



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113811287 B

(45) 授权公告日 2023.11.17

(21) 申请号 202080026961.3

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限公司

11240

(22) 申请日 2020.04.03

专利代理人 杜兆东

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 113811287 A

(51) Int.CI.

A61K 8/87 (2006.01)

(43) 申请公布日 2021.12.17

A61K 8/891 (2006.01)

(30) 优先权数据

A61Q 1/06 (2006.01)

62/830,061 2019.04.05 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.09.30

(56) 对比文件

US 2013274396 A1, 2013.10.17

(86) PCT国际申请的申请数据

CN 105491995 A, 2016.04.13

PCT/US2020/026635 2020.04.03

CN 107586497 A, 2018.01.16

(87) PCT国际申请的公布数据

CN 108913008 A, 2018.11.30

W02020/206296 EN 2020.10.08

US 2008103237 A1, 2008.05.01

(73) 专利权人 朗盛公司

US 2008269411 A1, 2008.10.30

地址 美国宾夕法尼亚州

US 2009326121 A1, 2009.12.31

(72) 发明人 斯蒂芬·芬利·福斯特

US 2015299499 A1, 2015.10.22

布拉德利·莱斯·法雷尔

叶咏年等.《最新全科医师用药手册》.天津

埃米莉·麦克布赖德

科学技术出版社, 2006, 700.

凯尔·杰弗里·波塞尔特

陆刚.乳胶漆涂装涂料中的成膜助剂及其应

朱莉·O·沃恩-比格

用.乙醛醋酸化工.2013, (第12期), 26-31.

萨拉·L·斯特罗瑟

审查员 邱棋

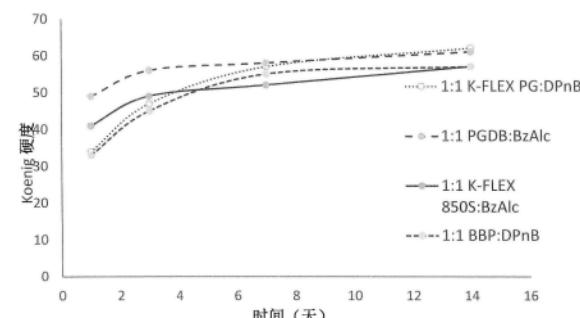
(54) 发明名称

权利要求书3页 说明书38页 附图81页

用于改善水性聚合物膜特性的低VOC多功能添加剂

多功能添加剂共混物来改善水性聚合物体系的特性, 将有机酸掺入水性涂料以增强除了其他特性外的抗闪锈性的方法。

(57) 摘要



CN 113811287 B

低VOC多功能添加剂共混物除了聚结之外, 还对水性涂料或其他水性聚合物成膜组合物提供除其他特性外, 提高的硬度、硬度发展、抗刮擦性、抗结块性、抗沾污性、湿附着性和抗腐蚀(闪锈)性, 并且由已知的低挥发性聚结剂结合某些高挥发性组分构成, 这些组分中的一些不是已知的, 迄今也没有用作聚结剂。已发现本发明的共混物协同作用以提供水性聚合物配制品的聚结和特性的出乎意料改善, 同时仍向配制品提供低VOC含量。本发明还涉及通过使用本发明的低VOC

1. 一种低VOC多功能添加剂共混物,包含:

a. 至少一种低挥发性组分,该组分选自丙二醇二苯甲酸酯、二乙二醇二苯甲酸酯、二丙二醇二苯甲酸酯、三乙二醇二辛酸酯和三乙二醇双(乙基己酸酯-2),与以下共混:

b. 至少一种高挥发性组分,该组分选自苯甲醇、3-苯基丙醇、2-甲基-3-苯基丙醇、 $\beta$ -甲基肉桂醇和香草醛,

其中该多功能添加剂共混物不包括2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯的共混物,

其中在水性聚合物成膜组合物中使用之前,将所述至少一种低挥发性组分与所述至少一种高挥发性组分共混,

其中所述至少一种高挥发性组分与所述至少一种低挥发性组分的比率为10:1至1:10。

2. 根据权利要求1所述的低VOC多功能添加剂共混物,其中,该低挥发性组分是丙二醇二苯甲酸酯、二乙二醇二苯甲酸酯、二丙二醇二苯甲酸酯或它们的任意混合物,并且该高挥发性组分是苯甲醇。

3. 根据权利要求1所述的低VOC多功能添加剂共混物,其中,该低挥发性组分是三乙二醇二辛酸酯或三乙二醇双(乙基己酸酯-2),并且该高挥发性组分是苯甲醇。

4. 根据权利要求1所述的低VOC多功能添加剂共混物,其中,该低挥发性组分是丙二醇二苯甲酸酯、二乙二醇二苯甲酸酯、二丙二醇二苯甲酸酯或它们的任意混合物,并且该高挥发性组分是3-苯基丙醇。

5. 根据权利要求1所述的低VOC多功能添加剂共混物,其中,该低挥发性组分是丙二醇二苯甲酸酯、二乙二醇二苯甲酸酯、二丙二醇二苯甲酸酯或它们的任意混合物,并且该高挥发性组分是2-甲基-3-苯基丙醇。

6. 根据权利要求1所述的低VOC多功能添加剂共混物,由以下组成:

a. 苯甲醇和二苯甲酸酯共混物,其中苯甲醇与二苯甲酸酯共混物的比率为1:1;或

b. 苯甲醇和二苯甲酸酯共混物,其中苯甲醇与二苯甲酸酯共混物的比率为1:2;或

c. 苯甲醇和二苯甲酸酯共混物,其中苯甲醇与二苯甲酸酯共混物的比率为1:3;或

d. 苯甲醇和三乙二醇双(乙基己酸酯-2),其中苯甲醇与三乙二醇双(乙基己酸酯-2)的比率为1:1,

其中该二苯甲酸酯共混物包含二乙二醇二苯甲酸酯和二丙二醇二苯甲酸酯的混合物或二乙二醇二苯甲酸酯、二丙二醇二苯甲酸酯和1,2-丙二醇二苯甲酸酯的混合物。

7. 根据权利要求1所述的低VOC多功能添加剂共混物,由以下组成:苯甲醇和三乙二醇二辛酸酯,其中苯甲醇与三乙二醇二辛酸酯的比率为1:1。

8. 根据权利要求1所述的低VOC多功能添加剂共混物,其中该至少一种高挥发性组分与该至少一种低挥发性组分的比率是1:1。

9. 一种水性涂料,其包含根据权利要求1-8中任一项所述的低VOC多功能添加剂共混物。

10. 根据权利要求9所述的水性涂料,其包含苯乙烯-丙烯酸粘合剂。

11. 根据权利要求9所述的水性涂料,其包含乙烯基丙烯酸粘合剂。

12. 根据权利要求9所述的水性涂料,其包含100%丙烯酸粘合剂。

13. 根据权利要求9所述的水性涂料,其包含乙酸乙烯酯-乙烯粘合剂。

14. 根据权利要求9所述的水性涂料,其包含基于醇酸树脂的粘合剂。

15. 根据权利要求9所述的水性涂料,其包含:

- a. 粘合剂,
- b. 所述低VOC多功能添加剂共混物,
- c. 颜料,
- d. 表面活性剂,以及
- e. 流变改性剂,

其中基于100克粘合剂,该低VOC多功能添加剂共混物以相对于所述粘合剂的0.1至15wt.%存在。

16. 根据权利要求9所述的水性涂料,其包含:

粘合剂,该粘合剂包含选自以下的聚合物或树脂:乙烯基聚合物、聚氨酯、聚酰胺、多硫化物、纤维素聚合物、聚乙酸乙烯酯及其共聚物、聚丙烯酸酯及其共聚物、丙烯酸类及其共聚物、环氧树脂、苯酚-甲醛聚合物、三聚氰胺、醇酸树脂和叔碳酸的乙烯基酯;

其中基于100克所述粘合剂,该低VOC多功能添加剂共混物以相对于所述粘合剂的0.1至15wt.%存在。

17. 根据权利要求16所述的水性涂料,其中,该乙烯基聚合物选自乙酸乙烯酯、偏二氯乙烯、富马酸二乙酯、马来酸二乙酯或聚乙烯醇缩丁醛;其中该聚乙酸乙烯酯及其共聚物选自乙烯-乙酸乙烯酯;其中

该聚丙烯酸酯及其共聚物选自甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸苄酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯或丙烯酸2-乙基己酯,其中该丙烯酸类及其共聚物选自100%丙烯酸、甲基丙烯酸,乙烯基丙烯酸类、苯乙烯化丙烯酸类和丙烯酸环氧树脂杂化物。

18. 根据权利要求9所述的水性涂料,其中所述水性涂料是直接到金属涂料。

19. 根据权利要求18所述的水性涂料,其中所述低VOC多功能添加剂共混物的高挥发性组分是苯甲醇并且所述低挥发性组分是丙二醇二苯甲酸酯、二乙二醇二苯甲酸酯、二丙二醇二苯甲酸酯或它们的任意共混物。

20. 根据权利要求19所述的水性涂料,其中所述低挥发性组分是丙二醇二苯甲酸酯。

21. 根据权利要求19所述的水性涂料,还包含苯甲酸钠。

22. 根据权利要求18所述的水性涂料,还包含苯甲酸。

23. 根据权利要求19所述的水性涂料,还包含苯甲酸。

24. 根据权利要求16所述的水性涂料,该粘合剂包含硝化纤维素。

25. 一种改善水性涂料抗微生物特性的方法,包括将以下项的共混物添加到所述水性涂料的步骤:

a. 至少一种低挥发性组分,该组分选自丙二醇二苯甲酸酯、二乙二醇二苯甲酸酯、二丙二醇二苯甲酸酯、三乙二醇二辛酸酯和三乙二醇双(乙基己酸酯-2),以及

b. 至少一种高挥发性组分,该组分选自苯甲醇、3-苯基丙醇、2-甲基-3-苯基丙醇和香草醛,

其中该共混物不包括2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯的共混物,

其中在添加到所述水性涂料之前,将所述至少一种低挥发性组分与所述至少一种高挥发性组分共混,

其中所述至少一种高挥发性组分与所述至少一种低挥发性组分的比率为10:1至1:10。

26. 一种用于将苯甲酸掺入权利要求9-24中任一项所述的水性涂料中的方法,包括通过在反应中使用范围从1%至30%的百分比摩尔过量的苯甲酸合成具有百分比摩尔过量苯甲酸的二苯甲酸酯以形成过量酸的二苯甲酸酯的步骤,其中过量苯甲酸以足以改善抗闪锈性的浓度存在。

27. 根据权利要求26所述的方法,还包括将苯甲醇添加到该过量酸的二苯甲酸酯中以形成所述低VOC多功能添加剂共混物。

28. 一种将苯甲酸掺入权利要求9-24中任一项所述的水性涂料中的方法,包括将苯甲酸以足以在添加到水性直接到金属涂料配制品中时改善抗闪锈性的浓度溶解在二苯甲酸酯中。

29. 一种用于水性涂料的着色剂分散体,包含根据权利要求1-8中任一项所述的低VOC多功能添加剂共混物和分散在所述低VOC多功能添加剂共混物中的着色剂。

30. 一种水性着色剂,其包含:

- a. 颜料或着色剂,
- b. 分散剂,
- c. 根据权利要求1-8中任一项所述的低VOC多功能添加剂共混物,以及
- d. 水。

31. 一种溶剂型着色剂,其包含:

- a. 颜料或着色剂,
- b. 分散剂,
- c. 根据权利要求1-8中任一项所述的低VOC多功能添加剂共混物,以及
- d. 溶剂。

32. 根据权利要求1-8中任一项所述的低VOC多功能添加剂共混物在水性聚合物成膜组合物中的用途,这些组合物包括:OEM涂料、室内与室外油漆、金属涂料、直接到金属涂料、船舶涂料、膜涂料、乙烯基膜组合物、木器涂料、木器处理剂、纸涂料、织物涂料、纺织品涂料、墙纸涂料、装饰涂料、构造涂料、水泥涂料、地板涂料、清漆、油墨、水性着色剂、溶剂型着色剂、粘合剂组合物、胶、密封剂或堵缝剂。

33. 根据权利要求1-8中任一项所述的低VOC多功能添加剂共混物在水性聚合物成膜组合物中的用途,这些组合物包括:工业涂料。

34. 根据权利要求1-8中任一项所述的低VOC多功能添加剂共混物在水性聚合物成膜组合物中的用途,这些组合物包括:建筑涂料。

35. 一种粘合剂组合物,其包含根据权利要求1-8中任一项所述的低VOC多功能添加剂共混物。

36. 一种密封剂组合物,其包含根据权利要求1-8中任一项所述的低VOC多功能添加剂共混物。

37. 一种油墨组合物,其包含根据权利要求1-8中任一项所述的低VOC多功能添加剂共混物。

## 用于改善水性聚合物膜特性的低VOC多功能添加剂

### 技术领域

[0001] 本发明涉及用于水性聚合物成膜组合物的低挥发性有机化合物(VOC)多功能添加剂，其除了提供聚结功能之外，还提供由其形成的膜的改善特性，包括硬度、抗刮擦性、抗结块性和抗闪锈性(除其他特性外)。本发明还涉及通过使用本发明的多功能添加剂共混物来提高和改善水性聚合物成膜组合物(包括但不限于涂料)的硬度和抗刮擦性(除其他特性外)的方法。共混物包含传统的低挥发性聚结剂结合高挥发性组分(其中的一些是未知的且先前也没有用作聚结剂)。已经发现高挥发性组分与传统低挥发性组分的某些组合协同地起作用以改善水性聚合物膜的特性，同时大大降低VOC含量。本发明还涉及使用本发明的低VOC多功能添加剂共混物改善水性涂料特性的方法。

### 背景技术

[0002] 各种涂料应用可能需要良好的表面硬度作为由涂料形成的膜的关键特征。涂料硬度是工具零件的耐磨涂料和耐磨堆焊、以及隔热和防水涂料的重要特性。除本领域技术人员已知的其他原因外，水性涂料的硬度发展对于抗结块性和沾污、防止磨损、抗压痕和抗刮擦、以及改善阻隔特性是关键的。抗刮擦性也是涂料中高度期望的，特别是对于需要频繁洗涤的经涂覆的表面。一些本发明的共混物使得如本文描述的一些涂料体系的抗刮擦性得到极大改善。

[0003] 用于提高硬度的许多方法是已知的。作为一个实例，可以通过使用各种填料，如矿物添加剂、黏土和其他增稠剂来提高涂料的硬度。一些聚合物组合物包括“高固体”含量，也被认为有助于提高硬度。可以选择具有一定硬度或粒度的粘合剂。涂料的特性还可以通过使用粘合剂共混物或改变粘合剂内某些单体的存在来改变。改变涂料的厚度也可以导致改善的硬度。改善硬度连同其他特性的其他方法包括使用核壳、阶段式组成或在组合物中包含交联基团。其他方法在本领域中是已知的。虽然这些改善硬度和其他特性的方法已经取得了成功，但在一定程度上，持续努力开发方法和添加剂，以进一步改善特性，并且对涂料提供附加的功能。

[0004] 除了硬度和改善的抗刮擦性之外，一些涂料和其他水性聚合物组合物还需要防腐蚀性。通过举例的方式，由于涂料的性质是水性体系，因此尤其乳胶直接到金属(direct-to-metal)涂料的防腐、特别是抗闪锈性是有必要的。当施用于金属表面时，水性涂料配制品具有离子电解质、水和氧气，所有这些都是发生腐蚀所需的。这可能导致在金属表面上形成闪锈。已知有机酸和有机盐(如苯甲酸和苯甲酸钠)通过吸附到金属离子上并且防止溶解到水性环境中通过阳极保护提供腐蚀保护。通常，这些有机酸和有机盐在整个配制过程中分开添加；然而，由于苯甲酸的低水溶性，因此将苯甲酸掺入水性聚合物体系可能具有挑战性。

[0005] 在持续努力改善涂料的特性的同时，消费者和环境监管机构继续推动降低涂料中挥发性有机化合物(“VOC”)的含量。VOC是含碳化合物，其容易气化或蒸发到空气中，在空气中可能与其他元素或化合物发生反应。VOC在油漆和涂料工业中在包含VOC的产品的制造和

使用中是特别关注的。在油漆和涂料的制造中使用VOC可能在某些情况下导致工厂空气质量差并且工人暴露于有害化学品。类似地,经常暴露于有害VOC蒸气的含有VOC的油漆和涂料的油漆工和其他使用者可能遭受健康问题。暴露于VOC的人可能遭受许多健康问题,包括但不限于几种类型的头痛、癌症、脑功能受损、肾和肝功能异常、呼吸困难和其他健康问题。

[0006] 具有高VOC含量的油漆和涂料也被视为是环境危害。它们是仅次于汽车的向大气中排放VOC的第二大来源,造成每年排放约110亿磅。为了保护制造工人和最终用户,已实施相关法规。消费者也需要更安全的替代品。配制品设计师可以减少或替换涂料中使用的最具挥发性的组分,这在一定程度上减少了VOC问题,但可能导致性能下降。期望的是,低VOC含量的油漆或涂料应具有至少与具有较高VOC含量的油漆或涂料相同的性能。为此,原材料供应商继续需要开发新的低VOC产品用在油漆和涂料中,这些产品保持VOC含量较低,但不损害性能。

[0007] 历史上,在涂料组合物中使用的挥发性的但通常是非常必要的组分是成膜助剂,即聚结剂。聚结剂允许涂料配制品设计师使用常规的、公认的乳胶乳液,与不需要聚结剂的基于低 $T_g$ 聚合物的涂料相比,这些乳液成本较低并且能够使其实现优越的性能。聚结剂通过软化分散的聚合物并且使其熔化或形成连续的膜促进膜的形成。然后聚结剂将从膜中部分或完全挥发出来,使膜恢复其大部分原有的物理特性。选择改善油漆/涂料膜的特性(如硬度、光泽度、抗刮擦性和抗结块性)的聚结剂。还基于各种特性选择聚结剂,这些特性包括但不限于挥发性、可混和性、稳定性、相容性、易用性和成本。传统的聚结剂是高度挥发性的并且可能对油漆或涂料的VOC含量有显著贡献。

[0008] 成膜助剂是本领域已知的。尽管事实上根据EPA 24ASTM D2369测试方法,工业标准物2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯(TXMB)(作为Eastman Texanol<sup>TM</sup>可从伊士曼化工公司(Eastman Chemical)商购的)是100%挥发性的,但是其过去和现在被广泛使用。其他成膜助剂包括二醇醚,如二乙二醇单甲醚(DEGME)、丁基溶纤剂(乙二醇单丁醚)、丁基卡必醇<sup>TM</sup>(二乙二醇单丁醚)和二丙二醇正丁基醚(DPnB)(其也是用作聚结剂或聚结溶剂的高挥发性组分)。高度挥发性的聚结剂对膜的VOC有显著贡献,从聚结阶段开始并且持续其后的持续时间段。这进而可能影响膜周围的空气质量,这种影响显现为难闻的气味。

[0009] 由于这些问题,已经存在的趋势是开发和使用挥发性更低、更持久的成膜助剂用于涂料和其他成膜组合物。通过举例的方式,可从伊士曼化工公司商购的Optifilm<sup>TM</sup>增强剂400(或OE-400)是更新的较低的VOC聚结剂,该聚结剂已成为较低VOC含量聚结剂的行业基准,并已经在安全数据表中认定为三乙二醇双(乙基己酸酯-2),也被称为三乙二醇二辛酸酯(TEGDO),可从多家供应商处商购。另一种有用的低VOC聚结剂是COASOL<sup>TM</sup>(陶氏公司(Dow)),其是己二酸、戊二酸和丁二酸的精制二异丁基酯按特定比例的混合物,据说特征为低气味和低蒸气压。还其他有用的低VOC聚结剂包括柠檬酸盐和其他己二酸盐。

[0010] 此外,增塑剂被称为乳胶漆和其他涂料的优异聚结剂,同时具有的挥发性明显低于传统的聚结剂。在一些涂料应用中,增塑剂也由于其增塑功能用于软化涂料中较硬的基础聚合物,提供柔性并降低脆性。还已知增塑剂改善其他油漆性能特征,如干裂、湿边缘和晾置时间。

[0011] 邻苯二甲酸酯增塑剂,如邻苯二甲酸二正丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)或邻苯二甲酸丁苄酯(BBP),传统上用于涂料行业,当需要真正的增塑剂时,如在一种或另

一种应用中使用具有高T<sub>g</sub>(玻璃化转变温度)的聚合物时的情况。DBP和DIBP具有的VOC含量低于传统的聚结剂,但仍有一定的挥发性,而BBP具有的VOC含量非常低。然而,除了VOC含量外,邻苯二甲酸酯的使用有一些缺点,因为DBP和BBP的使用特别是由于监管担忧而受限制。

[0012] 二苯甲酸酯是非邻苯二甲酸酯,并且不具有与邻苯二甲酸酯相关的限制或健康担忧。用作聚结剂的经典的二苯甲酸酯包括1,2-丙二醇二苯甲酸酯(PGDB)、二丙二醇二苯甲酸酯(DPGDB)以及二乙二醇二苯甲酸酯(DEGDB)和DPGDB和/或PGDB的共混物。苯甲酸酯的商业实例包括但不限于**K-FLEX® DP (DPGDB)**、**K-FLEX® 500 (DEGDB/DPGDB共混物)**、**K-FLEX® 850S (更新等级的DEGDB/DPGDB共混物)**和**K-FLEX® 975P (包含DEGDB/DPGDB/1,2-PGDB的更新的三元共混物)**(除许多其他实例外)。

[0013] 多年以来,二苯甲酸二醇酯已经广泛地用作增塑剂和聚结剂“成膜”助剂。在涂料中使用某些二苯甲酸酯的优点是已知的并且包括:低蒸气压力(在10<sup>-6</sup>-10<sup>-8</sup>mmHg的范围内)(导致低VOC含量),用于具有极性聚合物(如聚氯乙烯(PVC)和丙烯酸酯)应用的合适溶解度参数,生物可降解性,以及在粘合剂和涂料中食品接触应用的安全性。二苯甲酸酯作为成膜助剂的有用性对于建筑涂料在内部和外部应用中已经得到证实。它们在建筑涂料中的性能优点包括体积固体、光泽度和抗刮擦性的提高。

[0014] 已知的可以用作聚结剂的单苯甲酸酯包括:苯甲酸异癸酯(IDB)、苯甲酸异壬酯(INB)和苯甲酸2-乙基己酯(EHB)。例如,苯甲酸异癸酯在Arendt的美国专利号5,236,987中被描述为用于油漆组合物的有用的聚结剂。Arendt等人的美国专利号6,989,830中描述了在具有DEGDB和二乙二醇单苯甲酸酯的共混物中使用苯甲酸2-乙基己酯。Grass等人的美国专利号7,638,568中描述了苯甲酸的异壬酯作为成膜剂在如乳胶漆、砂浆、石膏、粘合剂以及清漆等的组合物中的用途。苯甲酸苯基丙基酯也被发现是优异成膜剂用于各种涂料中。

[0015] 用于涂料中以使得能够在选择的聚合物体系中适当的成膜和改善膜特性的其他增塑剂包括非邻苯二甲酸酯1,2-环己烷二甲酸酯,如二异壬基-1,2-环己烷二甲酸酯(作为**Hexamoll® DINCH®**可从巴斯夫公司(BASF)商购的)。

[0016] 虽然基于低VOC贡献的增塑剂通常是水性体系的有用的聚结剂,但该低VOC贡献意味着它们比其他传统的较高VOC聚结剂具有更大的持久性,即,它们的挥发性更小,并且因此更慢地离开膜。在一些情况下,增塑剂的持久性可能是有害的。配制品设计师的主要担忧是,持久性可能不利地影响某些特性如沾污、结块和膜硬度。在使用增塑剂作为聚结剂时,必须在更高的持久性—并且因此较低的VOC—与良好的最终膜特性之间取得平衡。期望的是,低VOC含量的油漆或涂料应具有至少与具有较高VOC含量的油漆或涂料相同的性能。为此,原材料供应商继续开发新的较低VOC产品用于油漆和涂料以及其他成膜组合物,其最小化对性能的损害并且改善聚合物膜的特性。

[0017] 与用传统的高挥发性聚结剂实现的相比,具有较低VOC含量的聚结剂虽然满足或改善关键涂料特性,如硬度、抗刮擦性、抗结块性、硬度发展和抗沾污性,但是仍然存在未满足需求。此外,在水性聚合物体系中,特别地需要在某些用途应用中改善抗腐蚀性(闪锈)。

[0018] 已发现低VOC多功能添加剂共混物对涂料和其他成膜组合物提供较低的VOC含量和良好的聚结,同时与单独使用传统的、高或低的VOC聚结剂相比,实际上提高了其他重要性能特性。这些本发明的低VOC多功能添加剂除了聚结之外还通过共混高挥发性和低挥发性化合物二者来实现水性聚合物体系的改善的硬度和抗刮擦性(除其他特性外)。特别地,

已发现将某些低挥发性聚结剂(包括但不限于二苯甲酸酯、邻苯二甲酸酯、对苯二甲酸酯、柠檬酸酯和己二酸酯增塑剂)以及其他低或零VOC含量的成膜助剂与某些高挥发性组分共混在各种涂料中实现了出乎意料地改善的硬度、抗结块性、抗沾污性和抗刮擦性。本发明的多功能添加剂利用已知的高VOC聚结剂以及其他未知的且迄今未用作聚结剂的高挥发性化合物。在一些方面,本发明的低VOC多功能添加剂还可以包含抗腐蚀化合物以增强添加剂所提供的功能。

[0019] 还已经发现,有机酸(如苯甲酸)可以通过将其与本发明新颖多功能添加剂组合而掺入水性聚合物体系中,以增强抗腐蚀(抗闪锈性)特性,此外还实现了其他特性改善。苯甲酸(已知不溶于水)难以掺入水性聚合物体系中。然而,已经发现苯甲酸在一定程度上可溶于本发明的低VOC多功能添加剂中,从而提供了将有机酸(如苯甲酸)掺入水性聚合物体系的新颖方法。有机盐,如苯甲酸钠,可溶于水中最高达约30%,并且可以添加到包含本发明的低VOC多功能添加剂共混物的水性涂料中,以增强涂料的抗闪锈性。

[0020] 本发明的一个目的是提供一种用于水性聚合物成膜组合物(包括但不限于涂料)的聚结剂,其方式为将低挥发性组分与高挥发性组分共混以提供较低VOC含量的涂料,同时增强聚合物膜性能特性。

[0021] 本发明的另一个目的是提供一种水性涂料,其通过将高挥发性组分与低挥发性组分共混而与先前单独使用传统高挥发性或低挥发性聚结剂所实现的相比具有改善的硬度和抗刮擦性(其其他特性外)。

[0022] 本发明的另一个目的是提供一种用于通过使用包含低和高挥发性组分的共混物的低VOC多功能添加剂改善水性聚合物体系的硬度和抗刮擦性(除其他特性外)(与用传统的高和低挥发性聚结剂实现的相比)的方法。

[0023] 本发明的又另一个目的是通过添加本发明的多功能添加剂共混物来改善但不限于硬度、硬度发展、抗刮擦性、抗腐蚀(闪锈)性、抗沾污性和抗结块性而增强水性聚合物成膜组合物的性能特性。

[0024] 本发明的还另一个目的是提供一种用于将颜料和着色剂(色剂、染料)溶液/分散体添加到水性聚合物成膜组合物中的媒介或载体,其中该媒介包含本发明的低VOC多功能添加剂。

[0025] 基于本文的披露内容,本领域技术人员将了解本发明的还其他目的。

## 发明内容

[0026] 本发明涉及用于水性涂料和其他水性聚合物成膜组合物中的低VOC多功能添加剂组合物,其除了聚结之外,还提供改善的硬度和抗刮擦性、硬度发展、抗沾污性、抗结块性、抗腐蚀(闪锈)性(除其他特性外),与单独使用使用传统高挥发性或低挥发性聚结剂时实现的相比。本发明还涉及用于通过添加一种或多种本发明的低VOC多功能添加剂组合物来改善水性涂料和其他水性聚合物成膜组合物的硬度和抗刮擦性及其他特性(与用传统聚结剂实现的相比)的方法。

[0027] 在第一实施例中,本发明是一种用于水性涂料和其他水性聚合物成膜应用的低VOC多功能添加剂共混物,其包含与高挥发性组分共混的低挥发性聚结剂(成膜助剂),该高挥发性组分包括二醇醚、TXMB、苄胺、苯氧乙醇、苯乙醇、苯甲醇、苯甲酸苄酯、3-苯基丙醇、

2-甲基-3-苯基丙醇、香草醛或 $\beta$ -甲基肉桂醇(香附子(cypriol))。

[0028] 在第二实施例中,本发明是一种用于水性涂料的低VOC多功能添加剂,其中该添加剂包含已知的低挥发性聚结剂(包含苯甲酸酯,邻苯二甲酸酯,对苯二甲酸酯,1,2环己烷二甲酸酯,柠檬酸酯,己二酸酯,Optifilm<sup>TM</sup>增强剂400,TEGDO或己二酸、戊二酸和丁二酸的精制二异丁基酯的混合物(Coasol<sup>TM</sup>))以及高挥发性组分的共混物。

[0029] 在第三实施例中,本发明是包含本发明的低VOC多功能添加剂共混物的水性涂料。

[0030] 在第四实施例中,本发明是包含苯乙烯-丙烯酸粘合剂和本发明的低VOC多功能添加剂共混物的水性涂料。

[0031] 在第五实施例中,本发明是包含乙烯基丙烯酸粘合剂和本发明的多功能添加剂共混物的水性涂料。

[0032] 在第六实施例中,本发明是包含100%丙烯酸粘合剂和本发明的低VOC多功能添加剂共混物的水性涂料。

[0033] 在第七实施例中,本发明是包含乙酸乙烯酯-乙烯粘合剂和本发明的低VOC多功能添加剂共混物的水性涂料。

[0034] 在第八实施例中,本发明是包含VeoVa<sup>TM</sup>粘合剂、叔碳酸的乙烯基酯(可从翰森公司(Hexion)获得的)和本发明的低VOC多功能添加剂共混物的水性涂料。

[0035] 在第九实施例中,本发明是提高水性涂料和其他水性聚合物成膜组合物的硬度、硬度发展、抗结块性、抗沾污性、抗刮擦性、湿附着性、抗腐蚀(闪锈)性的方法,该方法包括在配制水性涂料或水性聚合物成膜组合物期间添加本发明的低VOC多功能添加剂共混物的步骤。

