA) 其中R₁、R₂和R₃各自是甲基。

[0245] 实施例4

[0246] 在该实施例中,用苯乙烯-丙烯酸乳液来展示HTCE-R_A (F-8) 将其可应用性拓展至仅100%丙烯酸乳液以外的多功能性,如表5所示。

[0247] 表5. 评价16wt.%聚结组合物水平,用Maincote PR-71 (Tg=大约25℃)

[0248]

物质	对照 (无聚结剂)	F-7	F-8
Maincote PR-71 (苯乙烯-丙烯酸乳液)	107.65	100.00	100.00
DeeFo PI-4 浓缩物(消泡剂)	0.24	0.24	0.24
去离子水	20.00	20.00	20.00
丙二醇正丙基醚, PNP	-----	7.65	-----
HTCE-R _A / DXE-R _B 的 80:20 wt.%共混物	-----	-----	7.65
总配制剂重量(g)	127.89	127.89	127.89
VOC (g/L)	0	146.9	42.60
特性			
表面粘性(48 小时)			
R.T	无	V.轻度	严重
膜透明度			
R.T	严重模糊	优异	很良好
开裂			
R.T	严重	无	适中
60° 镜面光泽			
R.T	90.6	92.0	91.4
20° 镜面光泽			
R.T	77.4	73.7	66.3

[0249] HTCE-R_A是式 (IA) 其中R₁、R₂和R₃各自是甲基。

[0250] DXE-R_B是式 (IIA) 其中R₄和R₅各自是甲基而X是-(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-或-(CH₂)₄-。

[0251] 上述实施例用来展示HTCE-R_A不仅作为聚结助剂而且还作为溶剂的相容性。传统地,作为成膜剂的二醇醚(比如乙二醇乙基醚,乙二醇丙基醚,乙二醇丁基醚,丙二醇一丙基醚等)以高浓度用于工业应用的高玻璃化转变硬树脂中。二醇醚被视为高度挥发性的(即100%VOC)和一般产生不希望的干燥时间和湿边问题。表5配制剂F-8展示HTCE-R_A/DXE-R_B的80:20wt.%共混物是作为聚结剂的二醇醚(配制剂F-7)的有效备择,其具有更低的VOC含量和避免任何湿边问题,这明显展示于与二醇醚比较的表面粘性特性。

[0252] 实施例5

[0253] 在该实施例中,制备6个样品(下表6的F9至F14)用于在基于Rhoplex SG-30丙烯酸乳液的白色内部半光泽配制剂中测试,其中改变聚结剂组成。与F9至F14有关的表7结果展示本发明聚结剂组合物的有效性,其出乎意料地实现优异的包衣配制剂。

[0254] 表6. 丙烯酸包衣配制剂中的各种5.00wt.%聚结剂组合物

物质	F9		F10		F11		F12		F13		F14	
	磅	加仑	磅	加仑	磅	加仑	磅	加仑	磅	加仑	磅	加仑
水	150.2	18.03	150.2	18.03	150.2	18.03	150.2	18.03	150.2	18.03	150.2	18.03
丙二醇	34.6	4	34.6	4	34.6	4	34.6	4	34.6	4	34.6	4
Tamol 731A 颜料分散剂	6	0.65	6	0.65	6	0.65	6	0.65	6	0.65	6	0.65
Triton CF-10	1	0.11	1	0.11	1	0.11	1	0.11	1	0.11	1	0.11
BYK 022 消泡剂	1	0.12	1	0.12	1	0.12	1	0.12	1	0.12	1	0.12
Ti-纯 R-706 金红石二氧化钛	250	7.54	250	7.54	250	7.54	250	7.54	250	7.54	250	7.54
**高速分散为 7-8 N.S.的质地，然后添加： **												
Rhoplex SG-30 丙烯酸乳液	501.4	56.75	501.4	56.75	501.4	56.75	501.4	56.75	501.4	56.75	501.4	56.75
Texanol™	12.5	1.61	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
HTCE-R _A	---	---	12.5	1.35	---	---	---	---	---	---	---	---
HTCE-R _A /Texanol™	---	---	---	---	12.5	1.35	---	---	---	---	---	---
50:50 HTCE-R _A /Texanol™(8.53 wt/gal)	---	---	---	---	---	---	12.5	1.46	---	---	---	---
30:70 HTCE-R _A /Texanol™(8.27 wt/gal)	---	---	---	---	---	---	---	---	12.5	1.51	---	---
50:50 HTCE-R _A /OptiFilm 300 (8.46 wt/gal)	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	12.5	1.48