[0036] 在第十实施例中,本发明是通过在合成用于低VOC多功能添加剂共混物的二苯甲酸酯聚结剂时使用百分比摩尔过量的苯甲酸来掺入苯甲酸的方法,以增强直接到金属涂料的抗腐蚀性和湿附着性(除以上论述的其他特性外)。

[0037] 在第十一实施例中,本发明是低VOC多功能添加剂,其包含过量酸二苯甲酸酯(excess-acid dibenzoate)作为低挥发性组分结合高挥发性组分。

[0038] 在第十二实施例中,本发明是将过酸二苯甲酸酯和苯甲醇结合以产生低VOC抗腐蚀聚结剂(在直接到金属涂料中具有湿附着性、硬度改善、抗腐蚀性、抗结块性、抗沾污性和抗刮擦性的多功能增强)的方法。

[0039] 在第十三实施例中,本发明是将苯甲酸、二苯甲酸酯和苯甲醇溶解在一起作为一种混合物,以产生低VOC抗腐蚀聚结剂(在直接到金属涂料中具有湿附着性、硬度改善、抗腐蚀性、抗结块性、抗沾污性和抗刮擦性的多功能增强)的方法。

[0040] 在第十四实施例中,本发明涉及掺入水性涂料中的苯甲酸钠、二苯甲酸酯和苯甲醇的混合物以提供在直接到金属涂料中的湿附着性、硬度改善、抗腐蚀(闪锈)性、抗结块性、抗沾污性和抗刮擦性的多功能增强。

[0041] 在第十五实施例中,本发明涉及用于将着色剂添加到包含本发明的低VOC多功能添加剂的本发明的水性成膜组合物的载体或分散剂。

[0042] 基于本文的披露内容,其他实施例对于本领域技术人员来说将是显而易见的。

## 附图说明

[0043] 图1展示了硬苯乙烯-丙烯酸树脂(Encor 471)实现的增强抗刮擦性能(刮擦循环),单独使用TXMB、单独使用**K-FLEX®975P**与本发明的低VOC多功能添加剂共混物(包含TXMB:**K-FLEX®975P**的70:30共混物)进行比较。

[0044] 图2展示了苯乙烯-丙烯酸树脂(EPS 2533)实现的增强抗刮擦性能,单独使用TXMB、单独使用**K-FLEX®975P**与本发明的低VOC多功能添加剂共混物(包含TXMB与**K-FLEX®975P**的70:30共混物)进行比较。

[0045] 图3展示了苯乙烯-丙烯酸树脂(Acronal 296D)实现的增强抗刮擦性能,单独使用TXMB、单独使用**K-FLEX®975P**与本发明的低VOC多功能添加剂共混物(包含10:90的TXMB:**K-FLEX®975P**共混物)进行比较。

[0046] 图4展示了100%丙烯酸树脂(Encor 626)实现的增强抗刮擦性能,单独使用TXMB、单独使用**K-FLEX®850S**与本发明的低VOC多功能添加剂共混物(包含10:90的TXMB:**K-FLEX®850S**)进行比较。

[0047] 图5展示了100%丙烯酸树脂(VSR1050)实现的增强抗刮擦性能,单独使用TXMB、单独使用**K-FLEX®850S**与本发明的低VOC多功能添加剂共混物(包含10:90的TXMB:**K-FLEX®850S**)进行比较。

[0048] 图6展示了乙烯基丙烯酸树脂(Encor 379G)实现的增强抗刮擦性能,单独使用TXMB、单独使用**K-FLEX®850S**与本发明的低VOC多功能添加剂共混物(包含80:20的TXMB:**K-FLEX®850S**)进行比较。

[0049] 图7(a)显示了平的Encor 471、半光泽的Encor 471、平的Encor 626和半光泽的Encor 626样品实现的流平结果(等级),比较了包含TXMB、OE-400、**K-FLEX®850S**和三种本发明的低VOC多功能添加剂共混物(包含不同比率的苯甲醇和**K-FLEX®850S**)的样品。

[0050] 图7(b)显示了平的Encor 471、半光泽的Encor 471、平的Encor 626和半光泽的Encor 626样品实现的流平结果(等级),比较了未聚结的样品和包含TXMB、OE-400、**K-FLEX®850S**、TXMB:OE-400(1:1)共混物和四种本发明的低VOC多功能添加剂共混物(包含不同比率的苯甲醇和**K-FLEX®850S**以及苯甲醇:OE-400(1:1)共混物)的样品。

[0051] 图8显示了Encor 471和Encor 626平的样品实现的耐磨光性结果(85°光泽度的百分比增加),比较了未聚结的样品和包含TXMB、OE-400、**K-FLEX®850S**以及三种本发明的低VOC多功能添加剂共混物(X-3411、X-3412和X-3413)的样品。

[0052] 图9(a)和图9(b)显示了使用Encor 471和Encor 626平的样品实现的Koenig硬度测试结果,比较了未聚结的样品和包含TXMB、OE-400、**K-FLEX®850S**以及三种本发明的低VOC多功能添加剂共混物(包含不同比率的苯甲醇和**K-FLEX®850S**)的样品。

[0053] 图9(c)和图9(d)显示了使用Encor 471和Encor 626半光泽的样品实现的Koenig硬度结果,比较了未聚结的样品和包含TXMB、OE-400、**K-FLEX®850S**、TXMB:OE-400(1:1)共混物以及四种本发明的低多功能添加剂共混物(包含不同比率的苯甲醇和**K-FLEX®850S**以及苯甲醇:OE-400(1:1)比率)的样品。

[0054] 图9(e)显示了使用Encor 471半光泽的样品实现的Koenig硬度结果,这些样品包

含三种本发明的低VOC多功能添加剂共混物(均为1:1比率的香附子:**K-FLEX®850S**,3-苯基丙醇:**K-FLEX®850S**,和2-甲基-3-苯基丙醇:**K-FLEX®850S**)。

[0055] 图10(环境温度)显示了Encor 471平的和半光泽的样品以及Encor 626平的和半光泽的样品的抗结块性结果等级,比较了未聚结的样品和包含TXMB、**K-FLEX®850S**、TXMB:OE-400(1:1)以及四种本发明的低VOC多功能添加剂共混物(包含不同比率的苯甲醇和**K-FLEX®850S**以及苯甲醇:OE-400(1:1)的共混物)样品。

[0056] 图11(50°C)显示了Encor 471平的和半光泽的样品以及Encor 626平的和半光泽的样品的抗结块性结果等级,比较了未聚结的样品和包含TXMB、**K-FLEX®850S**、TXMB:OE-400(1:1)以及四种本发明的低VOC多功能添加剂共混物(包含不同比率的苯甲醇和**K-FLEX®850S**以及苯甲醇:OE-400(1:1)的共混物)样品。

[0057] 图12(a)是显示了对于Encor 471平的(10密耳)低温聚结结果的照片图像,比较了包含TXMB、OE-400、**K-FLEX®850S**,以及三种本发明的低VOC多功能添加剂共混物(包含不同比率的苯甲醇和**K-FLEX®850S**)的样品。

[0058] 图12(b)显示了Encor 471和Encor 626平的和半光泽的样品实现的低温聚结结果(等级),比较了未聚结的样品和包含TXMB、OE-400、**K-FLEX®850S**、TXMB:OE-400(1:1)共混物以及四种本发明的低VOC多功能添加剂共混物(包含不同比率的苯甲醇和**K-FLEX®850S**以及苯甲醇:OE-400(1:1))的样品。

[0059] 图13a、图13b、图13c、图13d和图13e是等高线图,显示了在大豆肉汤中,对于巴西曲霉(霉菌)、铜绿假单胞菌(革兰氏阴性)、大肠杆菌(革兰氏阴性)、金黄色葡萄球菌(革兰氏阳性)和白色念珠菌(酵母)微生物,3-苯基丙醇浓度范围从0.25wt.%至2.5wt.%的随时间(天)的对数减少。

[0060] 图14显示了Encor 471和Encor 626平的和半光泽的样品实现的Stormer粘度结果(KU),比较了未聚结的样品和包含TXMB、OE-400、**K-FLEX®850S**、TXMB:OE-400(1:1)共混物以及四种本发明的低VOC多功能添加剂共混物(包含不同比率的苯甲醇和**K-FLEX®850S**以及苯甲醇:OE-400(1:1))的样品。

[0061] 图15显示了Encor 471和Encor 626平的和半光泽的样品实现的对比度结果,比较了未聚结的样品和包含TXMB、OE-400、**K-FLEX®850S**、TXMB:OE-400(1:1)共混物以及四种本发明的低VOC多功能添加剂共混物(包含不同比率的苯甲醇和**K-FLEX®850S**以及苯甲醇:OE-400(1:1))的样品。

[0062] 图16显示了在20°的角度下、分别对于Encor 471和Encor 626平的和半光泽的样品实现的光泽度结果,比较了未聚结的样品和包含TXMB、OE-400、**K-FLEX®850S**、TXMB:OE-400(1:1)共混物以及四种本发明的低VOC多功能添加剂共混物(包含不同比率的苯甲醇和**K-FLEX®850S**以及苯甲醇:OE-400(1:1))的样品。

[0063] 图17显示了在60°的角度下、分别对于Encor 471和Encor 626平的和半光泽的样品实现的光泽度结果,比较了未聚结的样品和包含TXMB、OE-400、**K-FLEX®850S**、TXMB:OE-400(1:1)共混物以及四种本发明的低VOC多功能添加剂共混物(包含不同比率的苯甲醇和**K-FLEX®850S**以及苯甲醇:OE-400(1:1))的样品。

[0064] 图18显示了在85°的角度下、分别对于Encor 471和Encor 626平的和半光泽的样品实现的光泽度结果,比较了未聚结的样品和包含TXMB、OE-400、**K-FLEX®** 850S、TXMB:OE-400(1:1)共混物和四种本发明的低VOC多功能添加剂共混物(包含不同比率的苯甲醇和**K-FLEX®** 850S以及苯甲醇:OE-400(1:1))的样品。

[0065] 图19显示了Encor 471和Encor 626平的和半光泽的样品实现的抗沾污性结果(反射率百分比差),比较了未聚结的样品和包含TXMB、OE-400、**K-FLEX®** 850S、TXMB:OE-400(1:1)共混物和四种本发明的低VOC多功能添加剂共混物(包含不同比率的苯甲醇和**K-FLEX®** 850S以及苯甲醇:OE-400(1:1))的样品。

[0066] 图20显示了Encor 471和Encor 626平的和半光泽的样品实现的抗印迹性结果(等级),比较了未聚结的样品和包含TXMB、OE-400、**K-FLEX®** 850S、TXMB:OE-400(1:1)共混物和四种本发明的低VOC多功能添加剂共混物(包含不同比率的苯甲醇和**K-FLEX®** 850S以及苯甲醇:OE-400(1:1))的样品。

[0067] 图21(a)和图21(b)显示了分别对于Encor 471和Encor 626平的和半光泽的样品的最初和最终抗刮擦性结果(循环次数),比较了未聚结的样品和包含TXMB、OE-400、**K-FLEX®** 850S、TXMB:OE-400(1:1)共混物和四种本发明的低VOC多功能添加剂共混物(包含不同比率的苯甲醇和**K-FLEX®** 850S以及苯甲醇:OE-400(1:1)的共混物)的样品。

[0068] 图22显示了Encor 471和Encor 626平的和半光泽的样品实现的干附着性结果(等级),比较了未聚结的样品和包含TXMB、OE-400、**K-FLEX®** 850S、TXMB:OE-400(1:1)共混物和四种本发明的低VOC多功能添加剂共混物(包含不同比率的苯甲醇和**K-FLEX®** 850S以及苯甲醇:OE-400(1:1))的样品。

[0069] 图23显示了Encor 471和Encor 626平的和半光泽的样品实现的干燥时间结果(时间(分钟)),比较了未聚结的样品和包含TXMB、OE-400、**K-FLEX®** 850S、TXMB:OE-400(1:1)共混物和四种本发明的低VOC多功能添加剂共混物(包含不同比率的苯甲醇和**K-FLEX®** 850S以及苯甲醇:OE-400(1:1))的样品。

[0070] 图24显示了Encor 471和Encor 626平的和半光泽的样品实现的在环境温度(最大密耳w/o开裂)下来自14-60密耳的泥裂结果,比较了未聚结的样品和包含TXMB、OE-400、**K-FLEX®** 850S、TXMB:OE-400(1:1)共混物和四种本发明的低VOC多功能添加剂共混物(包含不同比率的苯甲醇和**K-FLEX®** 850S以及苯甲醇:OE-400(1:1))的样品。

[0071] 图25显示了Encor 471和Encor 626平的和半光泽的样品实现的在40°F(最大密耳w/o开裂)下来自14-60密耳的泥裂结果,比较了未聚结的样品和包含TXMB、OE-400、**K-FLEX®** 850S、TXMB:OE-400(1:1)共混物和四种本发明的低VOC多功能添加剂共混物(包含不同比率的苯甲醇和**K-FLEX®** 850S以及苯甲醇:OE-400(1:1))的样品。

[0072] 图26显示了Encor 471和Encor 626平的和半光泽的样品实现的晾置时间结果(时间(分钟)),比较了未聚结的样品和包含TXMB、OE-400、**K-FLEX®** 850S、TXMB:OE-400(1:1)共混物和四种本发明的低VOC多功能添加剂共混物(包含不同比率的苯甲醇和**K-FLEX®** 850S以及苯甲醇:OE-400(1:1))的样品。

[0073] 图27显示了Encor 471和Encor 626平的和半光泽的样品实现的湿边缘结果(时间

(分钟)) ,比较了未聚结的样品和包含TXMB、OE-400、**K-FLEX®** 850S、TXMB:OE-400(1:1) 共混物和四种本发明的低VOC多功能添加剂共混物(包含不同比率的苯甲醇和**K-FLEX®** 850S以及苯甲醇:OE-400(1:1)) 的样品。

[0074] 图28显示了Encor 471和Encor 626平的和半光泽的样品实现的抗流挂性结果(等级), 比较了未聚结的样品和包含TXMB、OE-400、**K-FLEX®** 850S、TXMB:OE-400(1:1) 共混物和四种本发明的低VOC多功能添加剂共混物(包含不同比率的苯甲醇和**K-FLEX®** 850S以及苯甲醇:OE-400(1:1)) 的样品。

[0075] 图29(a)-图29(h)显示了Encor 471和Encor 626平的和半光泽的样品实现的可洗性结果( $\Delta E^*$ ), 比较了未聚结的样品和包含TXMB、OE-400、**K-FLEX®** 850S、TXMB:OE-400(1:1) 共混物和四种本发明的低VOC多功能添加剂共混物(包含不同比率的苯甲醇和**K-FLEX®** 850S以及苯甲醇:OE-400(1:1)) 的样品, 针对各种水性和油性污点。

[0076] 图30显示了Encor 471和Encor 626平的和半光泽的样品实现的可洗性结果( $\Delta E^*$ ), 比较了未聚结的样品和包含TXMB、OE-400、**K-FLEX®** 850S、TXMB:OE-400(1:1) 共混物和四种本发明的低VOC多功能添加剂共混物(包含不同比率的苯甲醇和**K-FLEX®** 850S以及苯甲醇:OE-400(1:1)) 的样品, 针对永久性标记。

[0077] 图31显示了各种油漆粘合剂(Encor 471、EPS2533、Acronal 296D、Encor 626、VSR-1050和Encor 379G)的VOC贡献计算(g/L), 比较了TXMB、**K-FLEX®** 850S、**K-FLEX®** 975P和两种本发明的低VOC多功能添加剂共混物(包含TXMB和**K-FLEX®** 850S或975P(取决于粘合剂)每种粘合剂计算的VOC(参见实例21)。

[0078] 图32显示了苯乙烯-丙烯酸粘合剂(Encor 471)实现的最初和最终抗刮擦性结果(刮擦循环次数), 比较了TXMB、OE-400、**K-FLEX®** 975P和包含70:30和30:70比率的TXMB:**K-FLEX®** 975P两种本发明的低VOC多功能添加剂共混物。

[0079] 图33显示了另一种苯乙烯-丙烯酸粘合剂(EPS 2533)实现的最初和最终抗刮擦性结果(刮擦循环次数), 比较了TXMB、OE-400、**K-FLEX®** 975P和包含55:45和30:70比率的TXMB:**K-FLEX®** 975P的两种本发明的低VOC多功能添加剂共混物。

[0080] 图34显示了又另一种苯乙烯-丙烯酸粘合剂(Acronal 296D)实现的最初和最终抗刮擦性结果(刮擦循环次数), 比较了TXMB、OE-400、**K-FLEX®** 975P和包含90:10和10:90比率的TXMB:**K-FLEX®** 975P的两种本发明的低VOC多功能添加剂共混物。

[0081] 图35显示了100%丙烯酸粘合剂(Encor 626)实现的最初和最终抗刮擦性结果(刮擦循环次数), 比较了TXMB、OE-400、**K-FLEX®** 850S和包含90:10和10:90比率的TXMB:**K-FLEX®** 850S的两种本发明的低VOC多功能添加剂共混物。

[0082] 图36显示了另一种100%丙烯酸粘合剂(VSR-1050)实现的最初和最终抗刮擦性结果(刮擦循环次数), 比较了TXMB、OE-400、**K-FLEX®** 850S和包含90:10和40:60比率的TXMB:**K-FLEX®** 850S的两种本发明的低VOC多功能添加剂共混物。

[0083] 图37显示了乙烯基丙烯酸粘合剂(Encor 379G)实现的最初和最终抗刮擦性结果(刮擦循环次数), 比较了TXMB、OE-400、**K-FLEX®** 850S和包含80:20和50:50比率的TXMB:**K-FLEX®** 850S的两种本发明的低VOC多功能添加剂共混物。

[0084] 图38显示了Encor 471实现的1天和7天抗结块性结果的并排对比,比较了TXMB、OE-400、**K-FLEX® 975P**和包含70:30和30:70比率的TXMB:**K-FLEX® 975P**的两种本发明的低VOC多功能添加剂共混物。

[0085] 图39显示了EPS 2533实现的1天和7天抗结块性结果(等级)的并排对比,比较了TXMB、OE-400、**K-FLEX® 975P**和包含30:70和55:45比率的TXMB:**K-FLEX® 975P**的两种本发明的低VOC多功能添加剂共混物。

[0086] 图40显示了Acronal 296D实现的1天和7天抗结块性结果的并排对比,比较了TXMB、OE-400、**K-FLEX® 975P**和包含10:90和90:10比率的TXMB:**K-FLEX® 975P**的两种本发明的低VOC多功能添加剂共混物。

[0087] 图41显示了Encor 626实现的1天和7天抗结块性结果的并排对比,比较了TXMB、OE-400、**K-FLEX® 850S**和包含10:90和90:10比率的TXMB:**K-FLEX® 850S**的两种本发明的低VOC多功能添加剂共混物。

[0088] 图42显示了VSR-1050实现的1天和7天抗结块性结果的并排对比,比较了TXMB、OE-400、**K-FLEX® 850S**和包含40:60和90:10比率的TXMB:**K-FLEX® 850S**的两种本发明的低VOC多功能添加剂共混物。

[0089] 图43显示了Encor 379G的1天和7天抗结块性结果的并排对比,比较了TXMB、OE-400、**K-FLEX® 850S**和包含50:50和80:20比率的TXMB:**K-FLEX® 850S**的两种本发明的低VOC多功能添加剂共混物。

[0090] 图44显示了Encor 471实现的光泽度结果(单位),比较了TXMB、OE-400、**K-FLEX® 975P**和包含70:30和30:70比率的TXMB:**K-FLEX® 975P**的两种本发明的低VOC多功能添加剂共混物。

[0091] 图45显示了EPS 2533实现的光泽度结果,比较了TXMB、OE-400、**K-FLEX® 975P**和包含55:45和30:70比率的TXMB:**K-FLEX® 975P**的两种本发明的低VOC多功能添加剂共混物。

[0092] 图46显示了Acronal 296D实现的光泽度结果,比较了TXMB、OE-400、**K-FLEX® 975P**和包含90:10和10:90比率的TXMB:**K-FLEX® 975P**的两种本发明的低VOC多功能添加剂共混物。

[0093] 图47显示了Encor 626实现的光泽度结果,比较了TXMB、OE-400、**K-FLEX® 850S**和包含10:90和90:10比率的TXMB:**K-FLEX® 850S**的两种本发明的低VOC多功能添加剂共混物。

[0094] 图48显示了VSR-1050实现的光泽度结果,比较了TXMB、OE-400、**K-FLEX® 850S**和包含90:10和40:60比率的TXMB:**K-FLEX® 850S**的两种本发明的低VOC多功能添加剂共混物。

[0095] 图49显示了Encor 379G实现的光泽度结果,比较了TXMB、OE-400、**K-FLEX® 850S**和包含50:50和80:20比率的TXMB:**K-FLEX® 850S**的两种本发明的低VOC多功能添加剂共混物。

[0096] 图50显示了Encor 471实现的抗沾污性( $\Delta \% Y$ )结果,比较了TXMB、OE-400、

**K-FLEX®975P**和包含70:30和30:70比率的TXMB:**K-FLEX®975P**的两种本发明的低VOC多功能添加剂共混物。

[0097] 图51显示了EPS 2533实现的抗沾污性结果,比较了TXMB、OE-400、**K-FLEX®975P**和包含55:45和30:70比率的TXMB:**K-FLEX®975P**的两种本发明的低VOC多功能添加剂共混物。

[0098] 图52显示了Acronal 296D实现的抗沾污性结果,比较了TXMB、OE-400、**K-FLEX®975P**和包含90:10比率的TXMB:**K-FLEX®975P**的一种本发明的低VOC多功能添加剂共混物。

[0099] 图53显示了VSR-1050实现的抗沾污性结果,比较了TXMB、OE-400、**K-FLEX®850S**和包含90:10和40:60比率的TXMB:**K-FLEX®850S**的两种本发明的低VOC多功能添加剂共混物。

[0100] 图54显示了Encor 626实现的抗沾污性结果,比较了TXMB、OE-400、**K-FLEX®850S**和包含10:90和90:10比率的TXMB:**K-FLEX®850S**的两种本发明的低VOC多功能添加剂共混物。

[0101] 图55显示了Encor 379G实现的抗沾污性结果,比较了TXMB、OE-400、**K-FLEX®850S**和包含50:50和80:20比率的TXMB:**K-FLEX®850S**的两种本发明的低VOC多功能添加剂共混物。

[0102] 图56显示了Encor 471实现的低温聚结结果(等级),比较了TXMB、OE-400、**K-FLEX®975P**和包含70:30和30:70比率的TXMB:**K-FLEX®975P**的两种本发明的低VOC多功能添加剂共混物。

[0103] 图57显示了EPS 2533实现的低温聚结结果,比较了TXMB、OE-400、**K-FLEX®975P**和包含55:45和30:70比率的TXMB:**K-FLEX®975P**的两种本发明的低VOC多功能添加剂共混物。

[0104] 图58显示了Acronal 296D实现的低温聚结结果,比较了TXMB、OE-400、**K-FLEX®975P**和包含90:10和10:90比率的TXMB:**K-FLEX®975P**的两种本发明的低VOC多功能添加剂共混物。

[0105] 图59显示了Encor 626实现的低温聚结结果,比较了TXMB、OE-400、**K-FLEX®850S**和包含10:90和90:10比率的TXMB:**K-FLEX®850S**的两种本发明的低VOC多功能添加剂共混物。

[0106] 图60显示了VSR-1050实现的低温聚结结果,比较了TXMB、OE-400、**K-FLEX®850S**和包含90:10和40:60比率的TXMB:**K-FLEX®850S**的两种本发明的低VOC多功能添加剂共混物。

[0107] 图61显示了Encor 379G实现的低温聚结结果,比较了TXMB、OE-400、**K-FLEX®850S**和包含50:50和80:20比率的TXMB:**K-FLEX®850S**的两种本发明的低VOC多功能添加剂共混物。

[0108] 图62是照片图像,描绘了应用于钢板的水性直接到金属涂料(表5)实现的湿附着性结果,比较了丙二醇二苯甲酸酯和二丙二醇正丁基醚的共混物(左图)以及本发明的低

VOC多功能添加剂共混物(其包含丙二醇二苯甲酸酯和苯甲醇(右图))的使用,其中本发明的多功能添加剂共混物极大地改善了湿附着性。

[0109] 图63显示了直接到金属水性涂料(表5)(包含丙二醇二苯甲酸酯和二丙二醇正丁基醚、邻苯二甲酸丁苄酯和二丙二醇正丁基醚的共混物)以及本发明的低VOC多功能添加剂共混物(包含丙二醇二苯甲酸酯和苯甲醇)实现的随时间Koenig硬度结果。

[0110] 图64显示了直接到金属涂料(包含PGDB:DPnB、BBP:DPnB的1:1共混物)以及PGDB:苯甲醇(1:1)和**K-FLEX® 850S**:苯甲醇(1:1)的两种本发明低VOC多功能添加剂共混物实现的随时间的Koenig硬度结果。

[0111] 图65显示了直接到金属涂料(包含PGDB:DPnB和BBP:DPnB的1:1共混物)以及PGDB:苯甲醇(1:1)和**K-FLEX® 850S**:苯甲醇(1:1)的两种本发明低VOC多功能添加剂共混物实现的抗结块性结果(在23°C下),。

[0112] 图66显示了直接到金属涂料(包含PGDB:DPnB和BBP:DPnB的1:1共混物)以及PGDB:苯甲醇(1:1)和**K-FLEX® 850S**:苯甲醇(1:1)的两种本发明低VOC多功能添加剂共混物实现的抗结块性结果(在50°C下)。

[0113] 图67显示了直接到金属涂料(包含PGDB:DPnB、BBP:DPnB的1:1共混物)以及PGDB:苯甲醇(1:1)和**K-FLEX® 850S**:苯甲醇(1:1)的两种本发明低VOC多功能添加剂共混物实现的干和湿附着性结果。

[0114] 图68显示了苯乙烯-丙烯酸粘合剂实现的冻融结果,比较了TXMB、TEGDO、**K-FLEX® 850S**和包含不同比率的苯甲醇和二苯甲酸酯的本发明的两种低VOC多功能添加剂共混物。(因为样品胶凝化,所以没有TXMB的结果)。

[0115] 图69显示了所有丙烯酸粘合剂实现的冻融结果,比较了TXMB、TEGDO、**K-FLEX® 850S**和包含不同比率的苯甲醇和二苯甲酸酯的本发明的两种低VOC多功能添加剂共混物。

[0116] 图70是Encor 626与2.5wt.%的本发明的低VOC多功能添加剂共混物X-3411到粘合剂中共混的照片图像,展示了掺入低VOC多功能添加剂共混物的稳定聚合物乳液。

[0117] 图71是Encor 626与1.1wt.%苯甲醇到粘合剂中共混的照片图像,显示了罐底部的聚集体/絮凝剂,并证明单独的苯甲醇使聚合物(粘合剂)不稳定。

[0118] 图72是完全配制的半光泽的Encore 471照片图像,在粘合剂中具有3.95wt.%的后添加的苯甲醇,显示形成聚集体和絮凝剂,并证明单独的苯甲醇使聚合物(粘合剂)不稳定。

[0119] 图73是完全配制的半光泽的Encor 471的照片图像,使用7.9wt.%的X-3411到粘合剂(相当于3.95wt.%的苯甲醇),证明根据本发明的苯甲醇和二苯甲酸酯的共混物产生稳定的涂料。

## 具体实施方式

[0120] 本发明涉及用于水性涂料和其他水性聚合物成膜组合物中的低VOC多功能添加剂共混物,其除了聚结之外,还提供改善的硬度和抗刮擦性、硬度发展、抗结块性、抗沾污性、湿附着性和抗腐蚀性(抗闪锈性)(除其他特性外),与单独使用时用传统的高挥发性或低挥发性聚结剂实现的相比。本发明还涉及通过添加本发明的聚结剂组合物来改善水性聚合物

成膜组合物的性能特性(与单独使用传统的高挥发性或低挥发性聚结剂实现的相比)的方法。本发明还涉及用于制备某些低VOC多功能添加剂组合物和/或水性聚合物体系的方法，其通过掺入某些有机酸以增强一种或多种水性成膜组合物的抗闪锈性。

[0121] 定义了以下术语：

[0122] “粘合剂”应意指并包括形成油漆或涂料配制品或其他水性聚合物成膜组合物基础的聚合物和树脂。除非明确定义，否则术语“粘合剂”、“聚合物”和“树脂”在本文中可以互换使用。

[0123] “高挥发性”、“高挥发性的”和“高VOC”，当关于本发明的多功能添加剂共混物的某些组分结合使用时，在本文中可以互换使用。如所理解的，“VOC”意指“一种或多种挥发性有机化合物”。

[0124] “低挥发性”、“低挥发性的”和“低VOC”，当与本发明的多功能添加剂共混物的某些组分结合使用时，以本文中可以互换使用。

[0125] “配制品”应意指并包括油漆或涂料组合物或其他水性聚合物成膜组合物(以下定义)，其包含粘合剂(聚合物)、本发明的低VOC多功能添加剂共混物以及在组合物中传统使用的其他组分。

[0126] “水性聚合物成膜组合物”应意指并包括已知的“成膜剂”组合物，包括但不限于油漆和其他涂料，无论待涂覆的基材，膜，膜涂料，粘合剂，胶，密封剂，堵缝剂和一些油墨。在本文中可以互换使用短语“水性聚合物体系”和“水性聚合物成膜剂”或“水性聚合物成膜组合物”。为避免疑问，“水性涂料”也被认为是“水性聚合物成膜组合物”。根据用途或应用，可以使用短语“水性涂料”或“油漆”或“油漆配制品”代替“水性聚合物成膜组合物”。

[0127] “多功能添加剂”或“多功能添加剂共混物”或“低VOC多功能添加剂”或“低VOC多功能添加剂共混物”可以互换地用于描述本发明组合物。“多功能”应意指并包括本发明的低VOC多功能添加剂提供的各种功能，除了聚结之外，还包括改善的硬度、硬度发展的速度、抗刮擦性、抗结块性、抗沾污性、湿附着性和抗腐蚀(闪锈)性(除其他外)。

[0128] 特别地，本发明涉及低VOC多功能添加剂共混物，其包含已知的低挥发性(VOC)聚结组分和一种或多种高挥发性(VOC)组分的混合物，这些组分中的一些传统上未知、未识别或迄今未被用作聚结剂。本发明的多功能添加剂可以任选地包含某些有机酸，如苯甲酸，以增强水性聚合物体系的抗闪锈性。有机酸的盐也可以添加到包含本发明的低VOC多功能添加剂的水性涂料中，以增强抗闪锈性。

[0129] 用于本发明多功能添加剂的低VOC聚结剂组分包括增塑剂。合适的二苯甲酸酯增塑剂包括但不限于二乙二醇二苯甲酸酯(DEGDB)、二丙二醇二苯甲酸酯(DPGDB)、1,2-丙二醇二苯甲酸酯(PGDB)、三乙二醇二苯甲酸酯、三丙二醇二苯甲酸酯、二苯甲酸酯共混物，如DEGDB和DPGDB或DEGDB、DPGDB和PGDB的三元共混物、及其混合物。合适的单苯甲酸酯增塑剂包括但不限于2-乙基己基苯甲酸酯、3-苯基丙基苯甲酸酯、2-甲基-3-苯基丙基苯甲酸酯、苯甲酸异癸酯、苯甲酸异壬酯及其混合物。其他苯甲酸酯及其共混物也适用于本发明。合适的邻苯二甲酸酯增塑剂包括但不限于邻苯二甲酸二正丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)或邻苯二甲酸丁苄酯(BBP)。合适的对苯二甲酸酯增塑剂包括但不限于对苯二甲酸二-2-乙基己酯(DOTP)、对苯二甲酸二丁酯(DBT)或对苯二甲酸二异戊酯(DPT)。合适的柠檬酸酯增塑剂包括但不限于乙酰基三丁基柠檬酸酯、柠檬酸三正丁酯以及其他。可以与选择

的聚合物体系一起使用的合适的1,2-环己烷二甲酸酯增塑剂包括二异壬基-1,2-环己烷二甲酸酯(来自巴斯夫公司的 Hexamoll® DINCH®)。基于本文的披露内容,本领域技术人员将了解其他较低VOC含量的增塑剂。

[0130] 适用于本发明的低VOC多功能添加剂的非增塑剂、低VOC聚结剂包括但不限于三乙二醇二辛酸酯(TEGDO)、Optifilm™增强剂400(OE-400)(三乙二醇双(乙基己酸酯-2),可从伊士曼化工公司获得的),以及己二酸、戊二酸和丁二酸的精制二异丁酯混合物(Coasol™和Coasol™ 290 Plus,可从陶氏公司商购)。基于本文的披露内容,本领域技术人员将了解其他非增塑剂、低VOC聚结剂或成膜剂。

[0131] 本发明的低VOC多功能添加剂中使用的更高VOC组分包括已知的高挥发性聚结剂以及其他未知且迄今未用作聚结剂的高挥发性组分。用于本发明共混物中的合适的更高VOC组分包括但不限于用作聚结剂的二醇醚,如丁基溶纤剂(乙二醇单丁醚)、丁基卡必醇™(二乙二醇单丁醚)、二乙二醇单甲醚(DEGME)和二丙二醇正丁基醚(DPnB)、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯(TXMB)、苄胺、苯氧乙醇、苯乙醇、苯甲醇、苯甲酸苄酯、3-苯基丙醇、2-甲基-3-苯基丙醇、香草醛、 $\beta$ -甲基肉桂醇(香附子)。其中,TXMB历史上是高VOC聚结剂,与OE-400(低VOC聚结剂)相结合,尝试降低成本并实现较低的VOC。实例中提供了与本发明聚结剂相比的这个先前报道的组合的对比评估。未知也不期望TXMB与二苯甲酸酯共混时具有协同作用。结果显示出乎意料地TXMB:二苯甲酸酯共混物的性能远远优于所报道的TXMB:OE-400共混物。

[0132] 关于未知、未识别或迄今未用作聚结剂的更高VOC组分,如苄胺、苯氧乙醇、苯乙醇、苯甲醇、苯甲酸苄酯、3-苯基丙醇、2-甲基-3-苯基丙醇、香草醛或 $\beta$ -甲基肉桂醇(香附子),当与以上确定的更低VOC聚结物共混时,出现出乎意料的结果。预计这些组分中的一些单独使用时与典型涂料聚合物不相容,并且在评估时实际上确实使其不稳定。然而,出乎意料的是,与本文所披露的较低VOC聚结剂组分相结合,聚合物没有不稳定。这些较高VOC组分与低VOC聚结剂的共混物出乎意料地提供了改善的性能特性,同时仍然对涂料和其他水性聚合物体系提供了低VOC含量。作为本文阐述的一个实例,苯甲醇:850S共混物改善了苯甲醇在聚合物乳液中的掺入,使产物更稳定。结果完全出乎意料,因为已知苯甲醇即使在低添加量下也与丙烯酸和苯乙烯-丙烯酸粘合剂不相容。

[0133] 基于本文的披露内容,本领域技术人员将了解其他更高VOC组分。

[0134] 可以包括在本发明的低VOC多功能添加剂中的其他组分包括抑制腐蚀的组分、尤其是闪锈抑制剂。抗闪锈性在水性直接到金属涂料(除其他应用外)特别重要。如苯甲酸、邻苯二甲酸、琥珀酸等有机酸增强某些涂料的抗闪锈性特性。然而,有机酸,如苯甲酸,已知具有非常低的水溶性,这在尝试将其掺入水性聚合物成膜组合物中时存在挑战。

[0135] 本发明的低VOC多功能添加剂共混物提供了将有机酸(如苯甲酸)掺入水性聚合物成膜组合物中的新颖方法。在一种方法中,通过在反应中使用范围从1%至30%的百分比摩尔过量苯甲酸,在合成二苯甲酸酯期间首先将苯甲酸掺入低挥发性的二苯甲酸酯组分。产生的含过量酸、低挥发性二苯甲酸酯然后可以与高挥发性组分结合以形成本发明的一种或多种低VOC多功能添加剂共混物。

[0136] 可替代地,将苯甲酸与低挥发性组分和高挥发性组分全部混合在一起以形成本发明的低VOC多功能添加剂共混物。或者,已经形成的本发明的低VOC多功能添加剂共混物中

可以添加苯甲酸,然后将其添加到水性涂料中,以改善涂料的湿附着性、硬度发展的最初速度和抗闪锈性。

[0137] 在又另一种方法中,首先将苯甲酸溶解在已合成的二苯甲酸酯中,其浓度足以在添加到水性直接到金属涂料配制品时改善抗闪锈性,然后添加高挥发性组分以形成低VOC多功能添加剂共混物。

[0138] 用于增强抗闪锈性的优选实施例包括苯甲酸、二苯甲酸酯和苯甲醇,尽管通过本文所述的方法可以将其他有机酸掺入本发明多功能添加剂的高挥发性和低挥发性组分中。

[0139] 尽管有机酸的盐(如苯甲酸钠)出于上述方法的目的通常不溶,但它们是水溶性的并且可以稍后添加到包含本发明的低VOC多功能添加剂的水性涂料中,以增强抗闪锈性,改善湿附着性,以及硬度发展的最初速度。作为一个实例,可以将苯甲酸钠添加到水性涂料中,该水性涂料包含苯甲醇作为高挥发性组分和丙二醇二苯甲酸酯作为低挥发性组分。

[0140] 因此,本发明的低VOC多功能添加剂共混物包含至少一种高挥发性组分和至少一种低挥发性组分。优选地,共混物的至少一种组分具有包括芳环的分子结构,尽管本发明不限于此。根据应用/用途,如上所述,有机酸也可以被掺入或添加到本发明的低VOC多功能添加剂共混物中。或者,可以将有机酸盐添加到包含本发明的低VOC多功能添加剂共混物的水性聚合物成膜组合物中。

[0141] 本发明的低VOC多功能添加剂共混物可以用于多种水性涂料或其他水性聚合物成膜组合物中。本发明不限于任何特定的聚合物。通常,可以在油漆或涂料中配制的任何已知聚合物可以与新颖的低VOC多功能添加剂共混物结合使用,以制备低VOC含量油漆或涂料,而不牺牲根据本发明的性能特性。此外,低VOC多功能添加剂共混物可以全部或部分依赖于成膜地与聚合物组合物(包括但不限于粘合剂、胶、密封剂、堵缝剂和一些油墨组合物)一起使用。

[0142] 水性聚合物成膜组合物可以包含多种聚合物。合适的聚合物包括但不限于各种乳胶和乙烯基聚合物,包括乙酸乙烯酯、偏二氯乙烯、富马酸二乙酯、马来酸二乙酯或聚乙烯醇缩丁醛;各种聚氨酯及其共聚物;聚酰胺,各种多硫化物;硝化纤维素和其他纤维素聚合物;聚乙酸乙烯酯及其共聚物、乙烯乙酸乙烯酯和乙酸乙烯酯-乙烯;以及各种聚丙烯酸酯及其共聚物。

[0143] 丙烯酸酯尤其构成与本发明的多功能添加剂共混物一起使用的一大组不同硬度的聚合物,并且包括但不限于各种聚甲基丙烯酸烷基酯,如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸环己酯或甲基丙烯酸烯丙酯;各种芳香族甲基丙烯酸酯,如甲基丙烯酸苄酯;各种丙烯酸烷基酯,如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯或丙烯酸2-乙基己酯。

[0144] 丙烯酸类(Acrylic)也是有用的聚合物,并且包括但不限于100%丙烯酸类、丙烯酸共聚物、丙烯酸,如甲基丙烯酸;乙烯基丙烯酸类;苯乙烯化丙烯酸类和丙烯酸环氧树脂杂化物。

[0145] 其他聚合物包括但不限于醇酸类、环氧树脂、苯酚-甲醛类型;三聚氰胺;叔碳酸的乙烯基酯等。虽然一些聚合物(例如醇酸)典型地不需要聚结剂,但它们可以从使用本发明的低VOC多功能添加剂共混物在早期硬度发展或硬度发展的最初速率方面受益。如本文所论述的,它们还可以通过改善其他特性而获益。基于本文的披露内容,本领域技术人员将了

解可用于水性涂料或其他水性聚合物成膜组合物的其他聚合物。

[0146] 在本发明的多功能添加剂共混物中,高挥发性(VOC)组分与一种或多种低挥发性(VOC)组分的比率从约10:1至约1:10变化。根据多功能添加剂共混物的特定组分、涂料配制品和/或预期应用或用途,比率可能变化。

[0147] 通常,涂料配制品中使用的本发明多功能添加剂共混物的量由实现32°F-40°F(约0°C-4.4°C)的MFFT(最低成膜温度)所需的量来确定,MFFT是用于确定油漆或涂料是否可以在寒冷天气下施用的标准温度。本发明的低VOC多功能添加剂共混物的量可以基于涂料配制品中100克的粘合剂(聚合物或树脂)以相对于粘合剂的百分比(相对于粘合剂(聚合物)的wt.% )或作为基于配制品中所有组分的总重量的配制品的百分比(wt.%)来表达。在涂料中,随着颜料体积浓度的增加,配制品中本发明多功能添加剂共混物的百分比降低,尽管相对于粘合剂的百分比保持不变。

[0148] 基于相对于粘合剂(聚合物)的百分比或配制品中的百分比的本发明多功能添加剂共混物的示例性量在实例中陈述。基于100克粘合剂,相对于粘合剂量的合适百分比范围从约0.1%至约15%,尽管量将基于所使用的特定粘合剂和其他组分而变化。基于配制品组分的总重量,配制品中的合适百分比(基于所有组分的总重量)范围从约0.8wt.%至约5wt.%。

[0149] 本发明的低VOC多功能添加剂共混物的用途应用包括但不限于:建筑涂料、工业涂料、OEM涂料、室内与室外油漆、金属涂料(包括直接到金属涂料)、船舶涂料、膜涂料、乙烯基膜组合物、塑料涂料、木器涂料和处理剂、纸涂料、织物涂料、纺织品涂料、墙纸涂料、装饰涂料、构造涂料、水泥涂料、混凝土涂料、地板涂料、清漆和油墨。其他有用的应用包括用于粘合剂组合物、胶或需要聚结或成膜的其他水性聚合物成膜组合物,如密封剂和堵缝剂。本领域技术人员将了解还其他有用的应用。

[0150] 本发明的低VOC多功能添加剂还具有作为待添加到已制备的水性聚合物体系中的颜料或着色剂(色剂、染料)的媒介或载体的实用性。用于此应用的低VOC多功能添加剂共混物的量将根据特定的水性聚合物体系、颜料或着色剂的性质和类型、以及水性聚合物体系中所需的颜色量而变化。

[0151] 低VOC多功能添加剂共混物的某些组分提供了进一步的优势,因为它们已经证明了关于罐内保存方面增强配制品稳健性的效力,从而可能显著减少对传统罐内抗微生物组分的需求(取决于配制品和工艺)。

[0152] 通过以下非限制性实例进一步描述本发明。

[0153] 实例

[0154] 测试材料:

[0155] 高挥发性组分:

[0156] 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯(TXMB或TMPDMIB)(可从伊士曼公司作为Texanol<sup>TM</sup>商购)

[0157] 苯甲醇

[0158] 3-苯基丙醇(3PP)

[0159] 2-甲基-3-苯基丙醇(2M3PP)

[0160] 香草醛

- [0161] B - 甲基肉桂醇(香附子)
- [0162] 低VOC增塑剂/聚结剂/成膜剂:
- [0163] **K-FLEX® PG**(丙二醇二苯甲酸酯(PGDB))
- [0164] **K-FLEX® 500**(DEGDB/DPGDB共混物)
- [0165] **K-FLEX® 850S或850S**(更新等级的DEGDB/DPGDB共混物)
- [0166] **K-FLEX® 975P或975P**(包含DEGDB/DPGDB/1,2-PGDB的更新的二苯甲酸酯三元共混物)
- [0167] 三乙二醇二辛酸酯(TEGDO),多种来源
- [0168] Optifilm™增强剂400或OE-400(在安全数据表中报道的是三乙二醇双(乙基己酸酯-2),可从伊士曼化工公司商购)
- [0169] 示例性本发明的低VOC多功能添加剂共混物
- [0170] X-3411,1:1的苯甲醇:**K-FLEX® 850S**
- [0171] X-3412,1:2的苯甲醇:**K-FLEX® 850S**
- [0172] X-3413,1:3的苯甲醇:**K-FLEX® 850S**
- [0173] TXMB:**K-FLEX®**二苯甲酸酯(TXMB:**K-FLEX® 850S或975P**的在10:1至1:10之间的各种比率)
- [0174] 苯甲醇:OE-400,1:1,除非另有规定
- [0175] 香附子:**K-FLEX® 850S**,1:1
- [0176] 3-PP:**K-FLEX® 850S**,1:1
- [0177] 2M3PP:**K-FLEX® 850S**,1:1
- [0178] 注释:上述比率用于实例中测试的材料,尽管本发明多功能添加剂共混物中高VOC组分与低VOC组分的比率范围可以在10:1至1:10之间变化,并且是在本发明范围内。
- [0179] 对比报道的聚结剂共混物:
- [0180] TXMB:OE-400(所有实例均为1:1比率)
- [0181] 涂料:选择用于涂料材料的传统粘合剂来评估本发明多功能添加剂共混物的提供聚结和改善的特性的能力。使用具有不同粘合剂和不同玻璃化转变温度和最低成膜温度的实验涂料。本发明不限于在所评估的涂料中使用。对以下粘合剂(聚合物、树脂)进行了评估。
- [0182] 芳乙烯-丙烯酸树脂(可作为**Encor® 471**从阿科玛公司(Arkema)商购的,T<sub>g</sub>约44°C)
- [0183] 芳乙烯-丙烯酸树脂(可作为**EPS® 2533**从EPS材料公司(EPS Materials)商购,T<sub>g</sub>约N/A)
- [0184] 丙烯酸树脂100%(可作为**Encor® 626**从阿科玛公司商购,T<sub>g</sub>约29°C)
- [0185] 丙烯酸树脂100%(可作为**Rhoplex™ VSR 1050**从陶氏化学公司(Dow Chemical)商购的,T<sub>g</sub>约17°C)
- [0186] 芳乙烯-丙烯酸树脂(可作为**Acronal® 296D**从巴斯夫公司商购,T<sub>g</sub>约22°C)
- [0187] 乙烯基丙烯酸树脂(可作为**Encor® 379G**从阿科玛公司商购,T<sub>g</sub>约19°C)
- [0188] 丙烯酸树脂100%(可作为**RayCryl 1207**从特种聚合物公司(Specialized

Polymers, Inc.) 商购(提供的特殊等级不含罐内抗微生物剂),  $T_g$  约19°C)

[0189] 测试方法:

[0190] pH: ASTM E70- 使用Beckman 310pH计和通用电极测量涂料的pH。使用氢氧化铵(28%) 将涂料的pH调整至在8.5至9.5内。

[0191] Stormer粘度:ASTM D562- 使用具有桨叶几何形状的Brookfield KU-2粘度计测量最初Stormer粘度。添加流变改性剂,将最初粘度调节在90-110KU范围内。

[0192] MFFT:ASTM D2354- 使用Gardco MFFT Bar 90仪器评估最低成膜温度。使用MFFT下拉施用器将与非离子表面活性剂和聚结剂共混的聚合物胶乳下拉,并且在一小时后评估成膜情况。仪器上的温度梯度设置为-5°C至13°C。目视评估成膜温度,并使用单独的温度探头测量温度。

[0193] 低温聚结(LTC):ASTM D7306。油漆和设备在40°F下调节4小时。油漆在Leneta Form HK上当湿时被下拉至3和10密耳。将膜在40°F下水平干燥18小时,并且进行评级(实验室等级10=优异,0=非常差)。

[0194] 可刮擦性:ASTM D2486- 使用7密耳陶氏施用器棒向Leneta P121-10N图表施用涂料,并且在23°C、50% RH下将涂料干燥7天。使用Gardco D10可洗性和磨损测试仪测量可刮擦性。用研磨介质(SC-2) 使用10密耳垫片。记录最初故障,并将完全故障定义为跨越垫片的连续细线。

[0195] 抗结块性:ASTM D4946- 使用3密耳的bird涂膜器将涂料施用到Leneta form WB图表上,并且在23°C和50% 相对湿度的环境控制室内将涂料干燥七天。样品由1.5英寸正方形构成,并在环境温度或120°F下将1kg重量放置在8号塞子上30分钟使涂料表面相对于涂料表面定向。然后允许样品在室温下平衡30分钟,并且然后通过“盲(blind)”测试进行评估,以消除偏差。

[0196] 光泽度:ASTM D523- 使用3密耳的bird涂膜器将涂料施用到Leneta form WB图表上,并且在23°C和50% 相对湿度的环境控制室内将涂料干燥七天。使用Gardco micro-Tri-光泽计型号4446进行了光泽度测量(重复三次)。

[0197] 热稳定性:ASTM D1849- 在120°F下测试两周。取最初粘度和最终粘度。

[0198] 流平:ASTM D4062- 使用Leneta测试刀片施用油漆。干燥油漆然后评级。

[0199] 硬度/硬度发展:ASTM D4366A- 使用3密耳的bird涂膜器将涂料施用到铝A36 Q面板上,并且在23°C和50% 相对湿度的环境控制室内将涂料干燥。使用Gardco Koenig和/或Persoz硬度摇杆测量硬度,每个测试都有相对应的摆锤。硬度值被报道为三次测量的平均值。

[0200] 冻/融稳定性:ASTM D2243- 在0°C下冷冻,并且在环境温度下融化。

[0201] 使用3次循环

[0202] 可洗性:使用7密耳陶氏刀片在Leneta P-121-10N刮擦图表上下拉油漆样品。然后允许面板在水平位置干燥7天。以1英寸宽的区域,污点被施用到每个面板上,污点之间留有0.25英寸的空间。测试的污点包括:唇膏(芮谜(Rimmel),Rosseto#510,红色),蜡笔(绘儿乐(Crayola),红色),番茄酱(亨氏番茄酱,不含防腐剂),芥末(法国经典的黄色芥末酱包(French's Classic Yellow prepared mustard packets),铅笔(缤乐美Micrado经典HB#2),咖啡(西夫韦签名选择(Safeway Signature Select):sun Kissed Blonde),食用色素

(味好美(McCormick)食用色素&鸡蛋染料,绿色),酒(Gnarly Head Wines, old vine zinfandel, 2016Lodi zinfandel)、永久标记(Sharpie Magnum,黑色)、圆珠笔(Papermate Flexgrip Ultra 0.8F,黑色)和可洗标记(Mr. Sketch,蓝色)。Kim wipe用于施用咖啡、酒和食用色素,通过将干Kim wipe放在面板上,并将其用污点浸渍。将污点静置1小时,然后去除任何多余的。使用具有10g的Formula 409多用途柠檬香味硬表面清洁剂的C-31海绵以50次循环洗涤每个面板。永久标记、可洗标记和圆珠笔污点分开洗涤以避免渗色。然后冲洗面板,吸干并且使其在水平位置彻底干燥过夜。使用色度计测量污点区域相对于白色未洗区域的 $\Delta E$ 。还进行了视觉评估。

[0203] 沾污:在铝Q36面板上,以3密耳下拉施用油漆样品。允许面板在水平位置干燥7天。面板的上半部分被覆盖,并且合成污物被平均地铺在未覆盖的部分上。将面板置于50℃烘箱中30分钟。将面板从烘箱中取出,并且通过轻敲面板去除松散的污物。面板的顶部未被覆盖。读取测试部分和未测试部分的%Y反射率。

[0204] 耐磨光性:ASTM D6736。

[0205] 冻融:ASTM D2243-在冻融循环之前,允许配制的涂料在23℃和50%相对湿度的环境控制室内平衡七天。将样品暴露于三个冷冻循环。每个冻融循环由以下组成:将样品置于-18℃的冷冻机中17小时,然后进行7小时的室温平衡,接着进行粘度测量,并且然后立即重复冻融循环。使用带有桨叶式转子的Stormer粘度计测量粘度。

[0206] 闪锈:在下拉之前,允许配制的涂料在23℃和50%相对湿度的环境控制室内平衡七天。将具有装满水的托盘的密封聚碳酸酯盒放入设定为50℃的烘箱中,并且允许其过夜平衡。在冷轧钢板上摩擦0.025g合成污垢30秒。使用压缩空气去除表面多余的污垢。使用3密耳的bird涂膜器将涂料在每个面板上下拉,然后立即在面板上喷洒水雾。然后立即将面板放入烘箱中的平衡聚碳酸酯室。90分钟后移出测试面板,并以0-4等级评估锈形成。等级为0对应于无锈形成,并且等级为4对应于严重闪锈。每项测试重复两次进行,并与阴性对照面板一起暴露。

[0207] 湿附着性:ASTM D3359方法B:将涂料在清洁的冷轧钢板上以6密耳湿下拉,并且在ASTM标准条件下干燥21天。将面板完全浸入去离子水中60分钟。将面板轻轻拍干一分钟。使用具有5个齿的5mm刀片(PA-2253),在同一面板上交叉影线三个样品。切割了一块3英寸的Intertape 51596,并且未触及的中心位于交叉影线上方。只用食指用力擦拭了胶带一次。胶带在60秒后迅速拉回,并且使用ASTM方法进行评级。

[0208] 采用的其他方法在下表中:

| 测试     | 参考/方法  |
|--------|--|
| [0209] | 对比度 ASTM D2805   |
|        | 干附着性 ASTM D3359B-用刷子将油漆施用在干燥的老化醇酸树脂上，并在通过交叉影线胶带附着性进行测试之前干燥 7 天。                                      |
|        | 干燥时间 ASTM D1640-在 Leneta 3B 上施用 3 密耳湿膜，设置为在环境温度下确定的触摸。   |
|        | 泥裂 在环境温度和 40°F 下，使用 Leneta 抗流挂计（14-60 密耳）在 HK 图表上施用油漆。干燥 24 小时后最大密耳没有注意到开裂。                          |
|        | 抗印迹性 ASTM D2064  |
| [0210] | 抗流挂性 ASTM D4400  |
|        | 修补 用于为颜色验收准备的油漆测试修补。使用自涂底漆 Upsom，并在室温和 40°F 下通过 Linzer 2”刚毛和聚酯刷施用，并且允许干燥过夜。施用测试油漆并且对光泽均匀性和色差进行评级。    |
| [0211] | 湿边缘/晾置时间 在 Leneta WB 图表上使用有缺口的下拉棒施用油漆。在 1 分钟间隔，将 1”刷的 $\frac{1}{4}$ 浸到油漆中并跨越线刷 10 下。使用实验室系统对湿边缘进行评级。 |
|        | 实例中使用的涂覆材料   |

[0212] 通常，涂料是颜料、粘合剂、溶剂和其他添加剂（如聚结剂或成膜助剂）的组合。粘合剂（或树脂或聚合物）通常是涂料的命名方式，如丙烯酸类、聚氨酯、苯乙烯-丙烯酸类等。粘合剂是涂料组合物的附着性、耐久性、柔性、光泽度和其他物理特性的原因。实例中使用的典型涂料组合物如下面的表1、2、3和4所示，尽管本发明不限于此。平的涂料具有45%的PVC，半光泽的涂料具有14%的PVC，并且所有涂料均以40%的体积固体为基础，不考虑聚结剂添加。

[0213] 表1-涂料配制品-平的Encor 626

[0214]

| 成分                   | 重量 (KG)   |
|----------------------|-----------|
| <b>研磨</b>            |           |
| 水                    | 241.73    |
| Natrosol HBR 250     | 1.93      |
| Tamol 851            | 8.97      |
| Carbowet GA-200      | 2.24      |
| BYK 28               | 2.49      |
| R-902+               | 176.46    |
| Optiwhite            | 201.09    |
|                      |           |
| <b>冲淡 (Let Down)</b> |           |
| Encor 626            | 330.46    |
| 水                    | 31.32     |
| 涂料多功能添加剂/改性剂         | 变化 (参见以下) |
| BYK 28               | 0.47      |
| Natrosol HBR 250     | 2.82      |

[0215]

|               |       |
|---------------|-------|
| <b>涂料添加剂</b>  |       |
| TXMB          | 10.57 |
| OE-400        | 11.75 |
| 850S          | 13.16 |
| BA 1 : 1 850S | 8.25  |
| BA 1 : 2 850S | 9.91  |
| BA 1 : 3 850S | 10.64 |

[0216]

表2-涂料配制品-平的Encor 471

[0217]

| 成分               | 重量 (KG) |
|------------------|---------|
| <b>研磨</b>        |         |
| 水                | 242.11  |
| Natrosol HBR 250 | 1.94    |
| Tamol 851        | 8.99    |
| Carbowet GA-200  | 2.25    |
| BYK 28           | 2.50    |
| R-902+           | 176.74  |
| Optiwhite        | 201.40  |
|                  |         |
| <b>冲淡</b>        |         |
| Encor 471        | 345.1   |

|                  |          |
|------------------|----------|
| 水                | 15.69    |
| 涂料多功能添加剂/改性剂     | 变化(参见以下) |
| BYK 28           | 0.47     |
| Natrosol HBR 250 | 2.82     |
| 氨(28%) , pH调整至9  | Q.S.     |
|                  |          |
| 涂料添加剂            |          |
| TXMB             | 29.77    |
| OE-400           | 24.16    |
| 850S             | 33.52    |
| BA 1:1 850S      | 27.29    |
| BA 1:2 850S      | 28.92    |
| BA 1:3 850S      | 29.61    |

[0218] 表3-涂料配制品-Encor 626SG

[0219]

| 成分               | 重量 (KG)  |
|------------------|----------|
| 研磨               |          |
| 水                | 77.94    |
| Natrosol HBR 250 | 0.62     |
| Tamol 851        | 5.47     |
| Carbowet GA-200  | 1.37     |
| BYK 28           | 0.97     |
| R-902+           | 125.08   |
| Optiwhite        | 38.98    |
|                  |          |
| 冲淡               |          |
| Encor 626        | 625.21   |
| 水                | 120.23   |
| 涂料多功能添加剂/改性剂     | 变化(参见以下) |
| BYK 28           | 0.69     |
| Natrosol HBR 250 | 3.44     |
| 氨(28%) , pH调整至9  | Q.S.     |
|                  |          |
| 涂料添加剂            |          |
| TXMB             | 20.01    |
| OE-400           | 22.23    |
| 850S             | 24.90    |
| BA 1:1 850S      | 15.60    |
| BA 1:2 850S      | 18.76    |
| BA 1:3 850S      | 20.13    |

|                   |       |
|-------------------|-------|
| TXMB:OE-400 (1:1) | 20.26 |
| BA:OE-400 (1:1)   | 16.63 |

[0220] 表4-涂料配制品-Encor 471SG

| 成分               | 重量 (KG)   |
|------------------|-----------|
| <b>研磨</b>        |           |
| 水                | 77.45     |
| Natrosol HBR 250 | 0.6195625 |
| Tamol 851        | 5.43      |
| Carbowet GA-200  | 1.3585305 |
| BYK 28           | 0.97      |

|           |        |
|-----------|--------|
| R-902+    | 124.29 |
| Optiwhite | 38.74  |

|                   |           |
|-------------------|-----------|
| <b>冲淡</b>         |           |
| Encor 471         | 645.16    |
| 水                 | 102.41    |
| 涂料添加剂             | 变化 (参见以下) |
| BYK 28            | 0.51      |
| Natrosol HBR 250  | 3.07      |
| 氨 (28%), pH 调整至 9 | Q.S.      |

|                    |       |
|--------------------|-------|
| <b>涂料添加剂</b>       |       |
| TXMB               | 55.68 |
| OE-400             | 45.18 |
| 850S               | 62.70 |
| BA 1 : 1 850S      | 51.03 |
| BA 1 : 2 850S      | 54.09 |
| BA 1 : 3 850S      | 55.38 |
| TXMB: OE-400 (1:1) | 45.67 |
| BA: OE-400 (1:1)   | 43.61 |

[0223] 表5-涂料配制品-EPS 2535

| 成分   | 重量 (kg)       |
|--|---------------|
| <b>研磨</b>                                    |               |
| 水  | 81            |
| Nuosperse W-22                               | 18            |
| Biosoft N1-3                                 | 3             |
| AMP-95                                       | 1             |
| Byk-024                                      | 1.5           |
| TiPure R-706                                 | 100           |
| [0224] Atomite, 3 微米                         | 200           |
| Shieldex AC-5                                | 15            |
| SZP-391                                      | 25            |
| <b>冲淡</b>                                    |               |
| EPS 2535                                     | 425           |
| Byk-024                                      | 0.5           |
| Nuosept 101                                  | 1             |
| 水  | 120.9         |
| Rheolate 1                                   | 4             |
| 二丙二醇正丁基醚 (DPnB)                              | 28.7          |
| [0225] 丙二醇二苯甲酸酯                              | 28.7          |
| 苯甲酸 (含 10% 的 NH <sub>4</sub> OH<br>的 12% 溶液) | 10            |
| Acrysol RM-825                               | 2.25          |
| <b>总计</b>                                    | <b>约 1075</b> |