[0255]

[0256]

气雾剂 OT-75	1.5	0.16	1.5	0.16	1.5	0.16	1.5	0.16	1.5	0.16	1.5	0.16
BYK 022 消泡剂	1	0.12	1	0.12	1	0.12	1	0.12	1	0.12	1	0.12
28%氢氧化铵	1	0.13	1	0.13	1	0.13	1	0.13	1	0.13	1	0.13
Acrysol RM-2020 NPR 增稠剂	17.3	2	17.3	2	17.3	2	17.3	2	17.3	2	17.3	2
Acrysol SCT-275 增 稠剂	13.3	1.55	13.3	1.55	13.3	1.55	13.3	1.55	13.3	1.55	13.3	1.55
水	60.2	7.23	62.5	7.49	62.5	7.49	60.6	7.28	61.1	7.33	60.5	7.26
总和	1051	100	1053.3	100	1053.3	100	1051.4	100	1051.9	100	1051.3	100
特性												
总重量固体	48.87%，不计 Texanol™	48.62%， 不计 HTCE-R _A	48.62%， 不计 HTCE-R _A / DXE-R _B	48.71%， 不计 50:50 HTCE-R _A /Texanol™	48.68%， 不计 30:70 HTCE-R _A /Texanol™	48.71%， 不计 HTCE-R _A / OptiFilm 300						
		49.69%， ， 计 HTCE-R _A	49.47%， ， 计 HTCE-R _A / DXE-R _B	49.25%， ， 计 50:50 HTCE-R _A /Texanol™	49.01%， ， 计 30:70 HTCE-R _A /Texanol™	49.24%， ， 计 HTCE-R _A / OptiFilm 300						
总体积固体	35.32%， 不计 Texanol™	35.32%， 不计 HTCE-R _A	35.32%， 不计 HTCE-R _A / DXE-R _B	35.32%， 不计 HTCE-R _A /Texanol™	35.32%， 不计 30:70 HTCE-R _A /Texanol™	35.32%， 不计 HTCE-R _A / OptiFilm 300						
		36.54%， ， 计 HTCE-R _A	36.29%， ， 计 HTCE-R _A / DXE-R _B	35.92%， ， 计 50:50 HTCE-R _A /Texanol™	35.68%， ， 计 30:70 HTCE-R _A /Texanol™	35.92%， ， 计 HTCE-R _A / OptiFilm 300						
PVC (%)	22.05	22.05	22.05	22.05	22.05	22.05						
VOC (计算) g/l	147.5	115.6	122.2	131.4	138.1	131.3						

[0257] HTCE-R_A是式 (IA) 其中R₁、R₂和R₃各自是甲基。

[0258] 表7. 评价基于Rhoplex SG-30丙烯酸乳液的白色内部半光泽配制剂的特性, 使用各种聚结剂组合物

[0259]

特性	F-9	F10	F-11	F12	F13	F14
总重量固体, %	48.87	49.69	49.47	49.25	49.01	49.24
总体积固体, %	35.32	36.54	36.29	35.92	35.68	35.92
PVC, %	22.05	22.05	22.05	22.05	22.05	22.05
VOC (理论), g/l	147.5	115.6	122.2	131.4	138.1	131.3
VOC 降低, %	-----	21.63	17.15	10.92	6.37	10.98
Stormer 粘度(K.U.)	106	104	104	104	106	106
Brookfield 粘度(cps)						
10 rpm	10560	8600	8920	9240	10160	9480
100 rpm	3812	3080	3192	3364	3508	3520
触变指数	2.77	2.79	2.80	2.74	2.90	2.69
pH	9.60	9.58	9.54	9.60	9.61	9.59