[0226] 发现通过使用低VOC多功能添加剂共混物配制涂料,该共混物包含:高挥发性化合物,如TXMB、苯胺、苯氧乙醇、苯乙醇、苯甲醇、苯甲酸苄酯、3-苯基丙醇(3-PP)、2-甲基-3-苯基丙醇、香草醛、β-甲基肉桂醇(香附子)与传统低VOC聚结剂或成膜剂组合,包括但不限于二苯甲酸酯、单苯甲酸酯、邻苯二甲酸酯、对苯二甲酸酯、1,2-环己烷二甲酸酯、柠檬酸酯、OE-400、TEGDO和其他,与含有单独的工业标准的高VOC聚结剂2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯(TXMB)或与OE-400/TEGDO组合的传统高VOC涂料配制品相比,在保持较低水平的VOC含量的同时,实现了性能特性的出乎意料改善。与单独使用传统的低VOC聚结剂化合物相比时,本发明的低VOC多功能添加剂共混物在性能特性方面也显示出乎意料的改善,具有的VOC含量增加最小。根据配制品的使用或应用或特定组分,改善可能不同。

[0227] 典型地,聚结剂的负载水平是通过确定每种粘合剂中实现低于40°F(约4.4°C)的最低成膜温度(MFFT)所需的量来确定的。在本文的实例中,除非另有规定,否则低VOC多功能添加剂的负载水平以添加剂相对于粘合剂的百分比(%)表示(基于100克粘合剂)。低VOC多功能添加剂水平有时也可以基于配制品的总重量以wt.%表示。根据EPA方法24,每种配

制品的VOC含量计算假定TXMB是100%。**K-FLEX®850S**的VOC含量先前已公布(ASTM D2369为2.2wt.%)，并用于估算VOC的贡献。

[0228] 实例1-抗刮擦性评估。

[0229] 与单独使用TXMB实现的相比，二苯甲酸酯聚结剂在涂料中除了聚结剂之外，还提供抗刮擦性能优势。然而，根据所使用的特定二苯甲酸酯和粘合剂或配制品的特性，结果可能不同。

[0230] 图1至图6显示了对于本发明低VOC多功能添加剂(以不同比率使用TXMB(高挥发性组分)与低挥发性组分(二苯甲酸酯)共混物)的增强的抗刮擦性能，相对于单独使用每种组分制成的油漆。高挥发性组分TXMB与实验样品中的较低VOC二苯甲酸酯结合，以形成较低VOC多功能添加剂。图1显示了单独使用TXMB、单独使用**K-FLEX®975P**、以及TXMB与975P的70:30共混物对于更硬的苯乙烯-丙烯酸树脂(Encor471)实现的抗刮擦性结果。与传统的高挥发性组分TXMB相比，共混的低VOC多功能添加剂具有更低的VOC(尽管高于商业的二苯甲酸酯)，并且与TXMB对照和商业的单独的二苯甲酸酯相比时，协同改善了抗刮擦性。

[0231] 图2展示了使用另一种苯乙烯-丙烯酸树脂(EPS 2533)实现的类似抗刮擦性结果，比较了单独TXMB、单独**K-FLEX®975P**、以及70:30的TXMB与975P的共混物。图3显示了在另一种苯乙烯-丙烯酸树脂(Acronal 296D)中使用时10:90的TXMB:975P的共混低VOC多功能添加剂实现的类似抗刮擦性结果，尽管与其他苯乙烯-丙烯酸树脂相比，该树脂中的VOC要低得多。

[0232] 当使用包含TXMB和**K-FLEX®850S**的共混低VOC多功能添加剂时，获得了类似的抗刮擦性结果。图4显示了含有10:90的TXMB:**K-FLEX®850S**的多功能添加剂在100%丙烯酸树脂(Encor 626)中使用并也具有低VOC时实现的类似抗刮擦性的结果。图5还显示了在另一种100%丙烯酸树脂(VSR 1050)中使用时相同多功能添加剂(10:90的TXMB:850S)实现的类似结果。图6显示了使用含有80:20的TXMB:850S的多功能添加剂的乙烯基丙烯酸树脂(Encor 379G)实现的类似结果。这种多功能添加剂共混物也具有低VOC。实例21中陈述了TXMB:850S和TXMB:975P的各种多功能添加剂共混物的还其他抗刮擦性数据。

[0233] 使用ASTM D2486确定Encor 471和Encor 626平的和半光泽的样品的额外抗刮擦性，并且比较了未聚结样品、TXMB、OE-400、**K-FLEX®850S**、三种基于X-3411、X-3412和X-3413的二苯甲酸酯的本发明的低VOC多功能添加剂共混物、TXMB:OE-400(1:1比率)和另一种苯甲醇:OE-400(1:1比率)的本发明的低VOC多功能添加剂共混物。结果示于图21(a)(最初)和图21(b)(最终)中。在Encor 626半光泽的样品中，本发明的多功能添加剂X-3413示出与TXMB相比的改善的抗刮擦性，以及与OE-400和**K-FLEX®850S**相比的相当的抗刮擦性。在平的样品和Encor 471半光泽中，X-3411、X-3412和X-3413表现出与其他聚结剂和共混物相当的性能。

[0234] 所得结果表明，与单独用传统的高挥发性TXMB聚结剂和更低VOC二苯甲酸酯聚结剂实现的相比时，本发明的共混多功能添加剂的抗刮擦性显著改善。虽然更低VOC二苯甲酸酯聚结剂具有最低的VOC，但是与单独的传统的高VOC聚结剂TXMB相比，含有二苯甲酸酯和TXMB的共混的多功能添加剂仍然具有显著更低的VOC。

[0235] 实例2-Koenig硬度。

[0236] 使用ASTM D4366A方法对Encor 471平的和半光泽的样品和Encor626平的和半光泽的样品进行硬度测试,该样品包括TXMB、OE-400、**K-FLEX® 850S**和三种本发明的多功能添加剂共混物(X-3411,1:1苯甲醇:**K-FLEX® 850S**;X-3412,1:2苯甲醇:**K-FLEX® 850S**;X-3413,1:3苯甲醇:**K-FLEX® 850S**)。平的样品(Encor 626和Encor 471)的结果如图9(a)和图9(b)所示,这两个图也显示了与未聚结样品的比较。

[0237] 比较了TXMB、OE-400、**K-FLEX 850S**、三种本发明多功能添加剂共混物(X-3411、X-3412、X-3413)、TXMB:OE-400(1:1比率)的共混物、以及两种其他本发明多功能添加剂共混物( $\beta$ -甲基肉桂醇(CYP或香附子)和850S(1:1比率)的苯甲醇:OE-400(1:1比率)),并且图9(c)、图9(d)和图9(e)中显示了未聚结样品。图9(e)显示了**K-FLEX® 850S**与挥发性组分 $\beta$ -甲基肉桂醇或香附子(CYP)、3-苯基丙醇(3PP)、2-甲基-3-苯基丙醇(2M3PP)组合时的硬度变化,所有组合的比率均为1:1。与图9(c)所示的高VOC TXMB对照相比,这些共混物的硬度发展都有所改善。

[0238] 已知TXMB和OE-400的共混物,并且已经报道了该共混物在行业中用于降低成本和挥发性。然而,与本发明的多功能添加剂共混物相比,本发明的多功能添加剂共混物的使用所获得的出乎意料的硬度并且没有在工业实践的TXMB:OE-400共混物中得到证明。

[0239] 结果表明,本发明的多功能添加剂共混物实现了聚结,同时表现出显著提高的性能。与获得的单独使用的低VOC聚结剂OE-400和**K-FLEX® 850S**或行业实践的TXMB:OE-400共混物相比,硬度是很大的改善的。与行业标准高挥发性聚结剂TXMB相比,本发明的多功能添加剂共混物的结果显著改善,尽管没有达到与OE-400和**K-FLEX® 850S**相比的程度。令人惊讶的是,尽管过去已经使用了高挥发性组分(TXMB)和低挥发性组分(OE-400)的共混物,但与本发明的多功能添加剂共混物相比,这种特定共混物的性能非常差。

[0240] 实例3-结块等级

[0241] 使用ASTM D4946在环境温度和50°C下,对Encor 471平的和半光泽的样品以及Encor 626平的和半光泽的样品(1:1比率)进行抗结块性测试,该样品包含TXMB、**K-FLEX® 850S**和三种本发明的多功能添加剂共混物(X-3411,1:1的苯甲醇:**K-FLEX® 850S**;X-3412,1:2的苯甲醇:**K-FLEX® 850S**;X-3413,1:3苯甲醇:**K-FLEX® 850S**)、TXMB:OE-400(1:1比率)和苯甲醇:OE-400(1:1比率)的本发明多功能添加剂共混物。从历史上看,高VOC聚结剂在抗结块性测试中表现非常好。

[0242] 结果在表10和11中示出。所有聚结剂和多功能添加剂共混物在室温或50°C下平的样品中的性能相当。在环境温度下的半光泽的样品中,本发明的多功能添加剂共混物表现出与TXMB相当,与OE-400和**K-FLEX® 850S**相当或更好的特性。在50°C下,本发明的多功能添加剂共混物表现的性能优于TXMB、OE-400、**K-FLEX® 850S**,并且行业使用的Encor 471样品中的TXMB:OE-400共混物。X-3411和苯甲醇:OE-400共混物表现出的性能优于TXMB、OE-400、**K-FLEX® 850S**,行业使用的TXMB:OE-400共混物,X-3412和X-3413表现出的性能与其他聚结剂和共混相当。

[0243] 实例4-MFFT测试和计算的VOC添加到配制品中。

[0244] 评估TXMB、**K-FLEX® 850S**的量以及苯甲醇与三种比率的**K-FLEX® 850S**(本发明多功能添加剂X-3411、X-3412和X-3413),以确定两种粘合剂(即Encor 626丙烯酸树脂

( $T_g$  约29°C) 达到4.4°C下MFFT(最低成膜温度) 所需的聚结量和Encor 471苯乙烯-丙烯酸( $T_g$  约44°C)。计算了湿漆(含水) 和干漆(不含水) 中VOC的量(g/L)。对于Encor 626丙烯酸的结果显示, 为达到4.4°C下MFFT所需添加的本发明多功能添加剂的量低于二苯甲酸酯**K-FLEX® 850S**所需的量, 并与TXMB所需的量相当或略低, 取决于苯甲醇与**K-FLEX® 850S**的比率。所有本发明的苯甲醇/**K-FLEX® 850S**组合与单独使用**K-FLEX® 850S**相比, 计算的VOC贡献更高, 但显著低于单独使用高挥发性TXMB计算的VOC贡献。对于Encor471的结果显示为达到4.4°C下MFFT所需添加的本发明多功能添加剂的量低于二苯甲酸酯**K-FLEX® 850S**所需的量, 并与TXMB所需的量相当或略低, 取决于苯甲醇与**K-FLEX® 850S**的比率。所需的量和VOC计算在下表提及:

[0245] ENCOR 626丙烯酸类( $T_g$  约29°C)

[0246] 对于4.4°C MFFT的需要量

|        |                  |                          |                        | 计算的 VOC 添加到配制品中      |                      |
|--------|------------------|--------------------------|------------------------|----------------------|----------------------|
| 样品     | 对于粘合剂%           | 在配制品中的 PVC 25 的 % (半光泽的) | 在配制品中的 PVC 45 的 % (平的) | PVC 25 包括 / 不包括水 g/L | PVC 45 包括 / 不包括水 g/L |
| [0247] | TXMB             | 3.2%                     | 1.5%                   | 1.1%<br>20 / 31      | 14 / 21              |
|        | K-FLEX® 850S     | 4.0%                     | 1.9%                   | 1.3%<br>0.2 / 0.4    | 0.16 / 0.24          |
|        | X-3411 多功能添加剂共混物 | 2.5%                     | 1.2%                   | 0.8%<br>8 / 12       | 6 / 8                |
|        | X-3412 多功能添加剂共混物 | 3.0%                     | 1.4%                   | 1.0%<br>6 / 10       | 5 / 6                |
|        | X-3413 多功能添加剂共混物 | 3.2%                     | 1.5%                   | 1.1%<br>5 / 8        | 4 / 5                |

[0248] ENCOR 471苯乙烯-丙烯酸类( $T_g$  约44°C)

[0249] 对于4.4°C MFFT的需要量

|        |              | 计算的 VOC 添加到配制品中 |                          |                        |                      |                      |
|--------|--------------|-----------------|--------------------------|------------------------|----------------------|----------------------|
| [0250] | 样品           | 对于粘合剂%          | 在配制品中的 PVC 25 的 % (半光泽的) | 在配制品中的 PVC 45 的 % (平的) | PVC 25 包括 / 不包括水 g/L | PVC 45 包括 / 不包括水 g/L |
|        | TXMB         | 8.6%            | 4.2%                     | 2.7%                   | 52/83                | 38 / 54              |
|        | K-FLEX® 850S | 9.7%            | 4.7%                     | 3.0%                   | 1/2                  | 1 / 1                |
|        | X-3411 多功能   | 7.9%            | 3.9%                     | 2.5%                   | 25/39                | 18 / 26              |

| 添加剂共混物 |                       |      |      |      |       |         |
|--------|-----------------------|------|------|------|-------|---------|
| [0251] | X-3412 多功能添加剂共混物      | 8.4% | 4.1% | 2.6% | 18/28 | 13 / 19 |
|        | X-3413 多功能添加剂共混物      | 8.6% | 4.2% | 2.7% | 14/21 | 10 / 15 |
|        | 香附子-850S 多功能添加剂共混物    | 8.0% | 3.9% | 2.5% | 25/39 | 18/25   |
|        | 3-PP-850S 多功能添加剂共混物   | 8.2% | 4.0% | 2.6% | 25/40 | 18/26   |
|        | 2M-3PP-850S 多功能添加剂共混物 | 8.2% | 4.0% | 2.6% | 25/40 | 18/26   |

[0252] • PVC是颜料的体积浓度

[0253] • 对于粘合剂%以100克粘合剂为基础。

[0254] • 配制品中%是组合物中的聚结剂的量,基于PVC而变化。

[0255] 实例5-流平

[0256] 使用ASTM D4062方法,对Encor 471(平的)、Encor 471(半光泽)、Encor 626(平的)和Encor 626半光泽的样品的流平进行了评估,比较了TXMB、OE-400、K-FLEX® 850S、X-3411(1:1的苯甲醇:K-FLEX® 850S)、X-3412(1:2的苯甲醇:K-FLEX® 850S)和X-3413(1:3苯甲醇:K-FLEX® 850S)。流平对粘度非常敏感,更高粘度会阻碍流动。尽管粘度相似(Stormer),但本发明的多功能添加剂共混物X-3413在Encor 471样品(平的和半光泽的)中的流动和流平等级均高于任何其他经测试的聚结剂或共混物。在Encor 471半光泽的样品中,X-3411和X-3412表现出的性能与OE-400和K-FLEX® 850S相当,优于TXMB。所有本发明多功能添加剂共混物(X-3411、X-3412和X-3413)的性能至少与Encor 626半光泽的样品中测试的其他聚结剂相当。结果如图7(a)所示,以及与未聚结的样品和TXMB:OE-400(1:1比率)和苯甲醇:OE-400(1:1比率)共混物的对比如图7(b)所示。

[0257] 实例6-耐磨光性

[0258] 在Encor 471平的样品和Encor 626平的样品中,评估了未聚结样品以及包含TXMB、OE-400、**K-FLEX® 850S**、X-3411、X-3412和X-3413的样品的耐磨光性。仅在平的配制品上测试耐磨光性。用粗平布打磨20圈后,光泽度增加百分比(%)越低,评级越好。本发明的多功能添加剂共混物X-3413在针对Encor 626样品评估的所有聚结剂或共混物中具有最低评级,多功能添加剂共混物X3411和X3412的性能稍好或与其他传统聚结剂相当。如图8所示,将获得的结果与未聚结的样品进行比较。

[0259] 实例7-低温聚结

[0260] 在Encor 471平的配制品(10密耳)中评估低温聚结。评估的聚结剂和共混物是TXMB、OE-400、**K-FLEX® 850S**、X-3411(1:1的苯甲醇:**K-FLEX® 850S**)、X-3412(1:2的苯甲醇:**K-FLEX® 850S**)和X-3413(1:3的苯甲醇:**K-FLEX® 850S**)。所取得的结果如相片所示(图12(a))。结果表明,尽管所有粘合剂的每个单独聚结剂或共混物都经过优化以实现4.4°C下的MFFT,但本发明的多功能添加剂共混物在低温聚结时表现出优于其他聚结剂的特性。

[0261] 使用ASTM D7306方法在10密耳厚度下对Encor 471和Encor 626的平的和半光泽的样品进行附加的低温聚结,比较了未聚结样品TXMB、OE-400、K-FLEX 850S、X-3411、X-3412、X-3413、TXMB:OE-400的共混物(1:1比率)和苯甲醇:OE-400的共混物(1:1)。结果在图12(b)中示出。

[0262] 实例8-抗微生物作用。

[0263] 使用USP 51(美国药典)测试方法评估低浓度的更高挥发性组分3-苯基丙醇的抗微生物作用。在pH为8.0的大豆肉汤中,接种了巴西曲霉(霉菌)、铜绿假单胞菌(革兰氏阴性)、大肠杆菌(革兰氏阴性)、金黄色葡萄球菌(革兰氏阳性)和白色念珠菌(酵母)的菌株。图13(a)、图13(b)、图13(c)、图13(d)和图13(e)是等高线图,显示了3-苯基丙醇浓度在0.25wt.%至2.5wt.%之间随时间的对数减少。对革兰氏阴性菌和酵母表现出特别好的效果,尽管在更高浓度下,所有测试生物体的随时间的对数降低。

[0264] ASTM D2574测试方法用于测定本发明多功能添加剂共混物对铜绿假单胞菌和产气克雷伯菌的抗微生物性能。将涂料接种到具有的罐内浓度为 $10^7$ cfu/g的每个生物体。每7天继续接种一次,直到第7天涂料未能完全腐蚀。每7天时间被称为一“轮”。从下面的结果可以看出,苯甲醇/二苯甲酸酯(**K-FLEX® 850S**)多功能添加剂共混物(X-3411)大大超过阴性对照的抗微生物功效,在对产气克雷伯菌进行三轮试验后失败。

[0265] 聚结剂添加剂(选项A=苯甲醇)

[0266] 45%颜料体积浓度油漆(PVC)(基本平的)

[0267] RayCry1 1207(添加杀生物剂前的粘合剂)

[0268] ASTM D2574中的失效点

|               | 有机体  | 第1天              | 第2天    | 第3天    | 第5天    | 第7天    |
|---------------|--|------------------|--------|--------|--------|--------|
| <b>[0269]</b> | <b>6轮</b><br><u>选项 A1</u><br>X-3411<br>0.34%负载 | 铜绿假单胞菌<br>产气克雷伯菌 | 1<br>4 | 0<br>4 | 0<br>4 | 0<br>3 |
|               | <b>7轮</b>                                      |                  |        |        |        |        |
| <b>[0270]</b> | <u>选项 A2</u><br>X-3411<br>0.68%负载              | 铜绿假单胞菌<br>产气克雷伯菌 | 0<br>4 | 0<br>4 | 0<br>4 | 0<br>3 |
|               | <b>8轮</b><br><u>选项 A3</u><br>X-3411<br>1%负载    | 铜绿假单胞菌<br>产气克雷伯菌 | 4<br>4 | 4<br>4 | 3<br>3 | 0<br>1 |

[0271] 对照:

- [0272] • 阴性对照未通过第3轮至产气克雷伯菌。
- [0273] • TXMB对照未通过第4轮至产气克雷伯菌。
- [0274] • 300ppm的BIT(苯并异噻唑啉酮)对照通过全部8轮。
- [0275] • %以上提及的负载是基于配制品的总重量。

[0276] 聚结剂添加剂

[0277] 45%颜料体积浓度油漆(PVC)(基本平的)

[0278] RayCryl 1247(添加杀生物剂前的粘合剂)ASTM D2574

|               | 有机体   | 第1天              | 第2天    | 第3天    | 第5天    | 第7天    |
|---------------|---|------------------|--------|--------|--------|--------|
| <b>[0279]</b> | <b>8轮</b><br>X-3411<br>具有 45ppm<br>BIT 的 1%负<br>载 | 铜绿假单胞菌<br>产气克雷伯菌 | 4<br>4 | 4<br>4 | 2<br>3 | 0<br>2 |
|               |   |                  |        |        |        |        |

[0280] 对照:

[0281] • 45ppm BIT(苯并异噻唑啉酮)阴性对照未通过第3轮至产气克雷伯菌。

[0282] • 45ppm BIT的TXMB对照未通过第5轮至产气克雷伯菌。

[0283] • %以上提及的负载是基于配制品的总重量。

[0284] 整个配制品中1wt.%的聚结负载成功通过八次接种激发试验,导致在第7天的每个时间点都没有细菌恢复

[0285] 本发明的多功能添加剂共混物的抗微生物剂效果为配制品制定者在需要涂料耐微生物的应用中提供了潜在优势,并且可以降低向配制品中添加传统抗微生物剂所需的浓度。

[0286] 上述结果表明,本发明的多功能添加剂共混物是真正的多功能共混物,因为与传

统的高VOC和低VOC聚结剂相比,它们不仅在更低或相当的负载水平下提供改善的成膜(聚结),与单独使用的传统高VOC聚结剂相比,VOC含量更低;与单独使用的传统高VOC聚结剂和低VOC聚结剂相比,硬度和抗刮擦性提高;与传统聚结剂相比,具有相当或更好的抗结块性、流量和流平,但根据标准方案进行测试时,也有潜在的抗菌功效。

[0287] 实例9-粘度

[0288] 使用ASTM D562测定Encor 471和Encor 626平的和半光泽的样品的粘度(Stormer),并比较未聚结样品TXMB、OE-400、K-FLEX®850S、X-3411、X-3412、X-3413、TXMB:OE-400(1:1比率)共混物和苯甲醇:OE-400(1:1比率)共混物。结果如图14所示,可以与所有测试的聚结剂和共混物进行比较。

[0289] 实例10-对比度

[0290] 使用ASTM D2805测定Encor 471和Encor 626平的和半光泽的样品的对比度,并比较未聚结样品TXMB、OE-400、K-FLEX®850S、X-3411、X-3412、X-3413、TXMB:OE-400(1:1比率)共混物和苯甲醇:OE-400(1:1比率)共混物。结果如图15所示,可以与所有测试的聚结剂和共混物进行比较。

[0291] 实例11-光泽度

[0292] 在20°、60°和85°的角度下使用ASTM D523测定Encor 471和Encor 626平的和半光泽的样品的对比度,并比较未聚结样品TXMB、OE-400、K-FLEX®850S、X-3411、X-3412、X-3413、TXMB:OE-400(1:1比率)共混物和苯甲醇:OE-400(1:1比率)共混物。结果如图16、图17和图18所示。除Encor 471半光泽的配制品外,本发明的多功能添加剂共混物在每种涂料中表现出与高VOC TXMB相当的性能。

[0293] 实例12-抗沾污

[0294] 使用上述方法测定Encor 471和Encor 626平的和半光泽样品的抗沾污性,并比较了未聚结样品TXMB、OE-400、K-FLEX®850S、X-3411、X-3412、X-3413、TXMB:OE-400共混物和苯甲醇:OE-400(1:1比率)共混物。结果在表19中示出。本发明的多功能添加剂共混物在半光泽配制品中表现出比传统的低VOC聚结剂OE-400显著的性能改善。

[0295] 实例13-抗印迹性

[0296] 使用ASTM D2064测定Encor 471和Encor 626平面和半光泽样品的抗印迹性,并比较了未聚结样品、TXMB、OE-400、K-FLEX®850S、X-3411、X-3412、X-3413、TXMB:OE-400(1:1比率)共混物和苯甲醇:OE-400(1:1比率)共混物。结果如图20所示,可以与所有测试的聚结剂和共混物进行比较。

[0297] 实例14-干附着性

[0298] 使用ASTM D3359B测定Encor 471和Encor 626平面和半光泽样品的干附着性,并比较了未聚结样品、TXMB、OE-400、K-FLEX®850S、X-3411、X-3412、X-3413、TXMB:OE-400共混物和苯甲醇:OE-400(1:1比率)共混物。结果如图22所示,可以与所有测试的聚结剂和共混物进行比较。

[0299] 实例15-干燥时间

[0300] 使用ASTM D1640测定Encor 471和Encor 626平的和半光泽样品的干燥时间,并比较了未聚结样品、TXMB、OE-400、K-FLEX®850S、X-3411、X-3412、X-3413、TXMB:OE-400(1:

1比率)共混物和苯甲醇:OE-400(1:1比率)共混物。结果如图23所示,可以与所有测试的聚结剂和共混物进行比较。

[0301] 实例16-泥裂

[0302] 在环境温度和40°F下测定了Encor 471和Encor 626平的和半光泽的样品14-60密耳的泥裂,并比较未聚结样品TXMB、OE-400、**K-FLEX®850S、X-3411、X-3412、X-3413、TXMB:OE-400(1:1比率)**共混物和苯甲醇:OE-400(1:1比率)共混物。结果如图24和图25所示,可以与所有测试的聚结剂和共混物进行比较。

[0303] 实例17-晾置时间

[0304] 测定Encor 471和Encor 626平的和半光泽样品的晾置时间,并比较了未聚结样品、TXMB、OE-400、**K-FLEX®850S、X-3411、X-3412、X-3413、TXMB:OE-400(1:1比率)**共混物和苯甲醇:OE-400(1:1比率)共混物。结果如图26所示,可以与所有测试的聚结剂和共混物进行比较。

[0305] 实例18-湿润边缘

[0306] 测定Encor 471和Encor 626平的和半光泽样品的湿润边缘,并比较了未聚结样品、TXMB、OE-400、**K-FLEX®850S、X-3411、X-3412、X-3413、TXMB:OE-400(1:1比率)**共混物和苯甲醇:OE-400(1:1比率)共混物。结果如图27所示,可以与所有测试的聚结剂和共混物进行比较。

[0307] 实例19-抗流挂性

[0308] 使用ASTM D4400(4-24密耳)测定Encor 471和Encor 626平的和半光泽样品的抗流挂性,并比较了未聚结样品、TXMB、OE-400、**K-FLEX®850S、X-3411、X-3412、X-3413、TXMB:OE-400(1:1比率)**共混物和苯甲醇:OE-400(1:1比率)共混物。结果如图28所示,可以与所有测试的聚结剂和共混物进行比较。

[0309] 实例20-可洗性

[0310] 使用以上所论述的方法测定Encor 471和Encor 626平的和半光泽的样品的可洗性,并比较了未聚结样品、TXMB、OE-400、K-FLEX 850S、X-3411、X-3412、X-3413、TXMB:OE-400(1:1比率)共混物和苯甲醇:OE-400(1:1比率)共混物。对水基和油基的各种污点进行了评估。结果在表29(a) - (h) 中示出。永久性标记的可洗性结果如图30所示。所有测试的聚结剂和共混物的结果都具有可比性。

[0311] 实例21-TXMB:二苯甲酸酯油漆评估/测试

[0312] 在下文规定的涂料配制品中,使用不同比率的TXMB:**K-FLEX®850S**和TXMB:**K-FLEX®975P**在各种粘合剂中进行附加测试,即Encor 471、EPS 2533、Acronal 296D(全苯乙烯丙烯酸)、VSR 1050和Encor 626(均为100%丙烯酸)以及Encor 379G(乙烯基丙烯酸)。为每个油漆样品选择的**K-FLEX®**聚结剂是根据粘合剂类型选择的(100%丙烯酸和乙烯基丙烯酸为850S,并且苯乙烯-丙烯酸粘合剂为975P)。

[0313] 油漆配制品

|                  |       |
|------------------|-------|
| 研磨               | 重量(g) |
| 水                | 28    |
| Ti-纯R-746(76.5%) | 244   |

|               |              |
|---------------|--------------|
| 冲淡            |              |
| 粘合剂           | QS至25%PVC    |
| Biosoft N1-3  | 0.69±3.15    |
| 聚结剂/多功能添加剂    | 3.03-25.02   |
|               |              |
|               |              |
| 水             | 50           |
| Byk 28        | 1.97         |
| 氨(28%)        | 滴定至pH为8.5    |
| Acrysol RM-8W | 滴定至95-105的KU |
| Kathon LX     | 1            |

[0315] VOC贡献。VOC计算表明VOC对TXMB、OE-400、**K-FLEX®** 850S或975P(单独)的各种涂料配制品的贡献,取决于上文论述的粘合剂,K-FLEX:TXMB共混物1和K-FLEX:TXMB共混物2如图31所示。根据粘合剂类型(100%丙烯酸和乙烯基丙烯酸粘合剂为850S,苯乙烯-丙烯酸粘合剂为975P),为每个油漆样品选择特定的**K-FLEX®**聚结剂,无论是单独使用还是混合使用。

[0316] 结果表明,将配制品可以配制至5g/L VOC,并且使用本发明的多功能添加剂共混物仍能获得良好的性能。这是令人惊讶的,与传统观点相反,即聚结物必须具有高VOC才能保持性能。

[0317] 抗刮擦性。对三种苯乙烯-丙烯酸粘合剂(Encor 471、EPS 2533和Acronal 296D)、两种100%丙烯酸粘合剂(Encor 626和VSR 1050)和一种乙烯基丙烯酸粘合剂(Encor 379G)的抗刮擦性进行了评估,其中包括TXMB、OE-400、**K-FLEX®** 850S或975P,以及TXMB和975P或850S的低VOC多功能添加剂共混物,如下所示。

[0318] Encor 471:30:70的TXMB:975P,70:30的TXMB:975P

[0319] EPS 2533:30:70的TXMB:975P,55:45的TXMB:975P

[0320] Acronal 296D:10:90TXMB:975P,90:10TXMB:975P

[0321] Encor 626:10:90的TXMB:850S,90:10TXMB:850S

[0322] VSR 1050:40:60TXMB:850S,90:10TXMB:850S

[0323] Encor 379G:50:50TXMB:850S,80:20TXMB:850S

[0324] 抗刮擦性结果在图32-图37中示出。与单独使用TXMB或二苯甲酸酯相比,将更高的VOC组分与更低的VOC二苯甲酸酯(分别为上文所列的TXMB和二苯甲酸酯)结合,可以提高涂料的抗刮擦性。