[0260]

干燥时间(hrs)						
指触干燥	0.50	0.60	0.40	0.50	0.40	0.30
表面干燥	0.70	0.75	1.10	1.20	1.10	0.90
Zapon 测试仪 (200 g)在 R.T.进行 24 小时	通过	通过	通过	通过	通过	通过
低温聚结(40 °F)	无开裂	无开裂	无开裂	无开裂	无开裂	无开裂
镜面光泽						
85 °	96.5	97.9	97.4	95.9	96.5	95.7
60 °	63.6	70.9	72.3	70.5	71.0	70.0
20 °	27.4	33.8	38.2	35.5	36.4	33.3
镜面光泽						
24 小时						
85 °	97.4	98.5	95.6	98.7	99.9	97.9
60 °	72.0	73.3	70.0	74.6	72.1	71.8
20 °	32.9	36.7	36.7	40.2	37.0	36.4
240 小时						
85 °	97.7	98.5	95.7	98.3	98.4	94.4
60 °	71.0	74.3	73.0	72.7	71.4	71.8
20 °	36.1	38.5	39.5	35.0	36.1	35.0
铅笔硬度						
24 小时	4B	5B	5B	5B	5B	5B
240 小时	B	2B	B	B	2B	2B
下垂抗性	>12 密耳	>12 密耳	>12 密耳	>12 密耳	>12 密耳	>12 密耳
流动和平整	0	3	0	1	0	0
阻塞抗性	8	7	8	7	7	6

[0261] 表7结果展示HTCE-R_A与最广泛使用的聚结剂Texanol™相比效果很类似或更佳。尤其是,HTCE-R_A干燥时间和膜硬度基本上类似Texanol™,同时实现大于20%的VOC降低、无气味且具有优异的流动和平整特性。除了HTCE-R_A的独立效果之外,HTCE-R_A与商品Texanol™和Optifilm 300的共混物展示相似效果,其中观察到VOC减少和气味和优异流动和平整特性与HTCE-R_A含量成比例。

[0262] 表8显示类似表6所示组合物的各种包衣组合物,具有少量修饰的二氧化钛颜料等级和更低的增稠剂浓度。此外,将两种其它代表性的本发明聚结化合物HTCE-R_{iBu} (式 (IA) 其中R₁、R₂和R₃各自是异丁基) (F18) 和HTCE-R_{Bu} (式 (IA) 其中R₁、R₂和R₃各自是正丁基) (F19) 以及HTCE-R_{Bu}和Texanol™ (F20) 的50/50重量%共混物与可商购的Myrifilm™ (Myriant), Texanol™ (Eastman) 和Optifilm™增强剂400 (Eastman) 一起测试。Optifilm™增强剂400和Myrifilm™均因其低VOC特征而测试。

[0263] 表8. 在白色内部半光泽涂抹剂中具有5.0wt.%的各种聚结剂的配制剂

	Texanol™		Myrifilm™		Optifilm™ 增强剂 400		HTCE-R _{iBu}		HTCE-R _{Bu}		50:50 wt.% HTCE-R _{Bu} /Texanol™	
配制剂	F15		F16		F17		F18		F19		F20	
	磅	加仑	磅	加仑	磅	加仑	磅	加仑	磅	加仑	磅	加仑
水	150.2	18.03	150.2	18.03	150.2	18.03	150.2	18.03	150.2	18.03	150.2	18.03
丙二醇	34.6	4	34.6	4	34.6	4	34.6	4	34.6	4	34.6	4
Tamol 731A 颜料分散剂	6	0.65	6	0.65	6	0.65	6	0.65	6	0.65	6	0.65
Triton CF-10	1	0.11	1	0.11	1	0.11	1	0.11	1	0.11	1	0.11
BYK 022 消泡剂	1	0.12	1	0.12	1	0.12	1	0.12	1	0.12	1	0.12
Kronos 2300 金红石二氧化钛	250	7.54	250	7.54	250	7.54	250	7.54	250	7.54	250	7.54