[0325] 抗结块性。对于上述耐擦洗性评估中使用的相同粘合剂和聚结剂以及本发明的低VOC多功能添加剂共混物,在第1天和第7天对其抗结块性进行测量。结果在表38-43中示出。在大多数测试的涂料中,高VOC和低VOC的共混物(分别为TXMB和二苯甲酸酯,如上所列)能够与高VOC对照的抗结块性相等,并且超过仅二苯甲酸酯的抗结块性。

[0326] 光泽度。测量了上述TXMB和**K-FLEX®** 850S和**K-FLEX®** 975P的相同粘合剂和聚结剂以及本发明的低VOC多功能添加剂共混物的光泽度。结果在图44-图49中以光泽度单位列出,并且对于所有测试的聚结剂和共混物是具有可比性的。

[0327] 沾污。测定了上述用于抗刮擦性测试的相同粘合剂、聚结剂和发明的低VOC多功能添加剂共混物的抗沾污性,但Acronal 296D除外,其中仅评估了90:10的TXMB:975P的共混物。结果如图50-图55所示,更低的 $\Delta\%Y$ 反射率表明具有更大的抗沾污性。

[0328] 低温聚结。测量了与上述抗刮擦性评估相同的粘合剂、聚结剂和本发明的低VOC多功能添加剂共混物的低温聚结。结果在表56-61中示出。所评估的多功能添加剂共混物的结果可以与TXMB、OE-400和**K-FLEX®**850S或975P单独进行比较。

[0329] 实例22-直接到金属涂料-湿附着性测试

[0330] 使用ASTM D3359在涂料钢板上进行湿附着性测试,使用表5中包含丙二醇二苯甲酸酯和二丙二醇正丁基醚共混物的直接到金属水性涂料作为聚结溶剂,或本发明的丙二醇二苯甲酸酯和苯甲醇的低VOC多功能添加剂共混物作为聚结溶剂。图62(左图)显示了二苯甲酸酯/醚组合的湿附着性测试(ASTM D3359)的结果。图62的右图显示了用苯甲醇代替乙醚的同一配制品的本发明二苯甲酸酯/苯甲醇组合的湿附着性测试结果。图62表明,与典型地用于直接到金属涂料的二苯甲酸酯/乙二醇醚组合相比,苯甲醇与二苯甲酸酯的组合大大提高了湿附着性。

[0331] 实例23-直接到金属涂料-Koenig硬度

[0332] 图63显示了表5中直接到金属水性涂料随时间的Koenig硬度测量,比较了丙二醇二苯甲酸酯和二丙二醇正丁基醚的典型共混物的使用情况,该共混物是丙二醇二苯甲酸酯和苯甲醇的低VOC多功能添加剂共混物,以及邻苯二甲酸丁酯苄基酯和二丙二醇正丁基醚(DPnB)的共混物,均以1:1的比率。结果表明,本发明的多功能添加剂苯甲醇与二苯甲酸酯的组合提供了优于传统乙二醇醚与二苯甲酸酯或邻苯二甲酸酯在直接到金属涂料中使用的最初硬度测量。

[0333] 实例24-直接到金属涂料-闪锈

[0334] 表6显示了使用上述闪锈方法的闪锈目视评级。结果表明,苯甲酸钠(NaB)与二苯甲酸丙二醇酯(PGDB)和苯甲醇在直接到金属涂料(表5)中具有相容性,以消除闪锈的形成。三者的结合提高了湿附着性、最初硬度和抗闪锈性(并非所有结果都显示)。

[0335] 表6. 闪锈目视等级

| 样品名称/成分                            | 等级     |
|------------------------------------|--------|
| 0.15% NaB + PGDB + 苯甲醇<br>w/ 抗腐蚀颜料 | 0 - 没有 |
| PGDB + DPnB w/ 抗腐蚀颜料               | 3 - 中等 |
| PGDB + DPnB w/o 抗腐蚀颜料              | 4 - 严重 |

[0337] 实例25-附加实验-直接到金属涂料

[0338] 对下文所述的40PVC白色直接到金属底漆配制品进行了附加测试,该配制品与表5中的配制品相似,但加入了苯甲酸钠(而非苯甲酸)以抗腐蚀(闪锈)。试验比较了含有PGDB和**K:FLEX®**850S的本发明多功能添加剂共混物的使用情况,每种共混物均与苯甲醇(1:1比率)结合,以及含有**K-FLEX®**PG(PGDB)和邻苯二甲酸丁酯(BBP)的共混物,每种共混

物均与DPnB(1:1比率)结合。

| 成分                     | 重量 (kg)       |
|------------------------|---------------|
| <b>研磨</b>              |               |
| 水                      | 81            |
| Nuosperse W-22         | 18            |
| Biosoft N1-3           | 3             |
| AMP-95                 | 1             |
| [0339] Byk-024         | 1.5           |
| TiPure R-706           | 100           |
| Atomite, 3 微米          | 200           |
| Shieldex AC-5          | 15            |
| SZP-391                | 25            |
| <b>冲淡</b>              |               |
| 研磨糊剂                   | 414           |
| EPS 2535               | 425           |
| Byk-024                | 0.5           |
| Nuosept 101            | 1             |
| 水                      | 131           |
| Rheolate 1             | 4             |
| [0340] 二丙二醇正丁基醚 (DPnB) | 28.7          |
| 或苯甲醇                   |               |
| 丙二醇二苯甲酸酯 或             | 28.7          |
| K-FLEX® 850S           |               |
| 苯甲酸钠                   | 1.6           |
| Acrysol RM-825         | 1.0           |
| <b>总量 (冲淡)</b>         | <b>约 1036</b> |

[0341] 结果表明,如图64所示,包含含有苯甲醇的本发明共混物的样品比包含DPnB的共混物的样品实现了更大的早期硬度发展。此外,在干燥18小时后,包含含有苯甲醇的本发明多功能添加剂共混物的样品在室温(23°C) (图65)下具有的结块等级高于其他样品。7天后,所有样品都有良好的结块等级。对于50°C下的抗结块性,包含含有苯甲醇的本发明多功能添加剂共混物的样品在第7天和第14天时的结块等级都有所增加。

[0342] (图66)。

[0343] 在相同的样品上还评估了干附着性和湿附着性。将漆膜在钢板上干燥21天,在水中浸泡1小时,然后立即进行测试。与BBP:DPnB相比,包含含有苯甲醇的本发明多功能添加

剂共混物的样品具有类似的干、湿附着性。**K-FLEX® PG:DPnB**样品的湿附着性非常差。结果在表67中示出。

[0344] 实例26-冻融测试

[0345] 对比TXMB、TEGDO、**K-FLEX® 850S**、X-3411和X-3413,对苯乙烯-丙烯酸粘合剂和全丙烯酸粘合剂进行冻融测试。苯乙烯-丙烯酸粘合剂基涂料的结果如图68所示。TXMB的结果不明显,因为它在冻融循环期间发生凝胶化。其他聚结剂在三次冻融循环后表现类似,TEGDO粘度增加6KU,而X-3413粘度增加4KU。对于所有丙烯酸粘合剂配制品,在前三次冻融循环后,含有850S、TEGDO和TXMB的涂料的粘度增加了5KU以上(图69)。在850S样品中观察到最大的增加,粘度增加近30KU,其次是TEGDO,粘度增加12.5KU。值得注意的是,在每种不同的粘合剂中,X-3411或X-3413涂料的粘度变化最小。此外,苯甲醇或高VOC组分(X-3411和X-3413)的加入仅在850S内显著提高了稳定性,如实例27中进一步论述的。

[0346] 实例27-多功能添加剂共混物/聚合物稳定性中更高VOC组分的功效。

[0347] 将几克苯甲醇单独添加到Encor 471苯乙烯-丙烯酸聚合物中。观察到聚合物完全失稳。添加量远小于上述测试的苯甲醇:850S(X-3411)共混物中的苯甲醇部分。在上述实例中,添加苯甲醇:850S混合物(1:1比率),并且不会使聚合物不稳定。单独添加,苯甲醇具有显著的聚合物失稳效果。在Encor 626丙烯酸粘合剂中也观察到了相同的效果。当苯甲醇被单独少量添加时,聚合物薄片从粘合剂中掉落,这表明不稳定。添加苯甲醇:850S共混物没有这种效果。粘合剂(聚合物)保持稳定。多功能添加剂共混物中苯甲醇部分占粘合剂重量的百分比是1.25wt.%。相反,单独使用苯甲醇(小于1.1wt.%或甚至更低0.5wt.%的量)时,粘合剂不稳定。

[0348] 本发明的苯甲醇:二苯甲酸酯(850S)的多功能添加剂共混物提高了苯甲醇在聚合物乳液中的掺入,从而得到更稳定的产品。对苯甲醇与OE-400共混进行了相同的观察。

[0349] 图70-图73反映了观察到的一些结果。图70显示了Encor 626粘合剂与2.5wt.%的本发明低VOC多功能添加剂共混物X-3411共混到粘合剂中的图像。该图像描绘了一种稳定的聚合物乳液,该乳液由加入低VOC多功能添加剂而产生。图71显示了Encor 626粘合剂与1.1wt.%苯甲醇共混到粘合剂中的图像。图像描绘了在玻璃罐底部观察到的不稳定聚合物乳液和聚集体/絮凝剂。图72描述了将3.95wt.%的苯甲醇添加到半光泽Encor471全配制品涂料的粘合剂中后的情况。观察到聚集体和絮凝剂,如图所示。当X-3411以7.9wt.%用于粘合剂时,获得的是相同水平的苯甲醇(粘合剂的3.95wt.%),但令人惊讶的是,获得的是稳定的非絮凝涂层,如图73的右图所示。

[0350] 实例28-低VOC多功能添加剂共混物-比率

[0351] 上述实例证明了本发明的低VOC多功能添加剂共混物的功效,该共混物以不同比率包含低挥发性组分和高挥发性组分。本发明的低VOC多功能添加剂共混物包含至少一种低挥发性组分和至少一种挥发性组分,并以约1:10至约10:1的低挥发性组分与高挥发性组分的比率组合。低挥发性组分是二苯甲酸酯、二苯甲酸酯共混物、单苯甲酸酯、邻苯二甲酸酯、对苯二甲酸酯、1,2-环己烷二甲酸酯、柠檬酸酯、己二酸酯、三乙二醇二辛酸酯(TEGDO)、Optifilm™增强剂400,或者己二酸、戊二酸和丁二酸(Coasol)的精制二异丁酯混合物。高挥发性成分是二乙二醇单甲醚、乙二醇单丁醚、二乙二醇单丁醚、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯(TXMB)、苄胺、苯氧乙醇、苯乙醇、苯甲酸苄酯、苯甲酸丁酯、3-苯基丙

醇、2-甲基-3-苯基丙醇、 $\beta$ -甲基肉桂醇、或香草醛。先前报道的TXMB和TEGDO或TXMB和OE-400的组合不包括在本发明的低VOC多功能添加剂共混物中。

[0352] 将低挥发性组分和高挥发性组分混合,以1:10至10:1的比率形成本发明的低VOC多功能添加剂,并且除了聚结之外,还提供硬度、硬度发展、抗刮擦性、抗结块性、抗沾污性的改善,根据本文所述方法与苯甲酸结合时的湿粘着性和在某些情况下的抗闪锈性。本发明的低VOC多功能添加剂是先前使用的传统高VOC聚结剂的替代品,是降低涂料和其他水性聚合物成膜组合物的VOC含量,同时实现性能改善的方法。

[0353] 实例29-颜料和着色剂的载体

[0354] 本发明的低VOC多功能添加剂共混物是水性或溶剂性颜料或着色剂(颜料、染料)的有用载体。使用X-3411的水性着色剂和溶剂性着色剂的典型配制品如下所示,尽管此应用中的低VOC多功能添加剂共混物的量因水性聚合物体系、颜料和着色剂的性质和类型、所需的颜色量而有所不同,其他组分的存在以及水与其他溶剂的存在。

[0355] 水性着色剂

| 成分                       | wt.%  |
|--------------------------|-------|
| 颜料分散剂 BYK-154 (聚丙烯酸铵共聚物) | 9%    |
| Pigment L3920 (红色)       | 10%   |
| X-3411                   | 2.5%  |
| 水                        | 78.5% |

[0356] [0357] 溶剂型(Solvent-borne)着色剂

| 成分                                    | wt.% |
|---------------------------------------|------|
| 颜料分散剂 Anti-Terra-U (不饱和多胺酰胺和低分子量酸性聚酯) | 9%   |
| Pigment L3920 (红色)                    | 10%  |
| X-3411                                | 81%  |

[0358] [0359] 上述实例证明,低VOC涂料可以采用低挥发性聚结组分配制,包括但不限于二苯甲酸乙二醇酯、单苯甲酸酯、邻苯二甲酸酯和其他低VOC聚结剂,除聚结之外,还具有更高的硬度、抗结块性、光泽度、抗沾污性,根据本发明,通过将低挥发性组分与高挥发性组分共混,具有抗刮擦性、湿粘着性和抗腐蚀性(除其他特性外)。在VOC含量最小的情况下,特性得到显著改善。将已知的低挥发性聚结剂或成膜剂与本发明的高挥发性组分结合使用,允许配制品设计师自由设计,在其涂料中包括较高的VOC组分,以实现对特定应用至关重要的各种特性,而不会过度增加配制品的VOC含量。本发明展示了将已知的低VOC聚结剂或成膜剂与高VOC组分(其中一些未被已知、识别或迄今未被用作聚结剂)组合使用,以改善过去可能因使用低VOC聚结剂组分而受损的特性。令人惊讶的是,与单独使用高VOC聚结剂相比,本发明的多功能添加剂共混物不仅提供了聚结,而且还改善了特性。

[0360] 虽然实例仅关注一些可用的低VOC聚结组分和一些基本粘合剂(涂料组合物),以说明聚结聚合物的特性,但预期所取得的改善将适用于不同的低VOC聚结成分、聚合物(粘合剂)和颜料体积浓度。出乎意料地,使用本文确定的高挥发性组分,甚至那些以前不知道或未用作聚结剂的组分,以及更低的VOC组分配制,获得了改善的硬度、硬度发展、抗结块

性、抗刮擦性、抗沾污性、湿附着性、抗腐蚀性和聚合物稳定性(除其他特性外),在涂料中进行了评估。

[0361] 本发明的低VOC多功能添加剂共混物是涂料或其他要求低VOC含量的水性聚合物体系中使用的可行的替代品。本发明的低VOC多功能添加剂共混物提供低VOC含量,同时实际增强关键涂料和其他水性体系特性。在添加到水性聚合物体系之前,低VOC多功能添加剂共混物也可以用于分散着色剂。

[0362] 虽然根据专利法,已经阐述了最佳模式和优选实施例,但本发明的范围不限于此,而是由所附权利要求书的范围限定。

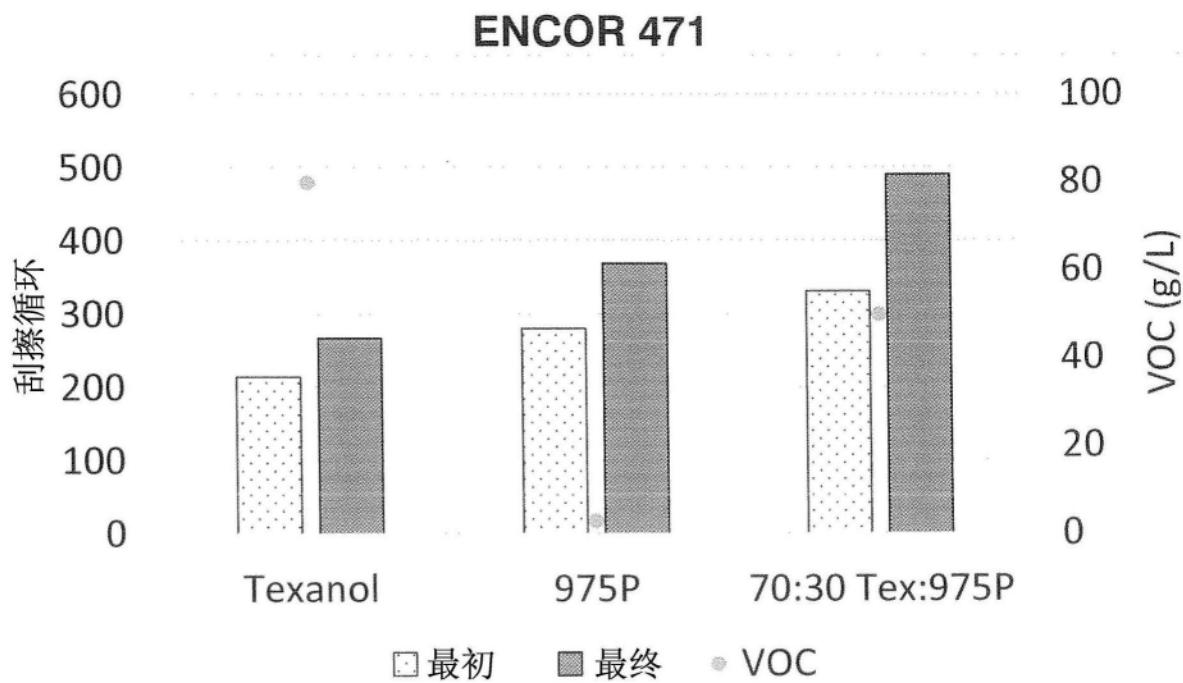


图1

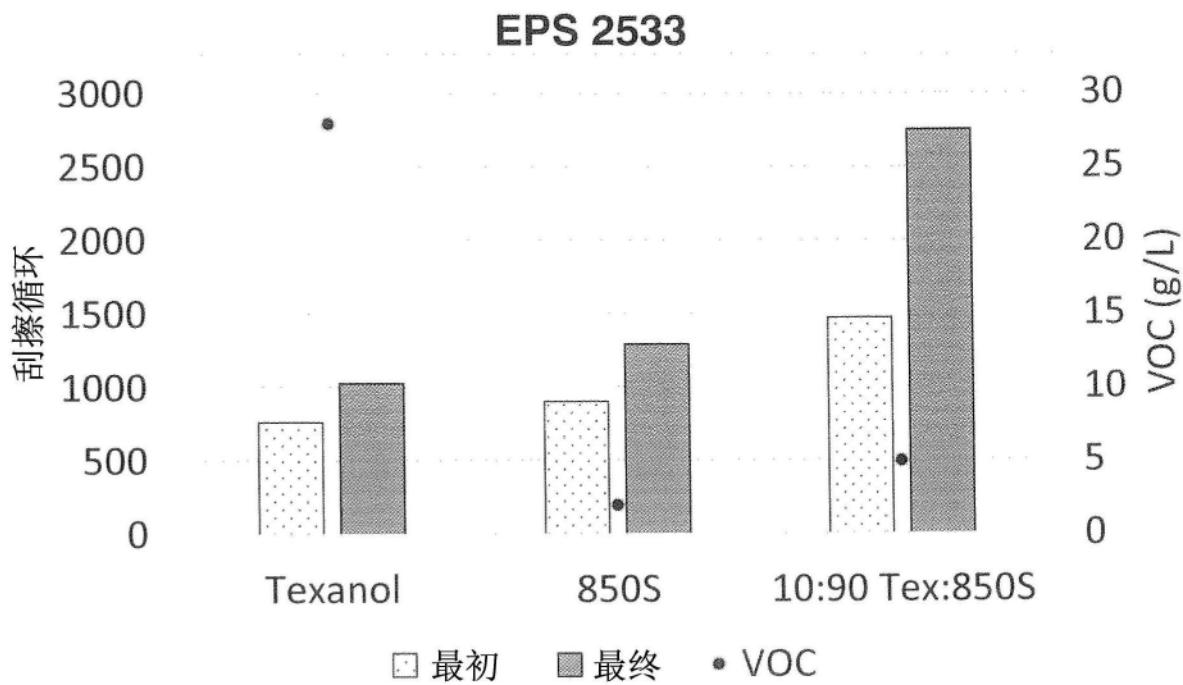


图2

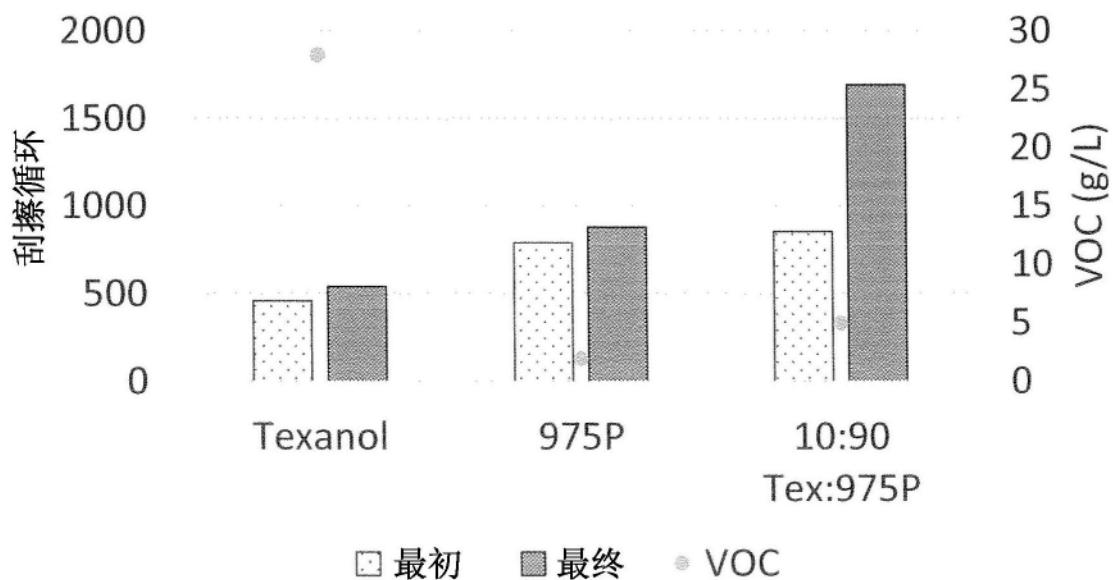
**ACRONAL 296D**

图3

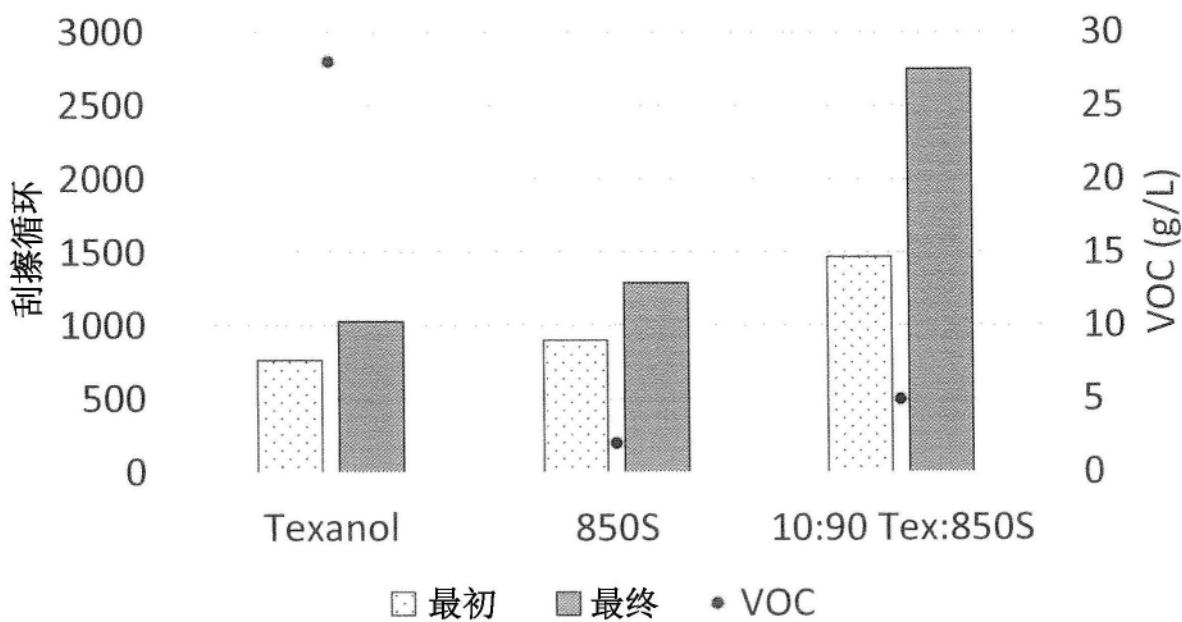
**ENCOR 626**

图4

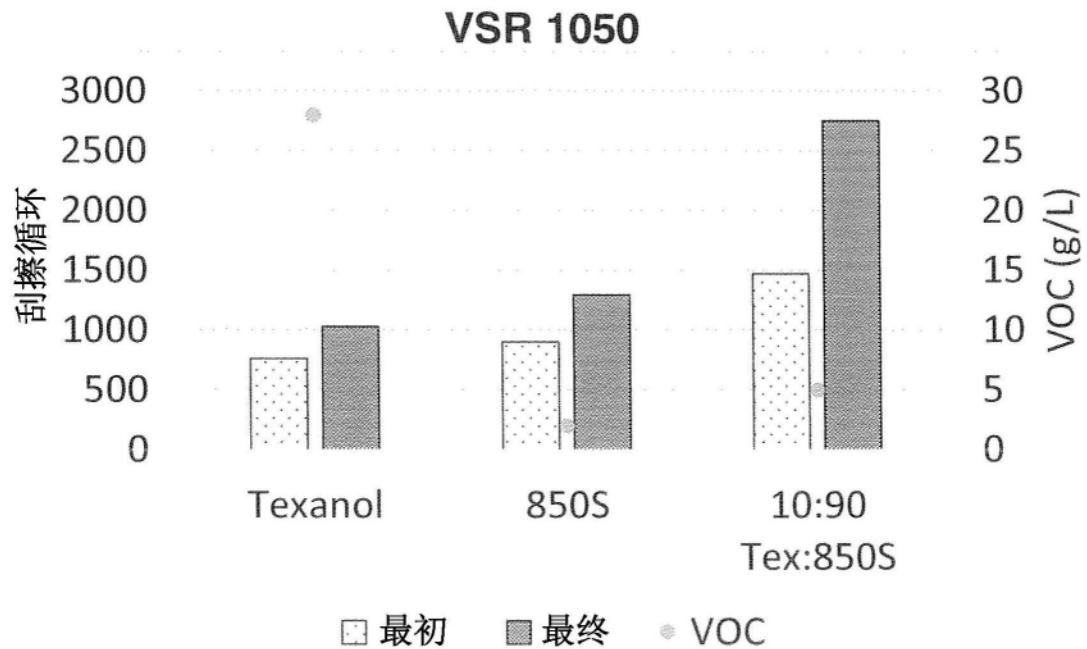


图5

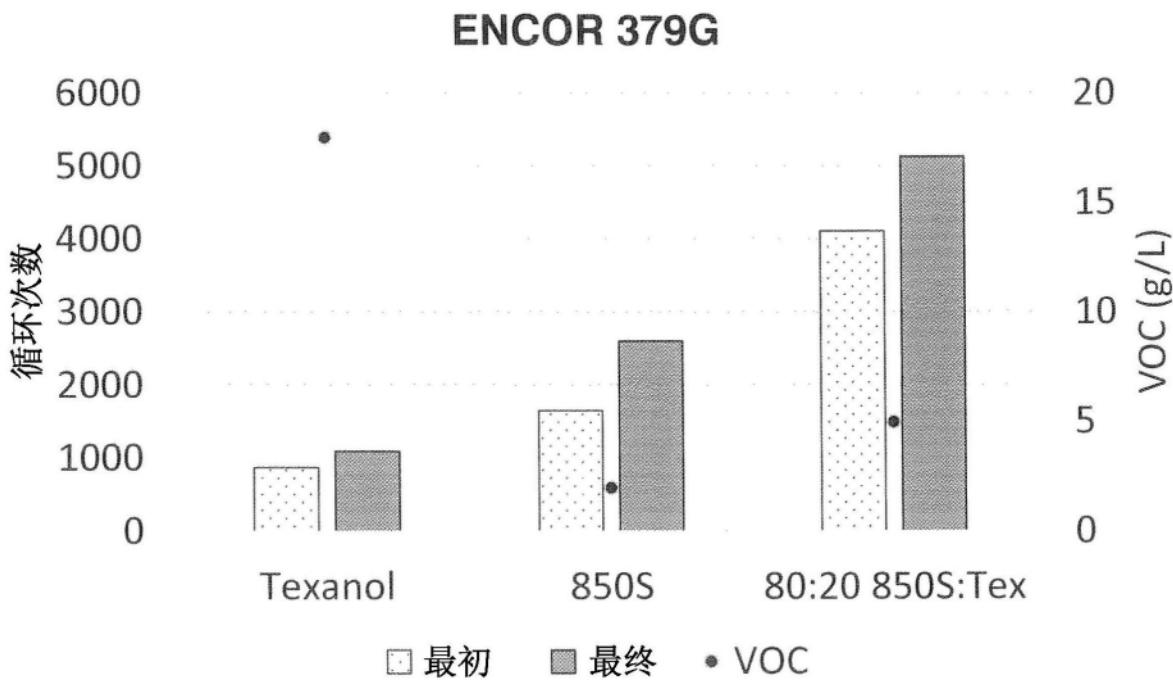


图6

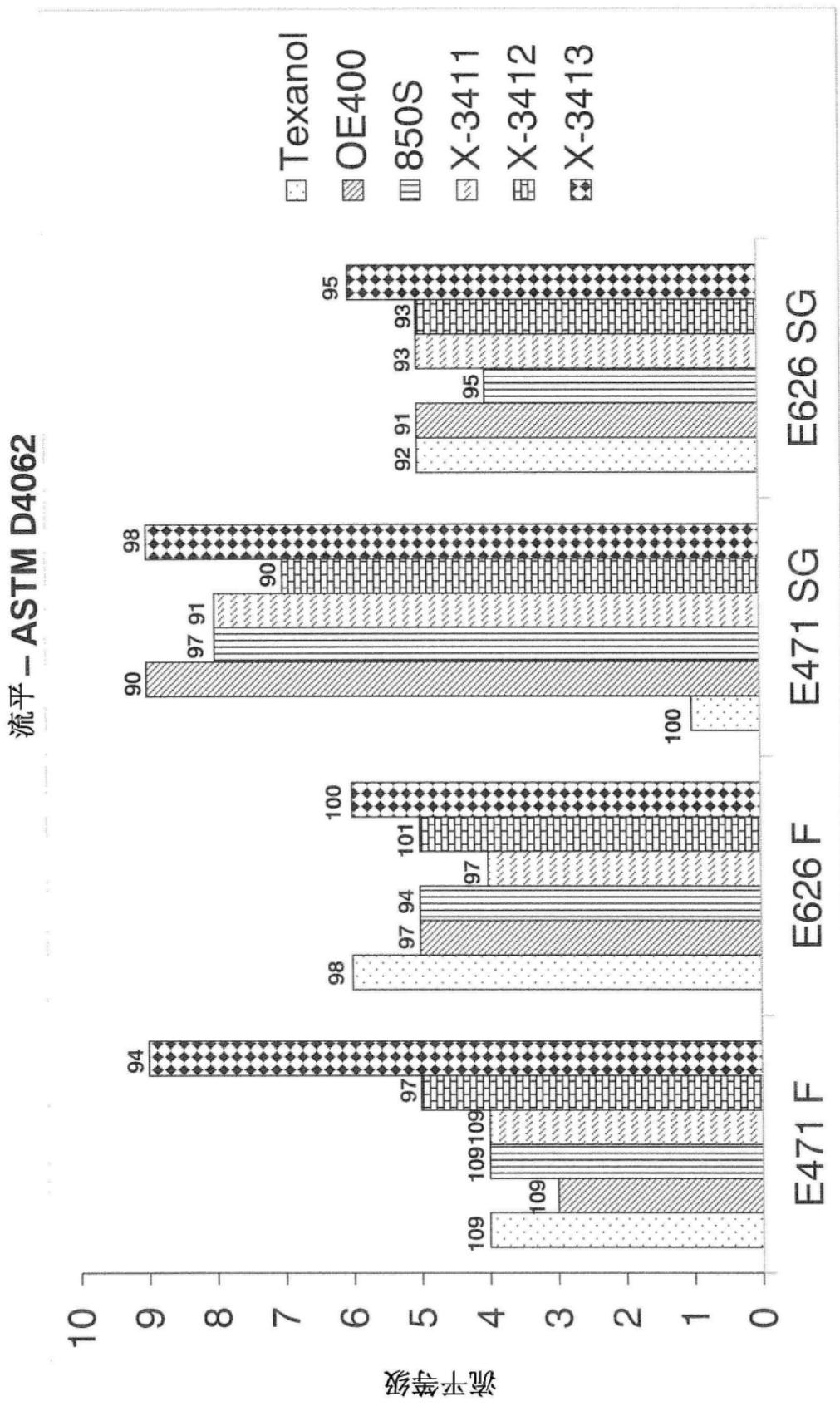


图7 (a)

## 流平 -ASTM D4062

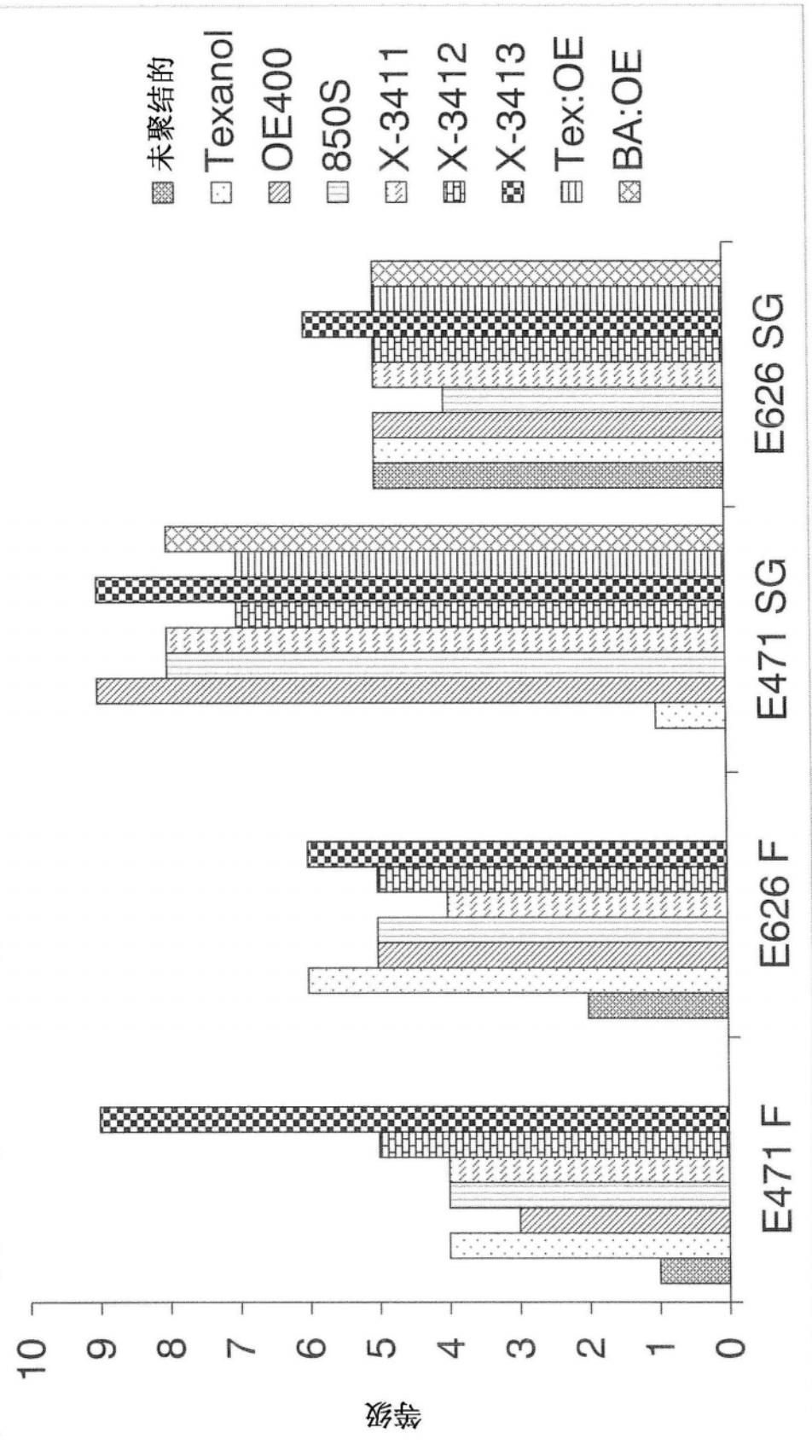


图7 (b)

## 耐磨光性 - ASTM D6736

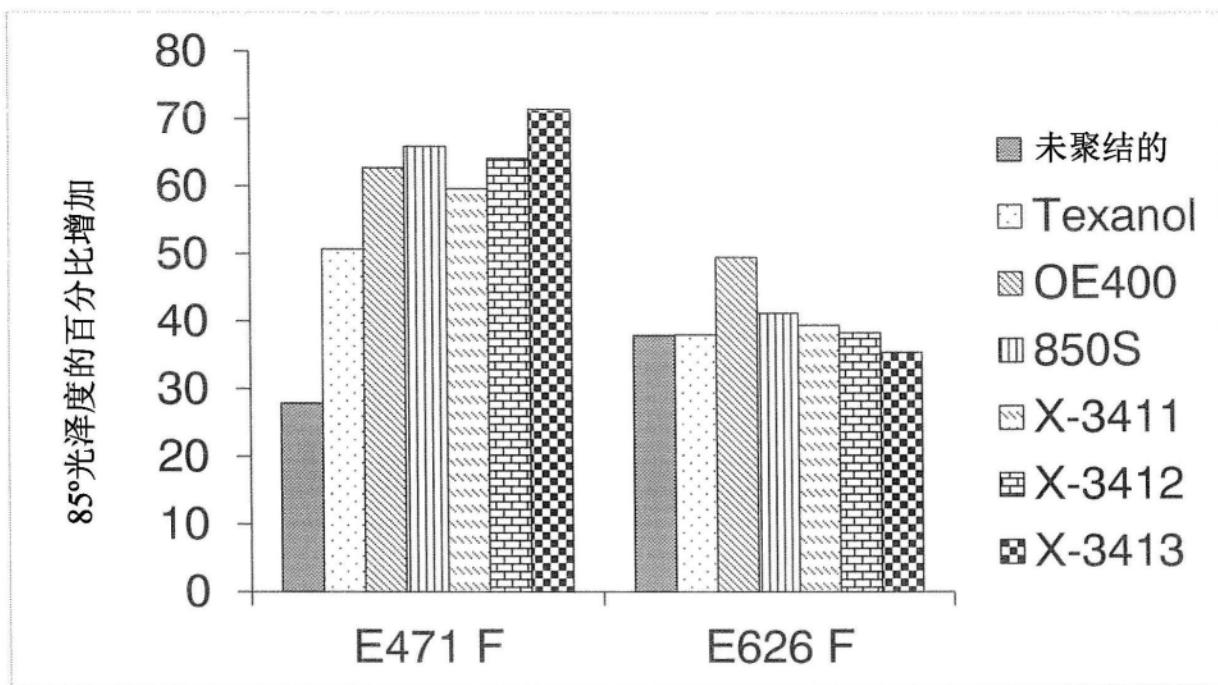


图8

硬度 - ASTM D4366A - E626F

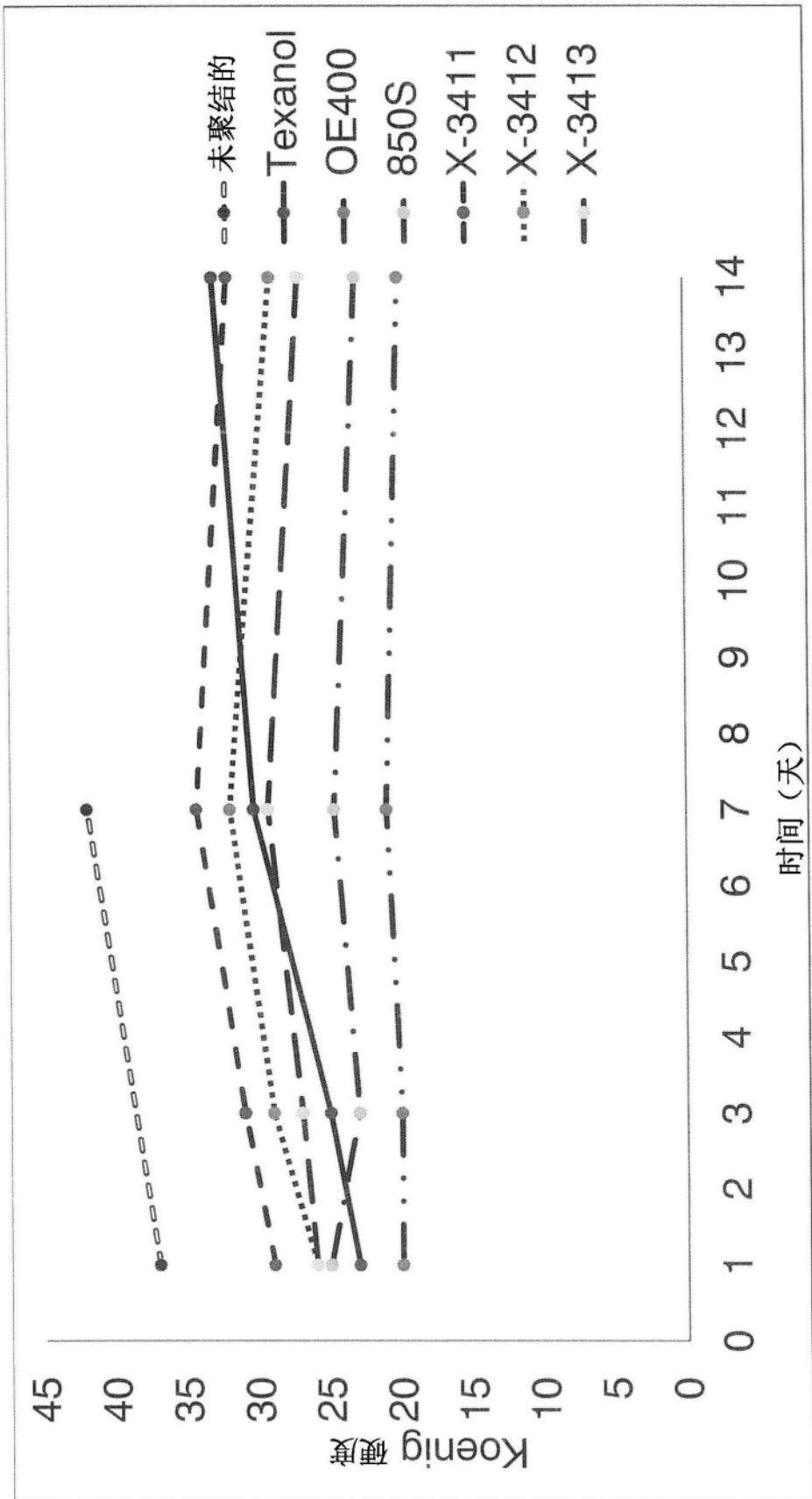


图9(a)

硬度-ASTM D4366A - E471F

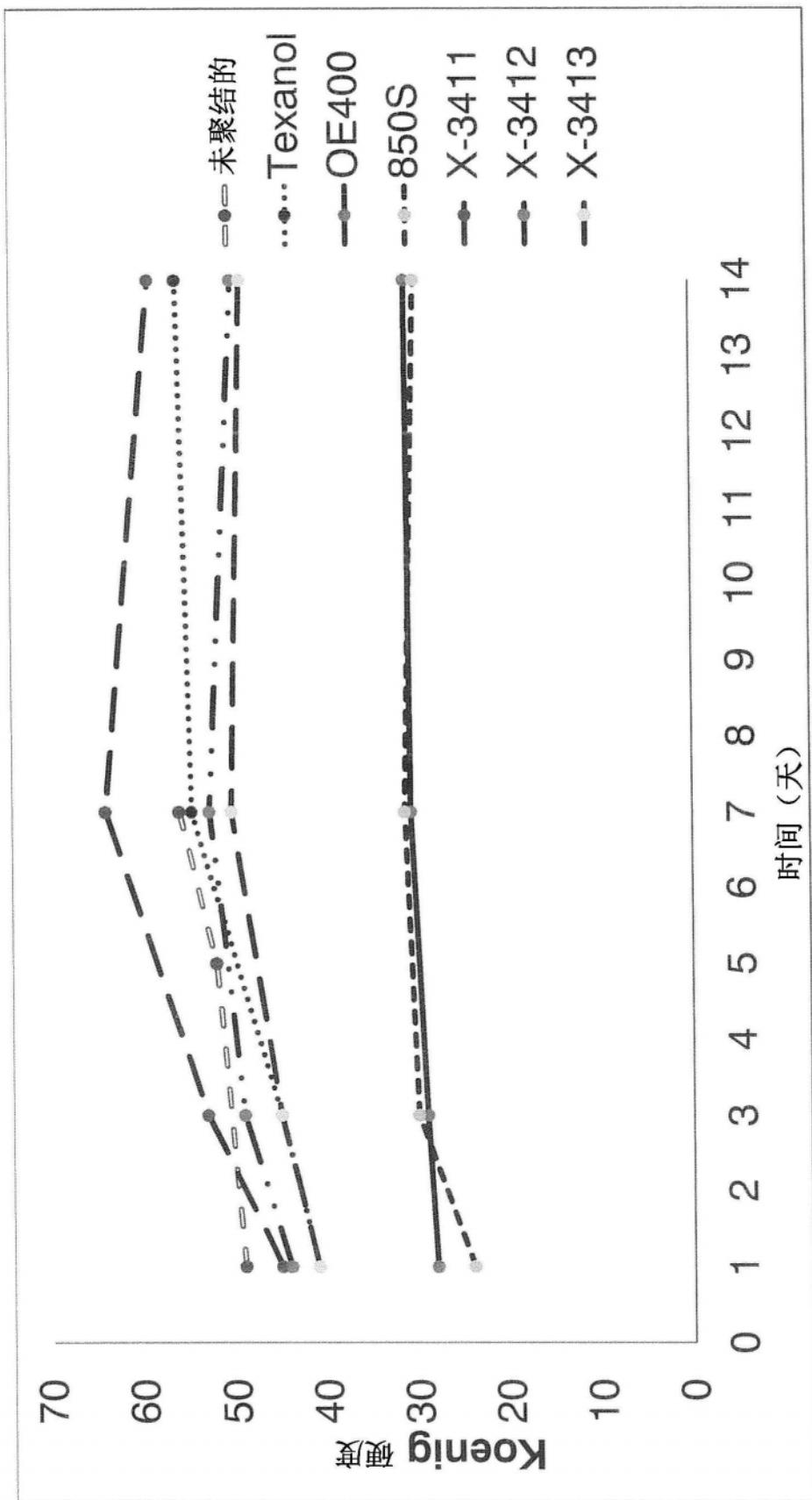


图9(b)

硬度-ASTM D4366A - E471S

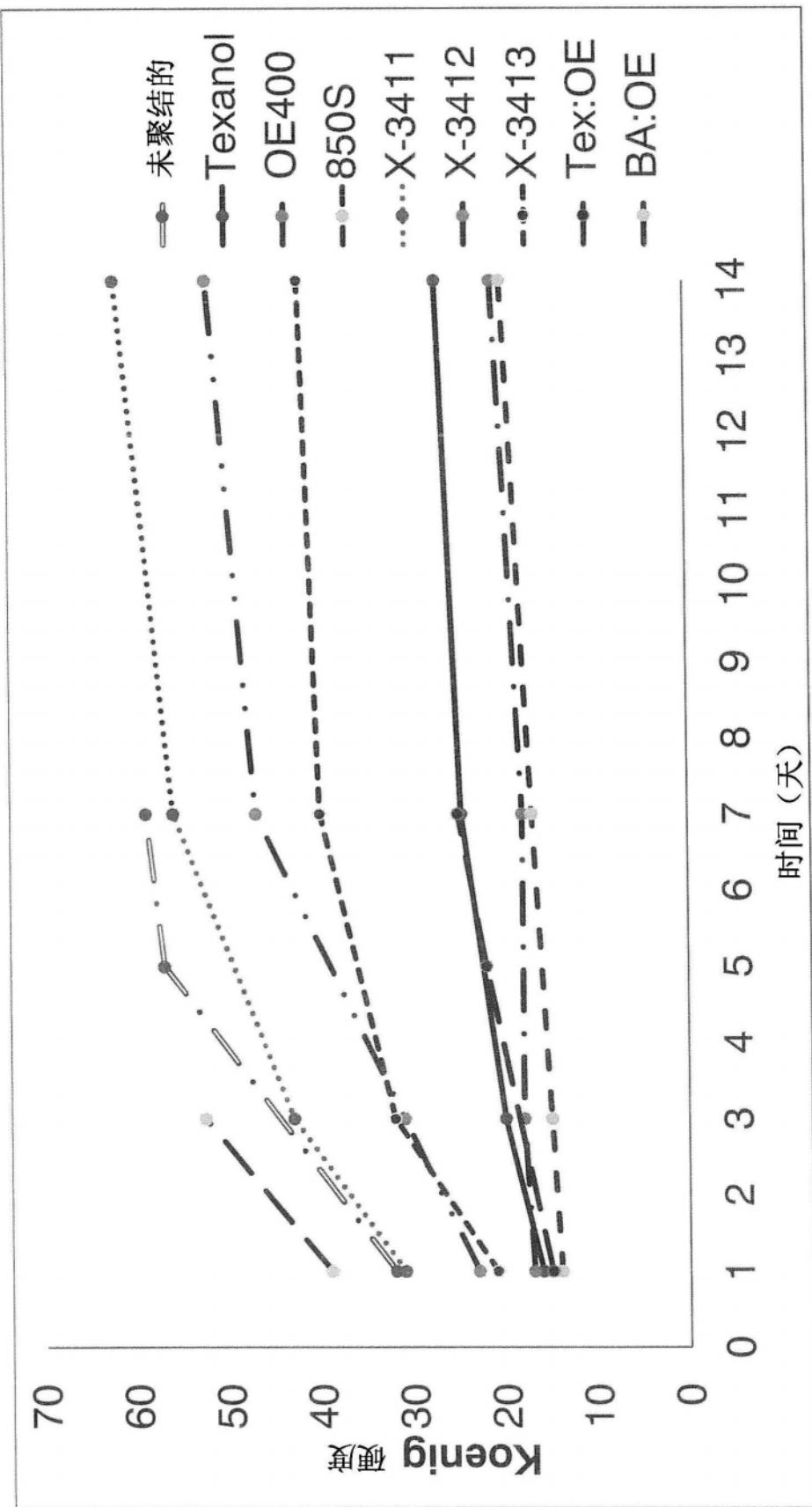


图9(c)

硬度-ASTM D4366A - E626S

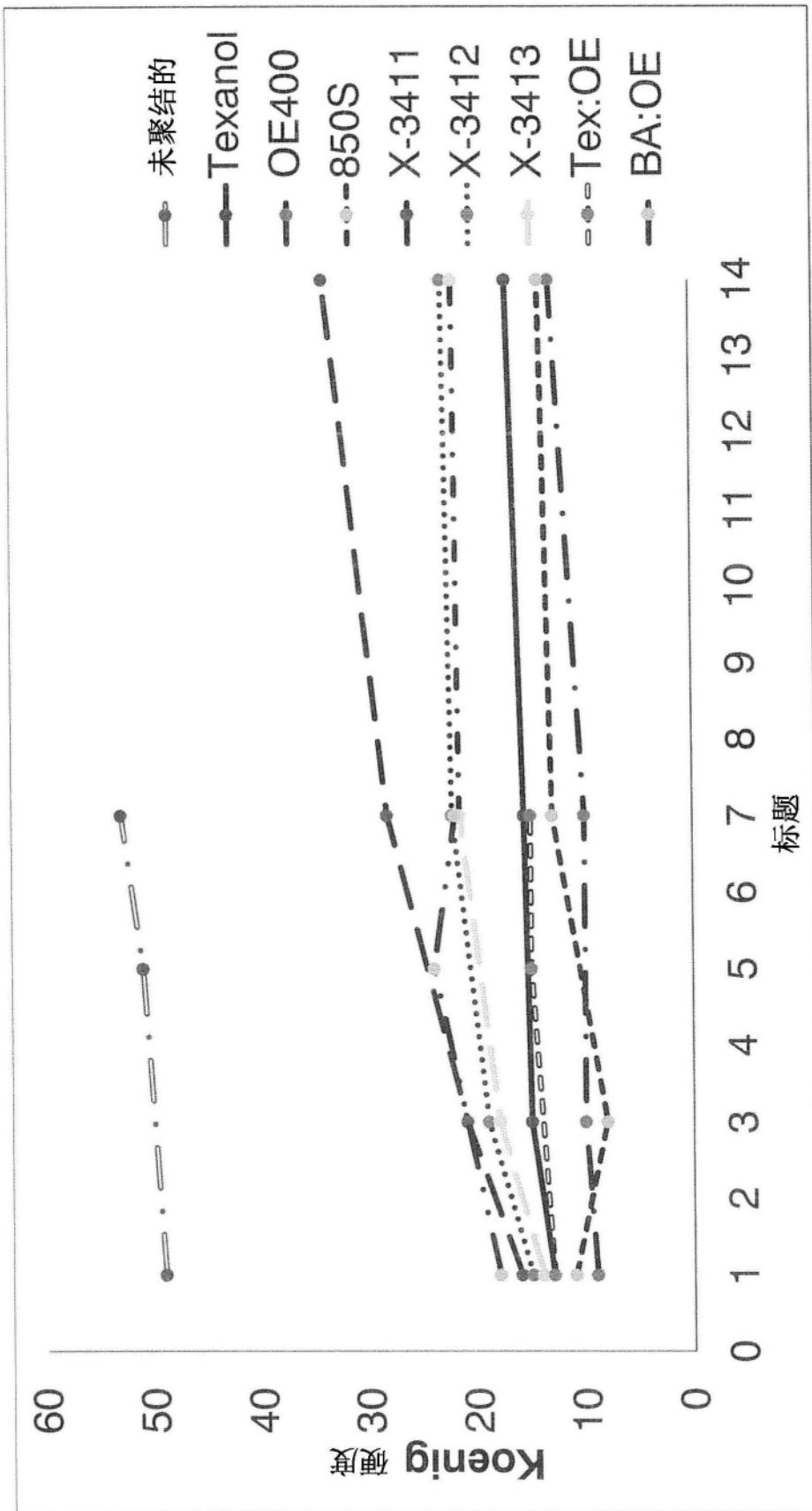


图9 (d)

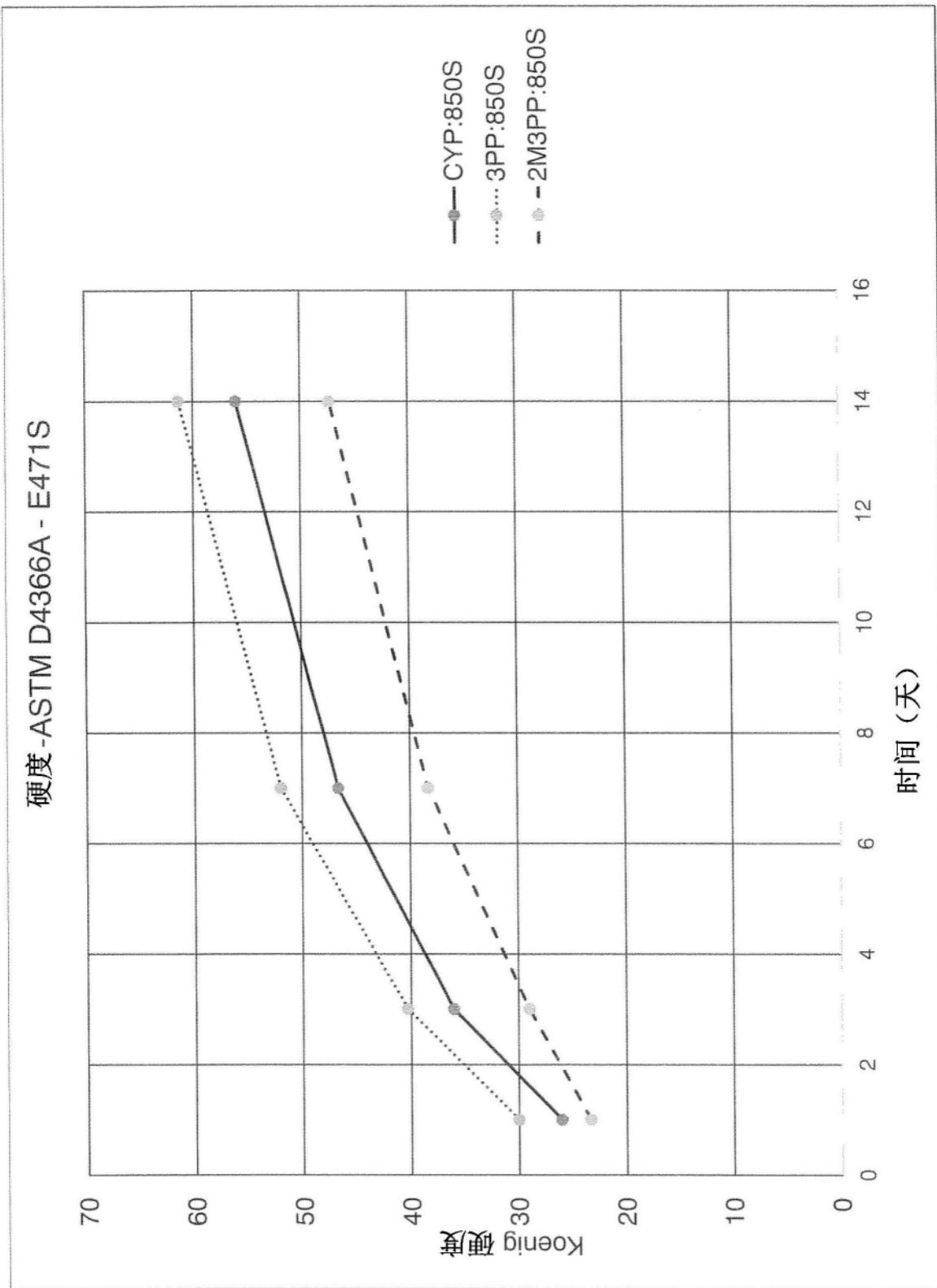


图9(e)