[0264]

高速分散至 7-8 N.S.的质地，然后添加下述组分：

Rhoplex SG-30 丙烯酸乳液	501.4	56.75	501.4	56.75	501.4	56.75	501.4	56.75	501.4	56.75	501.4	56.75
Texanol™	12.5	1.58	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Myrifilm™	---	---	12.5	1.62	---	---	---	---	---	---	---	---
Optifilm™ 增强剂 400	---	---	---	---	12.5	1.55	---	---	---	---	---	---
HTCE-R _{iBu}	---	---	---	---	---	---	12.5	1.56	---	---	---	---
HTCE-R _{Bu}	---	---	---	---	---	---	---	---	12.5	1.52	---	---
HTCE-R _{Bu} /Texanol™(50:50 wt.%)	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	12.5	1.55
气雾剂 OT-75	1.5	0.16	1.5	0.16	1.5	0.16	1.5	0.16	1.5	0.16	1.5	0.16
BYK 022 消泡剂	1	0.12	1	0.12	1	0.12	1	0.12	1	0.12	1	0.12

[0265]

28%氢氧化铵	1	0.13	1	0.13	1	0.13	1	0.13	1	0.13	1	0.13
Acrysol RM-2020 NPR 增稠剂	13.6	1.56	13.6	1.56	13.6	1.56	13.6	1.56	13.6	1.56	13.6	1.56
Acrysol SCT-275 增稠剂	9.8	1.14	9.8	1.14	9.8	1.14	9.8	1.14	9.8	1.14	9.8	1.14
水	60.2	7.23	60.2	7.23	60.2	7.23	60.2	7.23	60.2	7.23	60.2	7.23
总和	1043.8	99.12	1043.8	99.16	1043.8	99.09	1043.8	99.1	1043.8	99.06	1043.8	99.09

[0266] HTCE-R_{Bu} 是式 (IA) 其中 R₁、R₂ 和 R₃ 各自是丁基。[0267] HTCE-R_{iBu} 是式 (IA) 其中 R₁、R₂ 和 R₃ 各自是异丁基。

[0268] 示于表8的测试组合物F15至F20的观察特性描述于表9。结果显示, Myrifilm™ 展示最低的阻塞抗性并且未通过用Zapon测试仪完成的不粘时间试验。与Optifilm™ 增强剂400和Myrifilm™ 相比, HTCE-R_{iBu} 和HTCE-R_{Bu} 均被发现产生类似Texanol™ 的更低的粘度和触变指数(指出与涂抹剂配制剂的良好相容性), 以及相比Texanol™ 接近32%的VOC降低。

[0269] 表9. 具有各种聚结剂的白色内部半光泽涂抹剂的特性

[0270]

	Texanol TM	Myrifilm TM	Optifilm TM 增强剂 400	HTCE-R _{iBu}	HTCE-R _{Bu}	50:50 HTCE-R _{Bu} /Texanol TM wt. %
特性	F-15	F16	F-17	F18	F19	F20
总重量固体, %	48.93	49.85	50.13	50.05	50.11	49.31
总体积固体, %	35.49	36.85	37.07	36.96	37.03	36.09
PVC, %	22.05	22.05	22.05	22.05	22.05	22.05
VOC (g/l)	147	113	110	112	110	129
Stormer 粘度(K.U.)	112	124	121	123	123	122
Brookfield 粘度(cps)						
10 rpm	14100	23500	23900	21700	19600	22100
100 rpm	4040	5990	5700	5660	5650	5050
触变指数	3.49	3.92	4.19	3.83	3.47	4.38
pH	9.94	10.39	10	10.27	10.02	9.91
干燥时间(hrs)						
指触干燥	0.6	0.75	0.75	0.75	0.8	0.65
表面干燥	0.75	0.95	0.9	0.95	1.1	1
完全干燥	>12	>12	>12	>12	>12	>12
镜面光泽(R.T.)						

[0271]

24 小时						
85 °	99.6	98	99.2	97.7	97.6	95
60 °	71.8	71.3	71.2	73.6	74	68.3
20 °	35.6	38.9	42.9	41.3	42.4	34.9
336 小时						
85 °	99.7	97.8	97.7	98.2	98.5	96.7
60 °	72	72.2	74.4	74.1	73.9	68.2
20 °	35.9	39	42.9	42.6	43	33.2
低温聚结(40° F)	通过: 无开裂	通过: 无开裂	通过: 无开裂	通过: 无开裂	通过: 无开裂	通过: 无开裂
镜面光泽(40° F)						
85 °	101.2	94.4	98.1	95.1	97	97.3
60 °	74.3	74	76.9	77	74.2	74.1
20 °	38.9	48.6	50.3	49.1	48.8	44.1
铅笔硬度						
24 小时	5B	5B	5B	5B	5B	5B
96 小时	2B	2B	2B	2B	2B	2B
240 小时	B	2B	2B	2B	2B	2B
对比率	0.995	0.993	0.991	0.992	0.992	0.994
下垂抗性	>12 密耳	>12 密耳	>12 密耳	>12 密耳	>12 密耳	>12 密耳
流动&平整	0	0	0	0	0	0
Zapon 测试仪 (1 wk.固化- 200g 负载-10 秒)	通过	未通过	通过	未通过	通过	通过
阻塞抗性	8	5	6	6	7	7

[0272] HTCE-R_{Bu}是式(IA)其中R₁、R₂和R₃各自是丁基。[0273] HTCE-R_{iBu}是式(IA)其中R₁、R₂和R₃各自是异丁基。

[0274] 可以注意到,在存在较高浓度例如8-12%的TexanolTM或其它高VOC组分的包衣中,在HTCE-R_{iBu}和HTCE-R_{Bu}也存在的情况下仍然能够实现显著量的VOC降低,而不危害涂抹剂组合物的粘度和相容性。

[0275] 实施例6

[0276] 在该实施例中,测试配制剂F17 (Optifilm™增强剂400) 和F19 (HTCE-R_{Bu}) 以确定在140°F周期性热箱处理期间的pH和粘度变化,这指示聚结剂在涂抹剂中的水解稳定性。

[0277] 表10.评价含5wt.%聚结剂的白色内部半光泽涂抹剂配制剂的pH和水解热箱稳定性。

[0278]

		初始	第2天	第4天	第7天	第9天	第11天	第14天
粘度(CPS), 于 100 RPM, 25°C	Optifilm™ 增强剂 400	5700	5640	5370	6340	6450	5160	4570
	HTCE-R _{Bu}	5650	6020	6010	6300	6350	6200	5940
pH, 在 25°C	Optifilm™ 增强剂 400	10	10.24	10.19	9.95	10.03	9.98	9.95
	HTCE-R _{Bu}	10.02	10.27	10.15	10.04	9.95	9.89	9.78

[0279] HTCE-R_{Bu}是式 (IA) 其中R₁、R₂和R₃各自是丁基。

[0280] 表10所示结果清楚指出,HTCE-R_{Bu}在经历热箱条件2周时间段保持其pH和粘度方面是稳定的,类似商业使用的物质比如Eastman's Optifilm™增强剂400。

[0281] 应理解,为了获得提及的目标和优势可以对本文描述的发明进行变化和修饰,这属于本领域技术人员范围以内。虽然本发明已通过提及本发明公开的实施方式描述和定义,该提及并不意味着限制本发明,并且不能进一步推断这种限制。另外,叙述和描述的本发明实施方式仅是示范性的且并不穷举本发明范围。因而,本发明期望仅受所附权利要求中描述的主旨和范围限制。本文引用的全部公开通过援引整体并入。