在环境温度下的抗结块性 -ASTM D4946

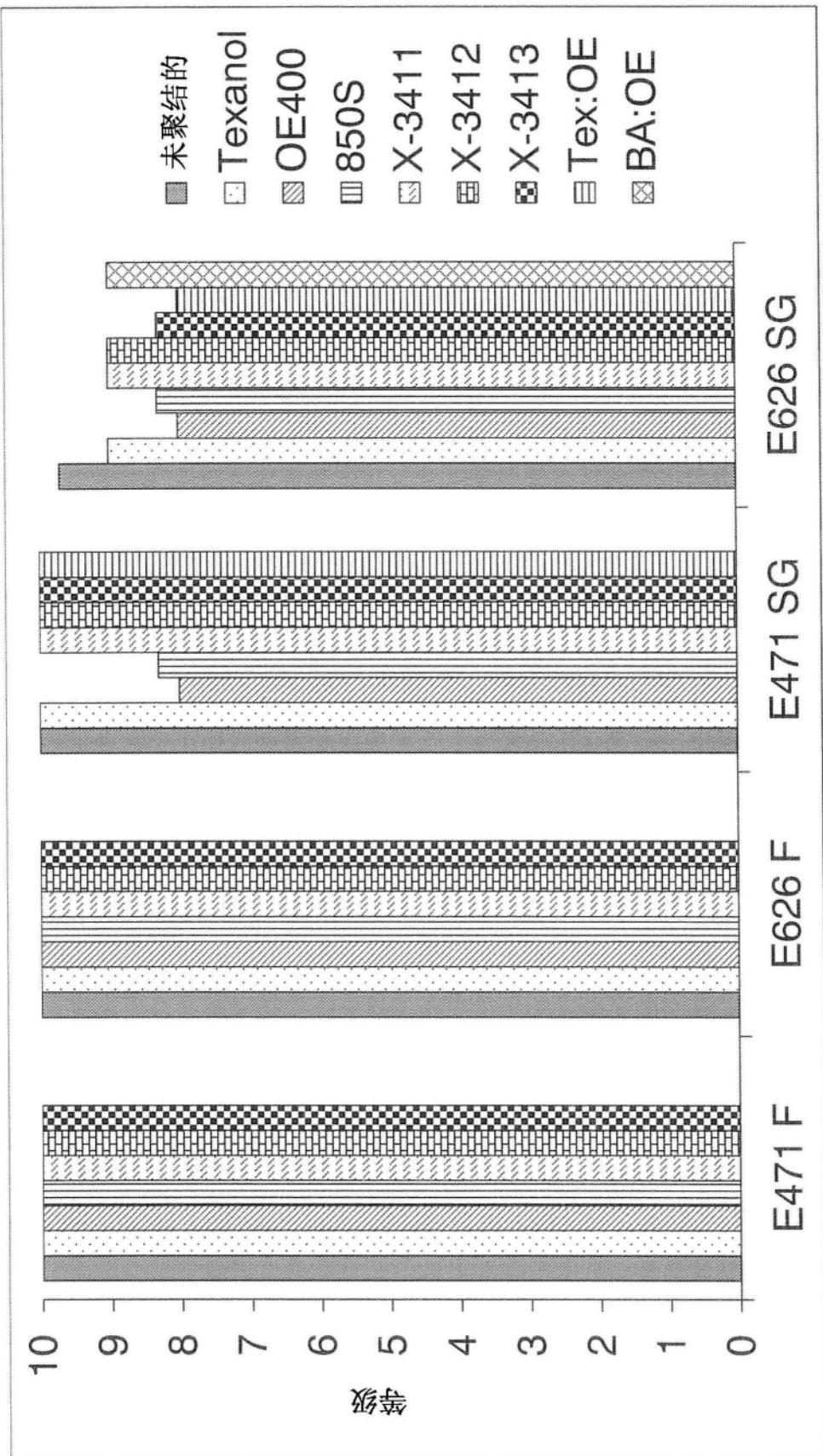


图10

50°C下的抗结块性-ASTM D4946

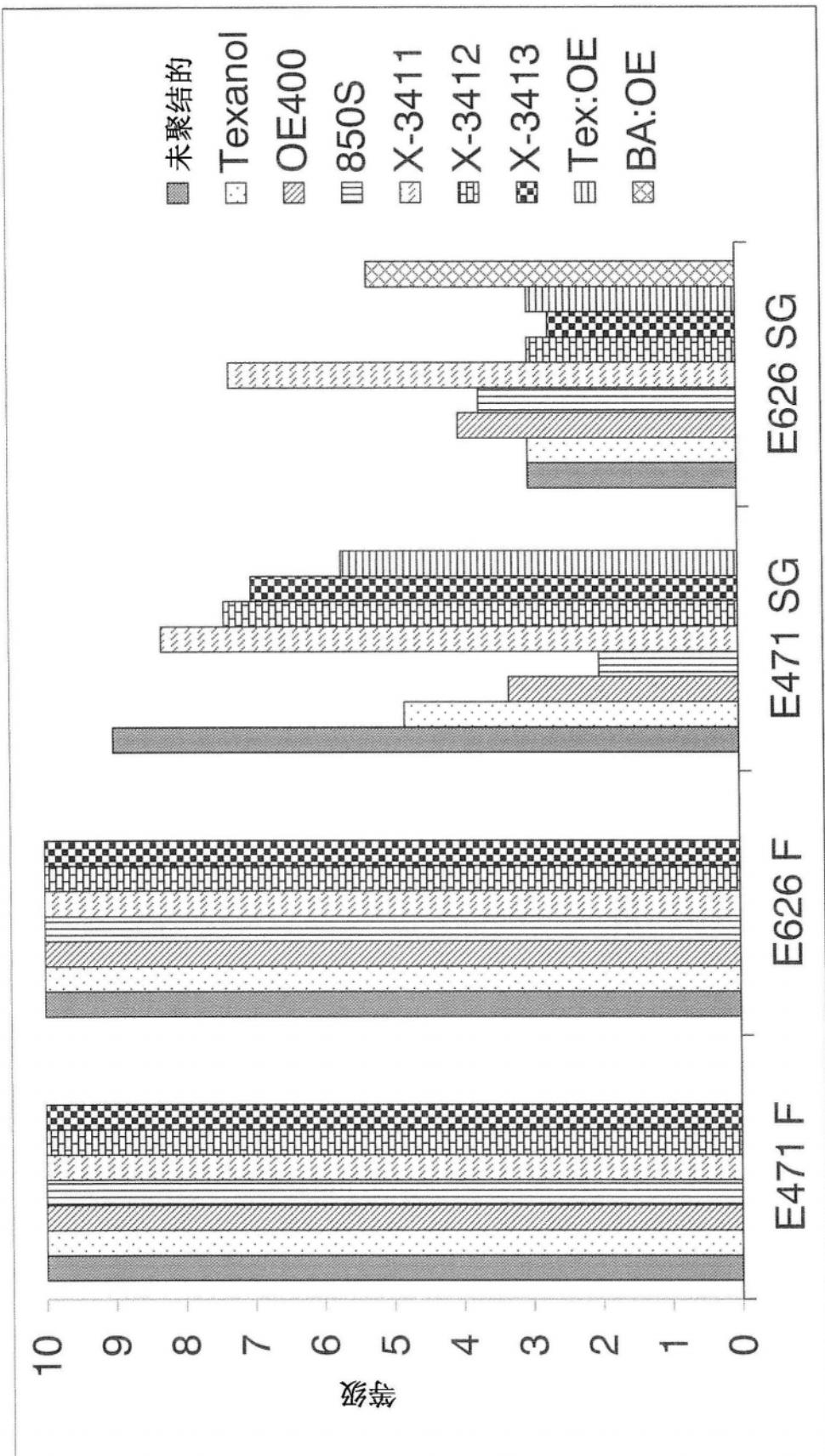


图11

ENCOR 471 平的 10 密耳  
低温聚结

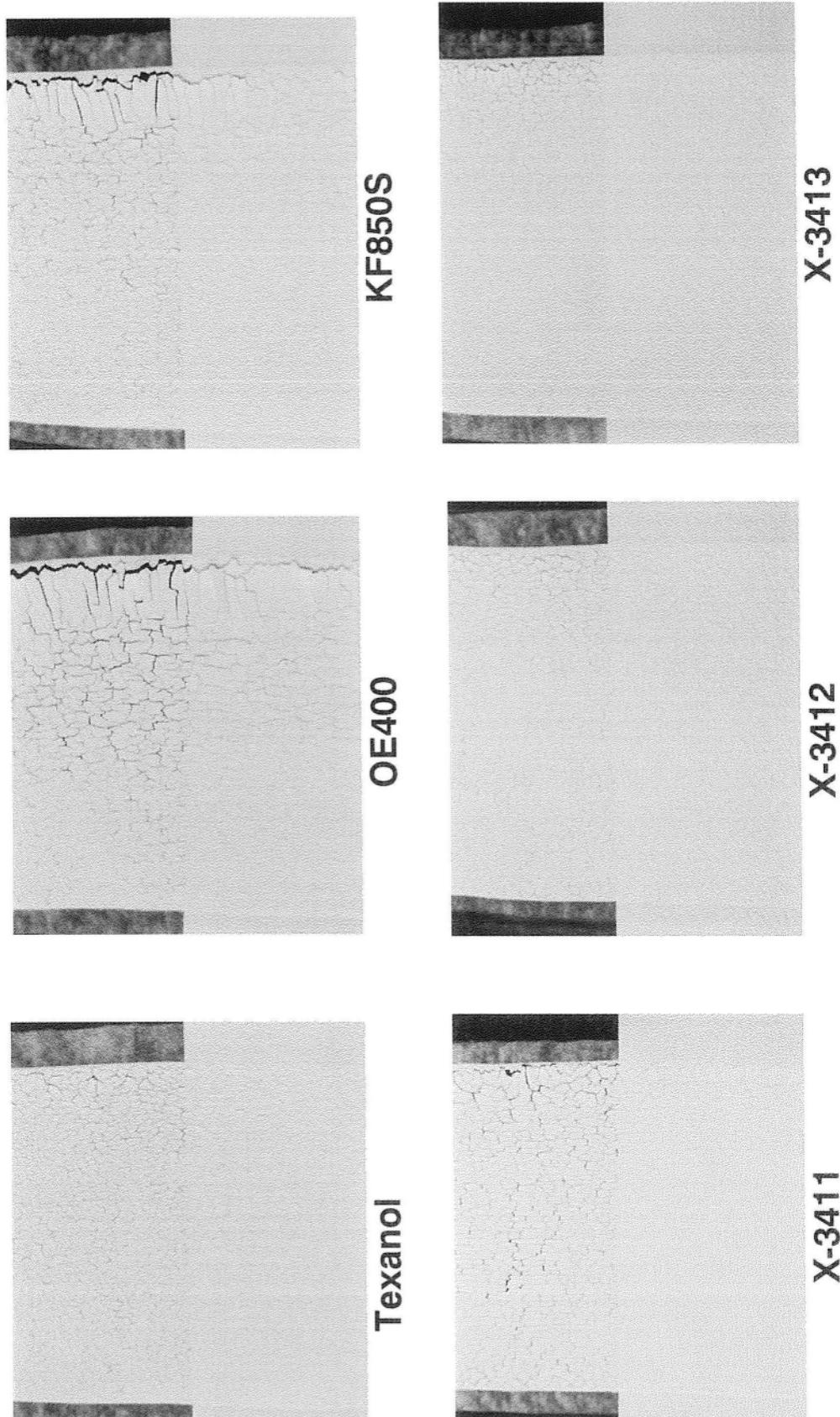


图12(a)

在10密耳厚度下的低温聚结-ASTM D7306

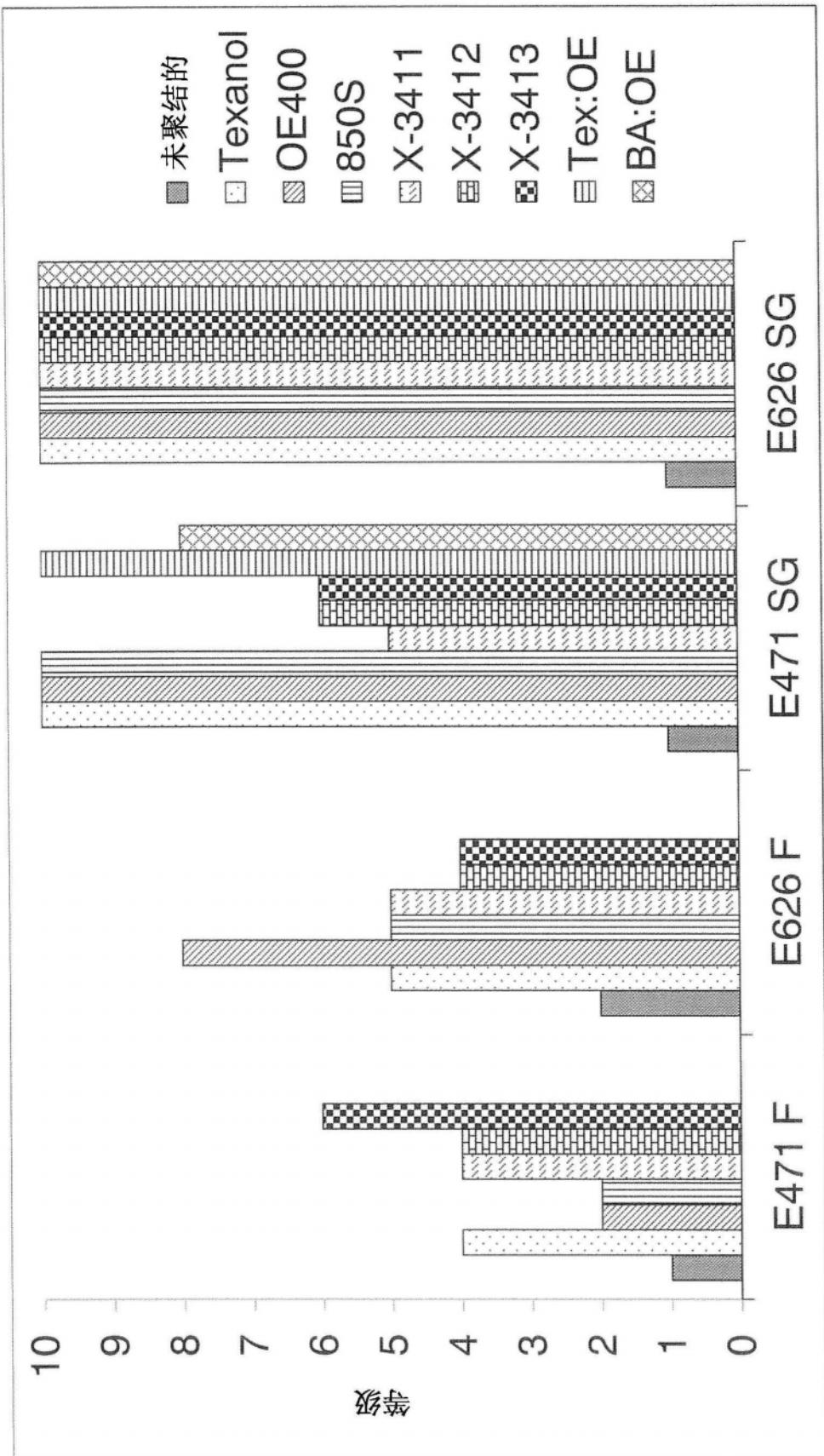


图12(b)

等高线图：相对于时间的对数减少

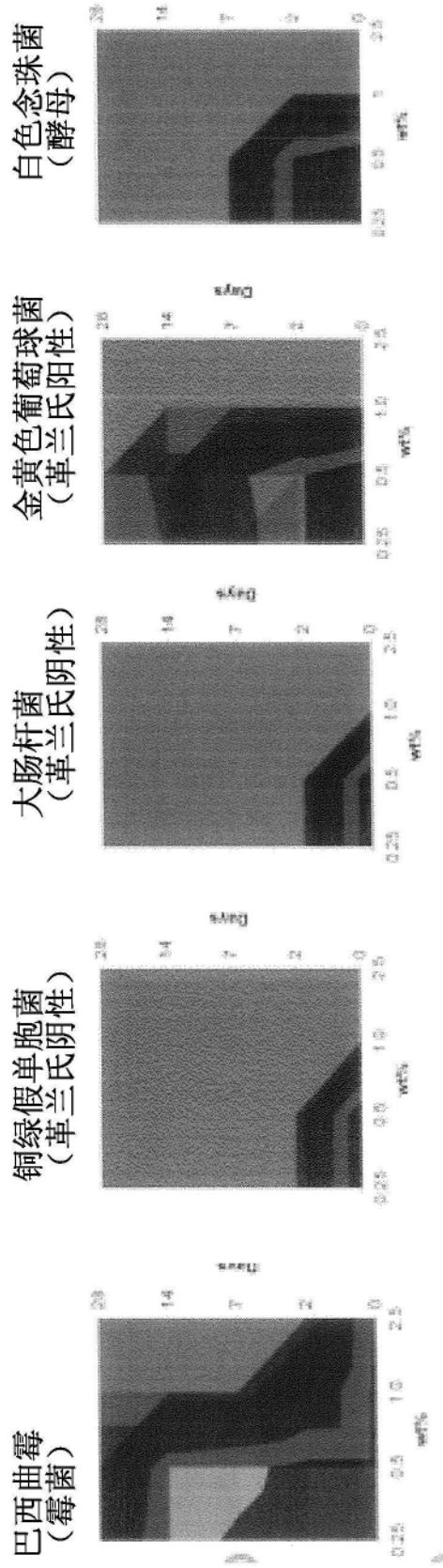


图 13a

图 13b

图 13c

图 13d

图 13e

对数减少

- 4-5
- 3-4
- 2-3
- 1-2
- 0-1

粘度 - ASTM D562

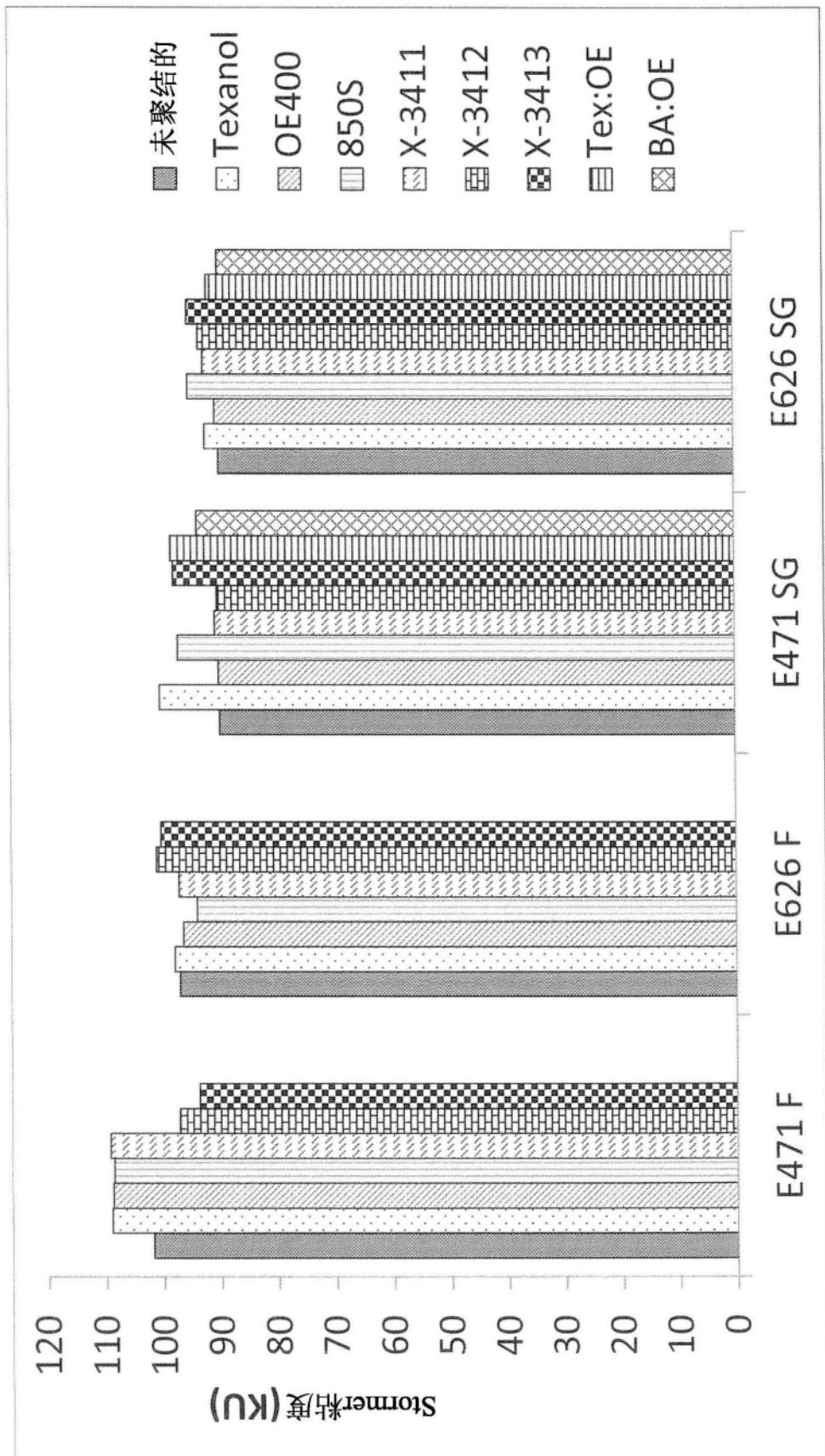


图14

对比度 - ASTM D2805

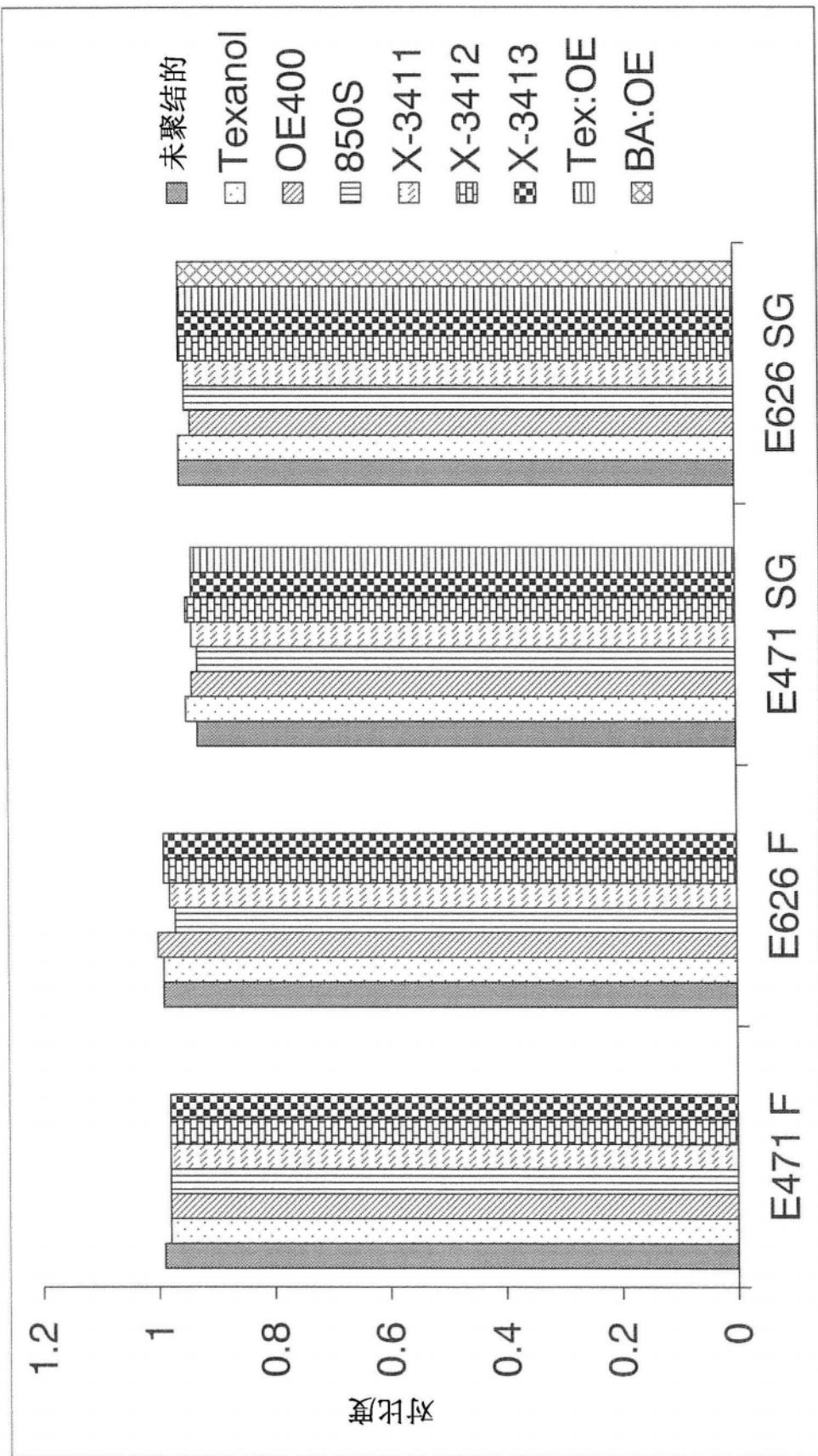


图15

20°的光泽度 -ASTM D523

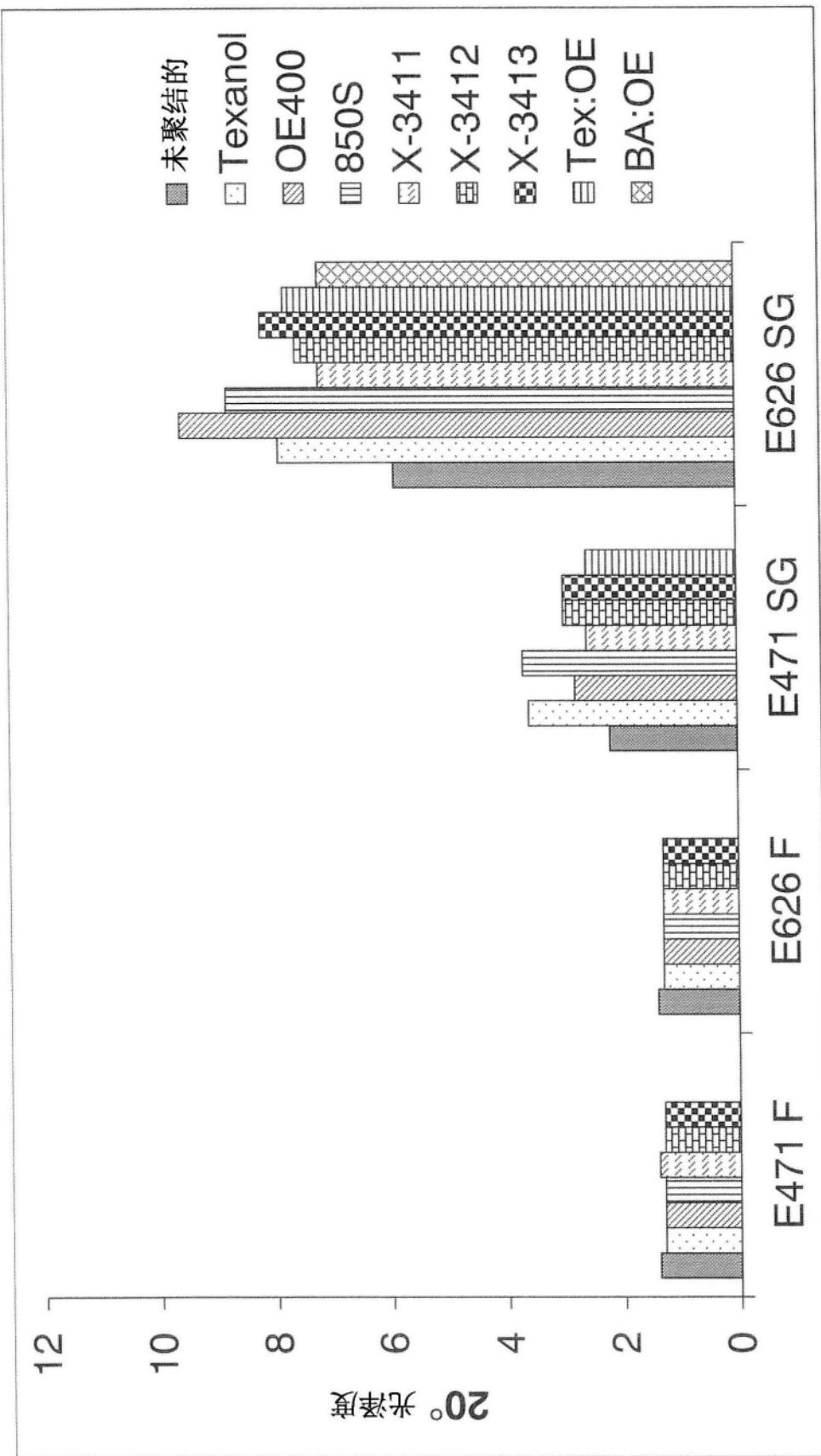


图16

60°的光泽度 -ASTM D523

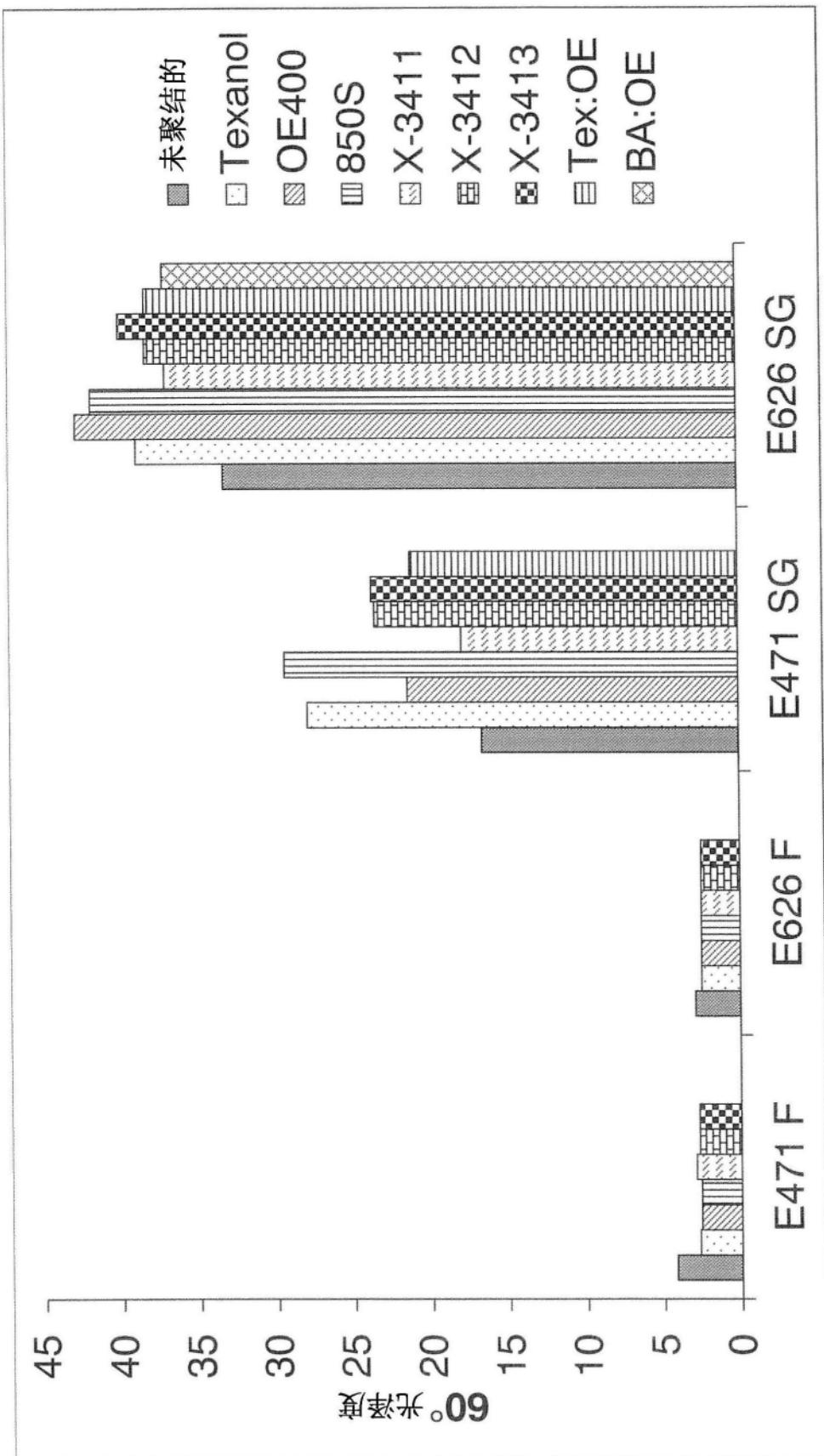


图17

85°的光泽度 -ASTM D523

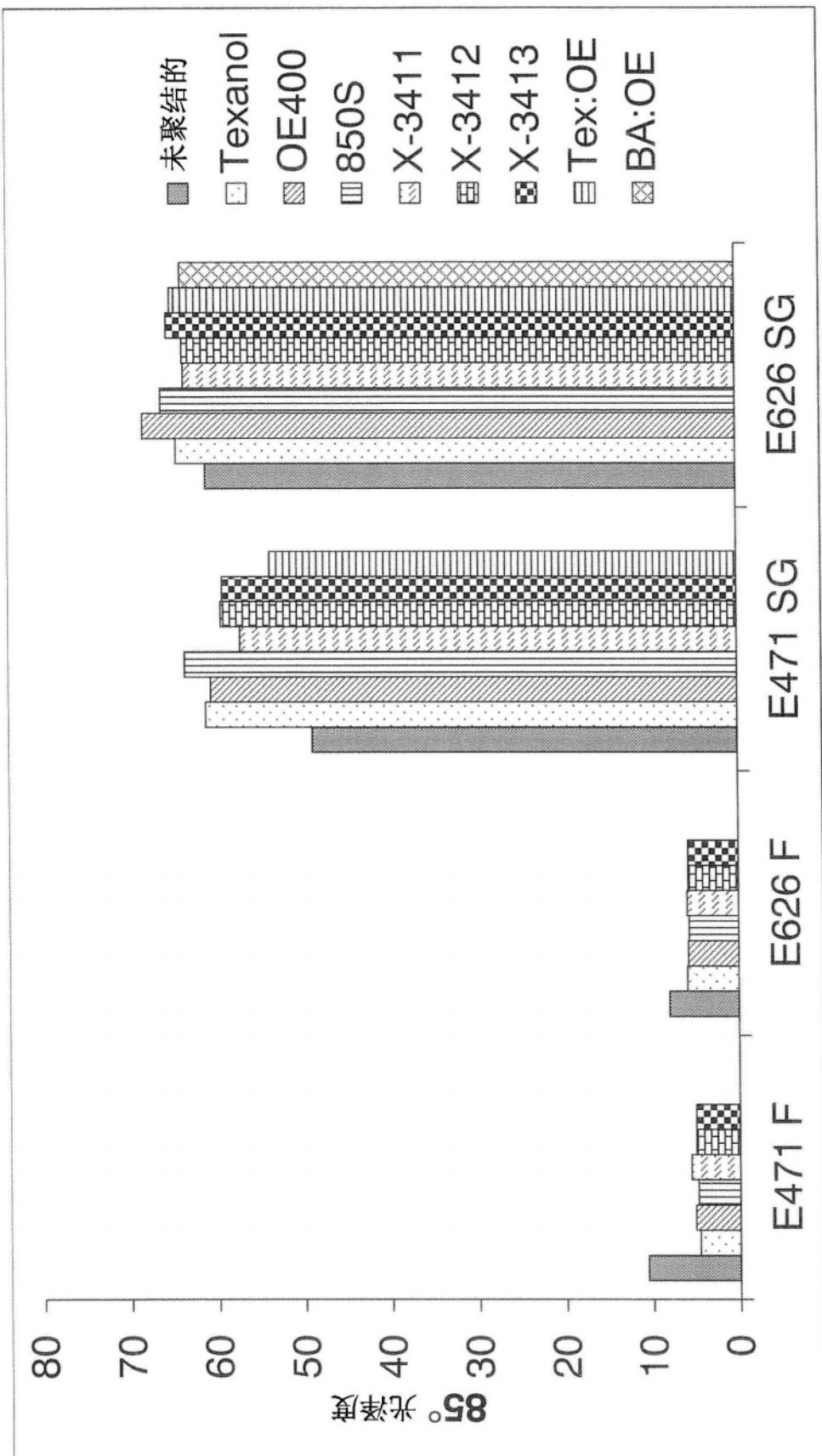


图18

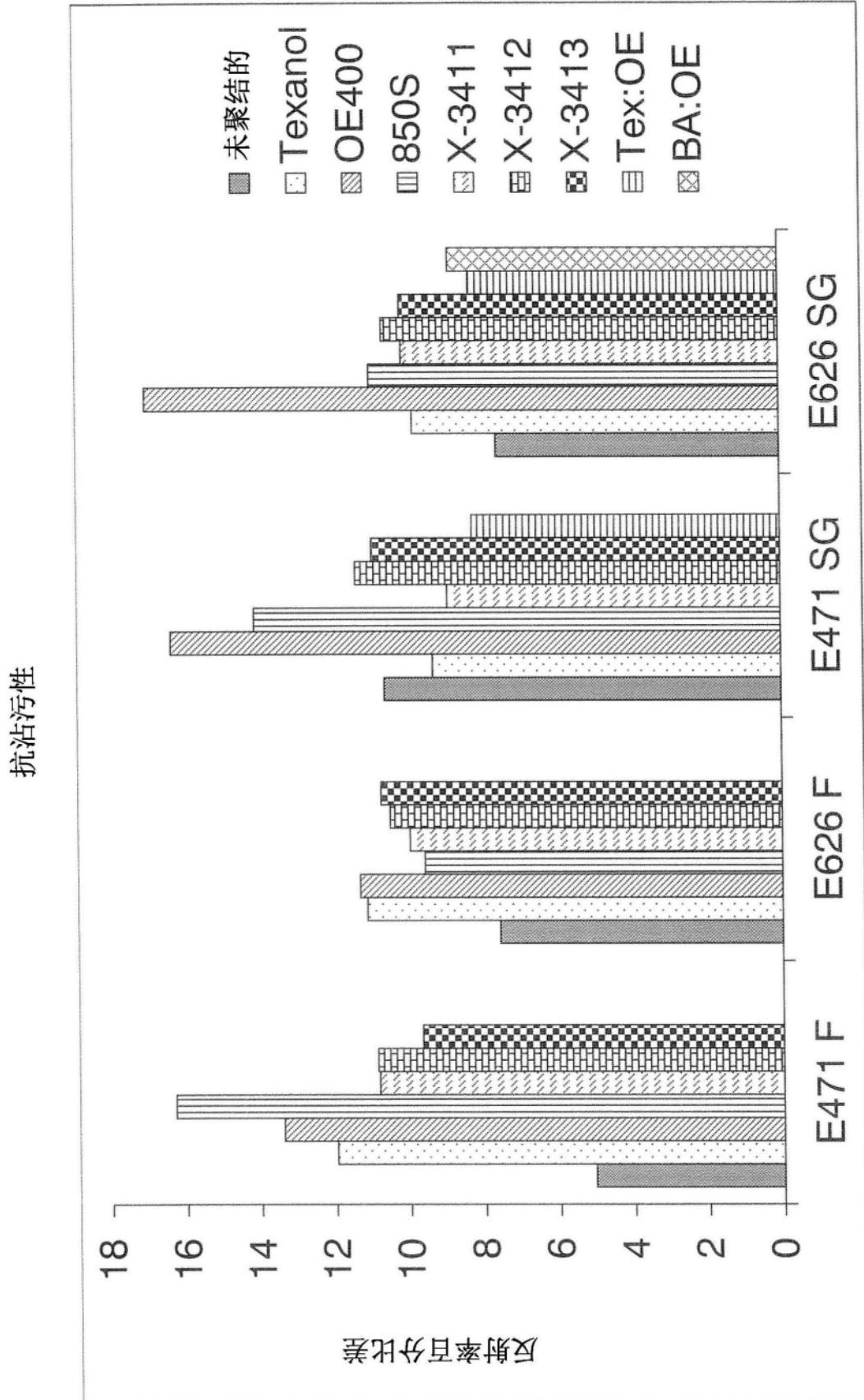


图19

抗印迹性-ASTM D2064

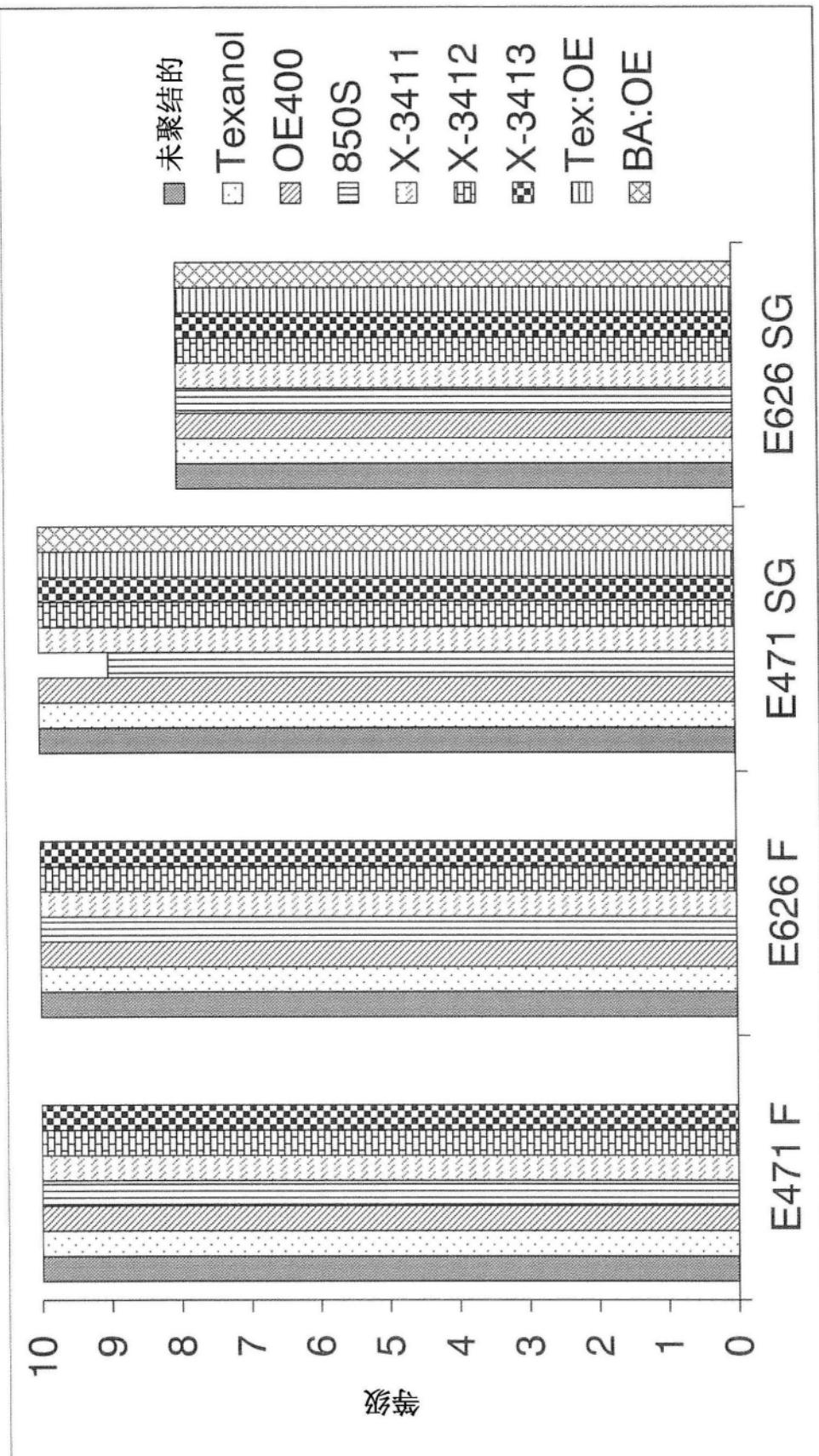


图20

耐刮擦性-ASTM D2486 最初

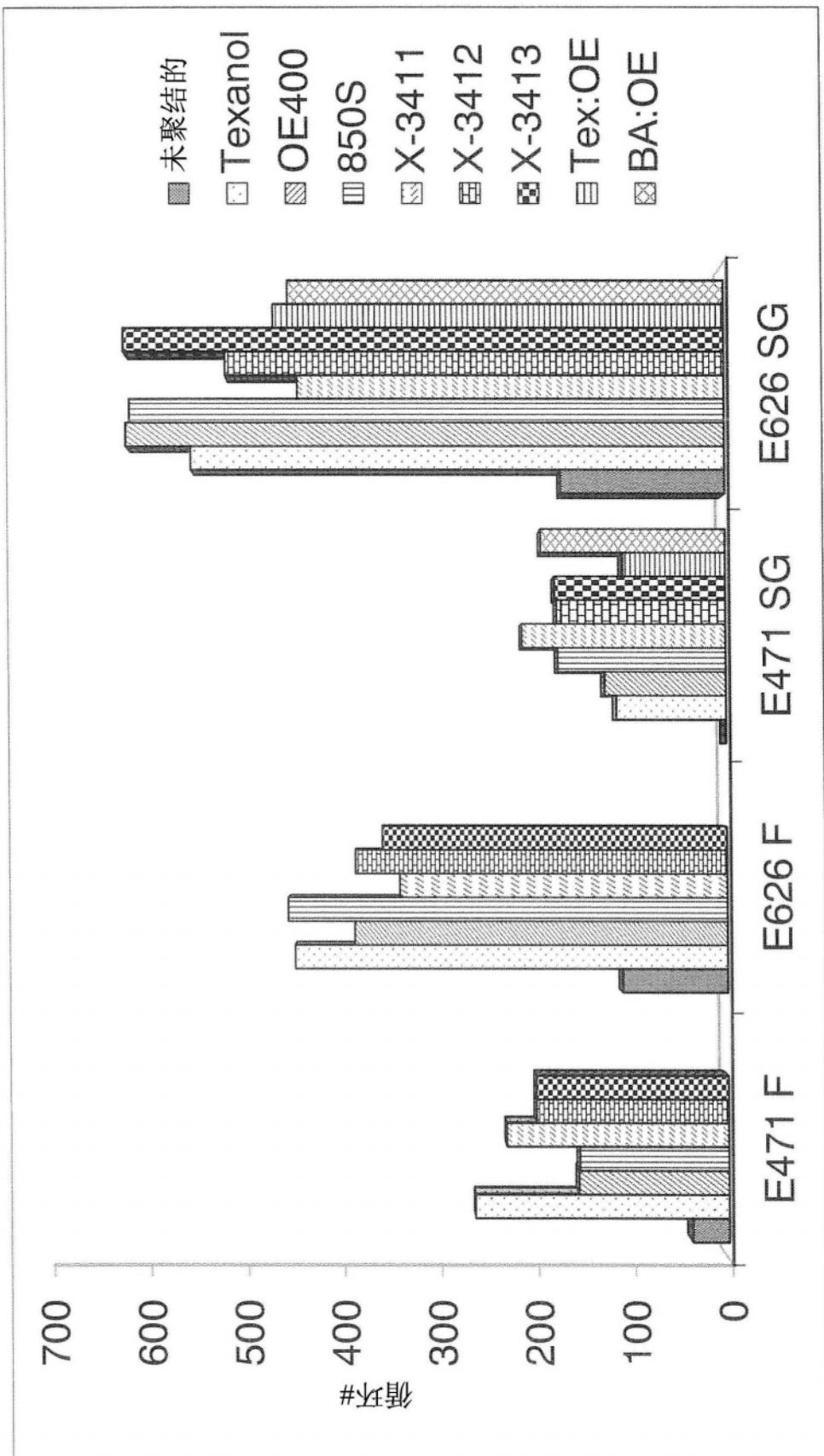


图21(a)

耐刮擦性-ASTM D2486 最终

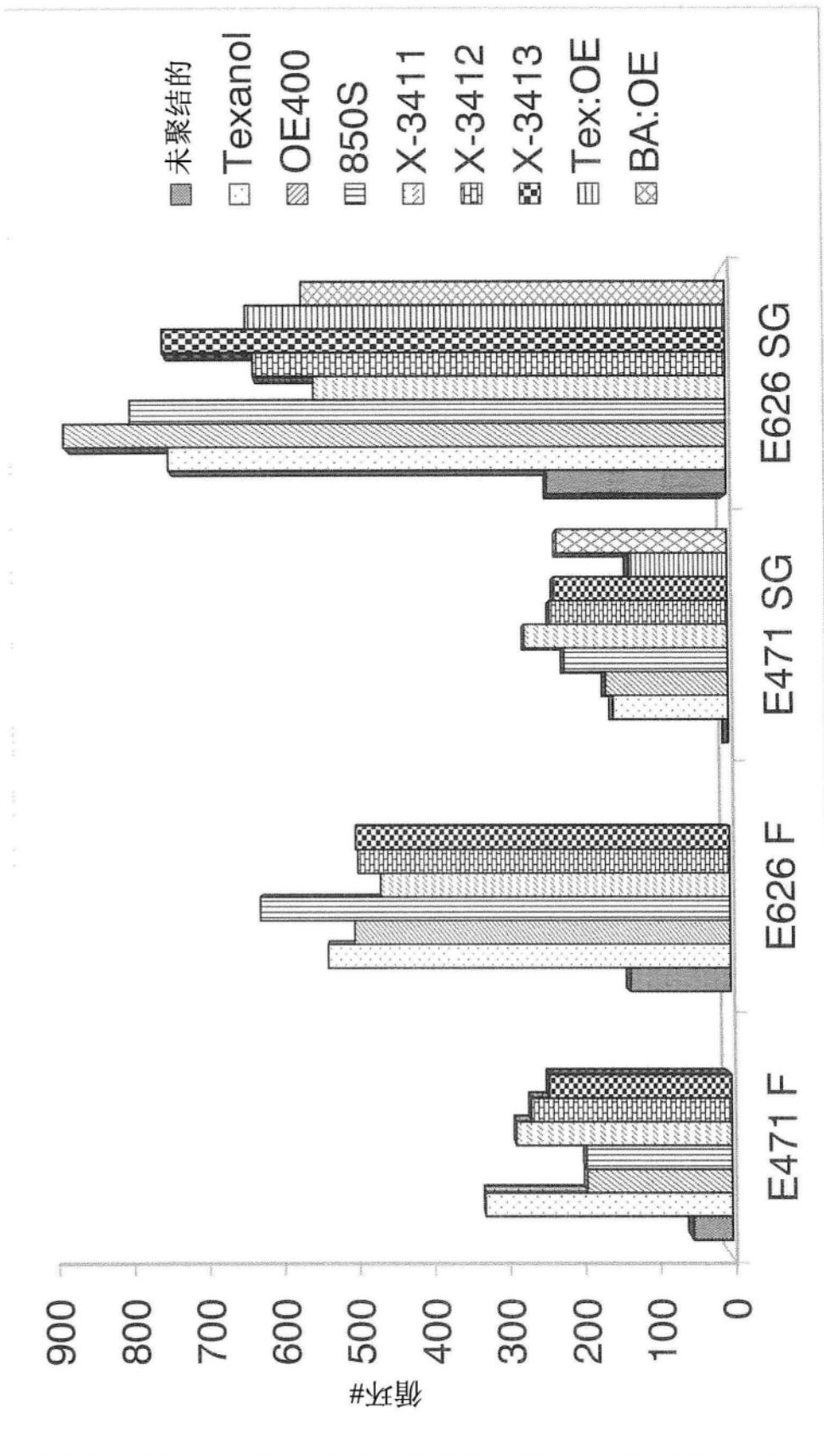


图21(b)

干附着性-ASTM D3359B

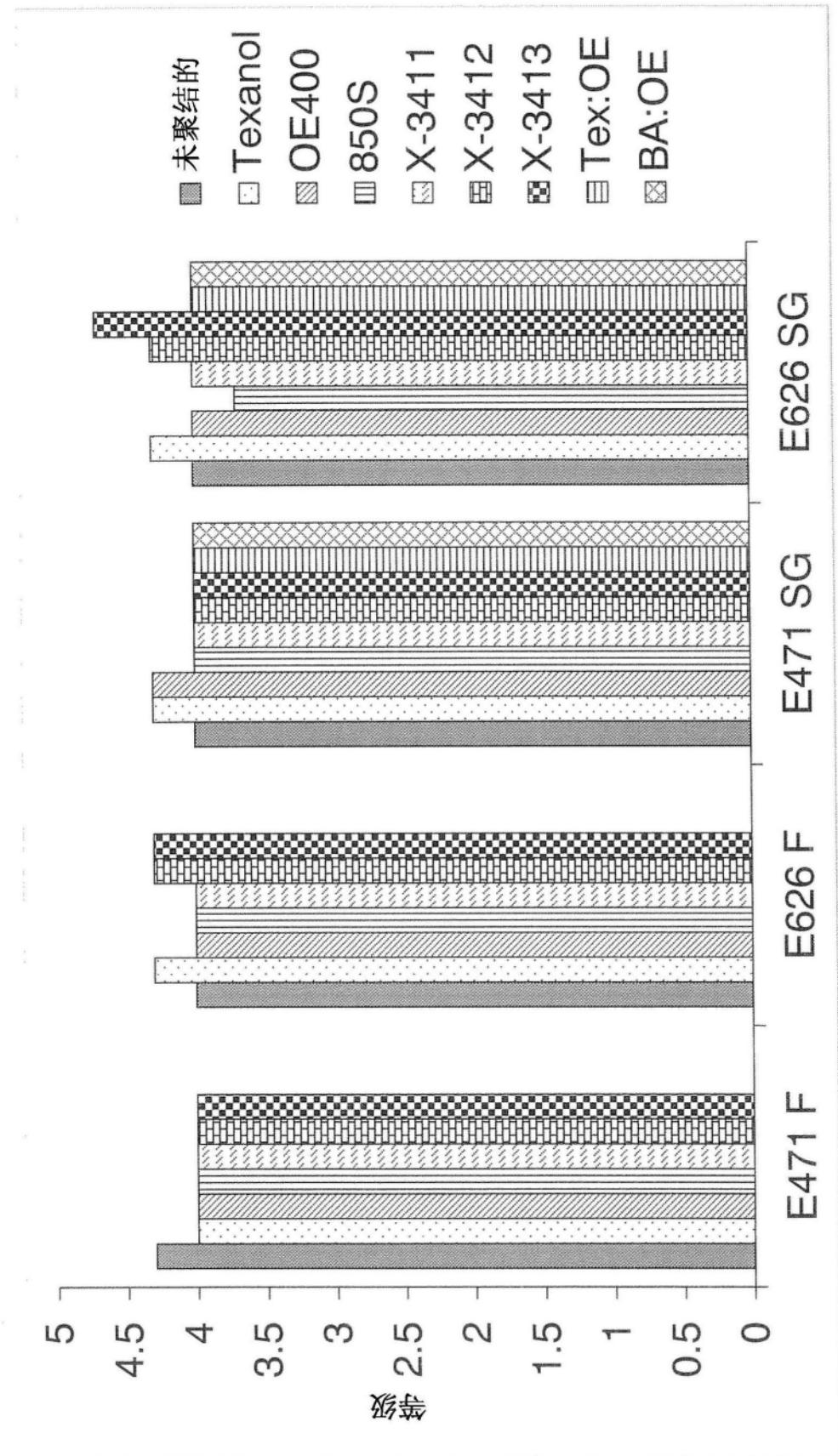


图22

干燥时间-ASTM D1640

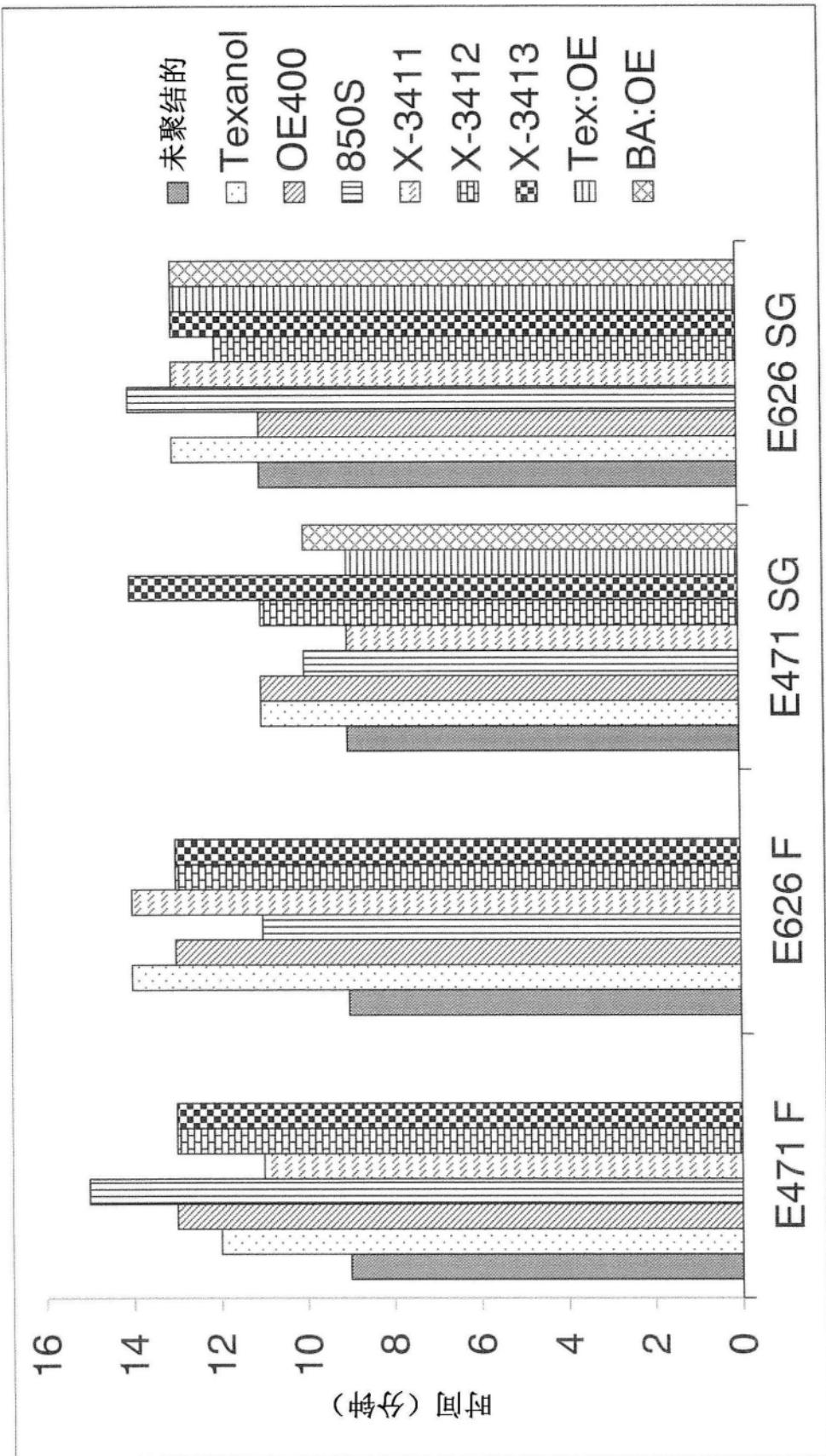


图23

在环境温度下来自14-60密耳的泥裂

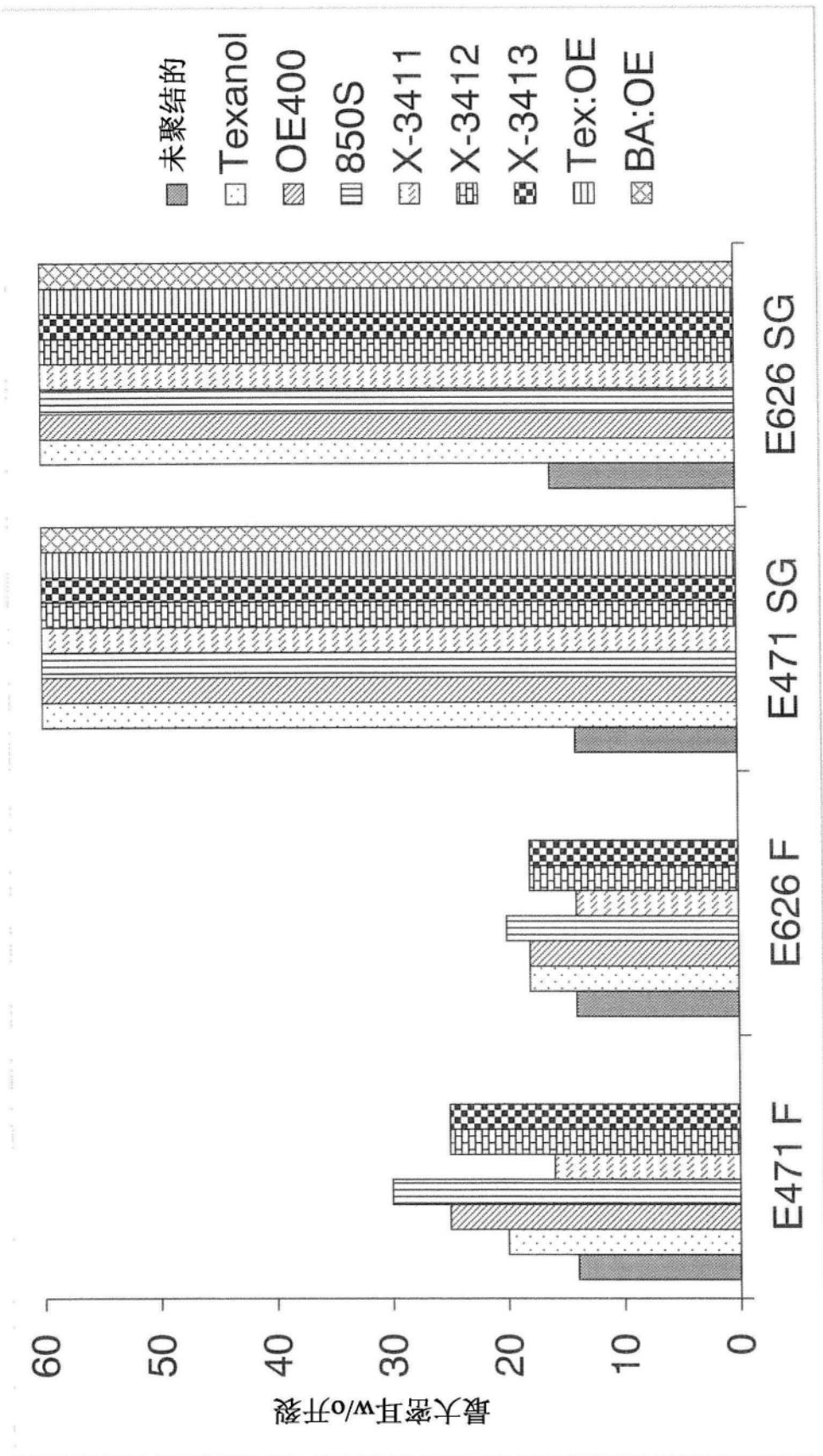


图24

在40°F下来自14-60密耳的泥裂

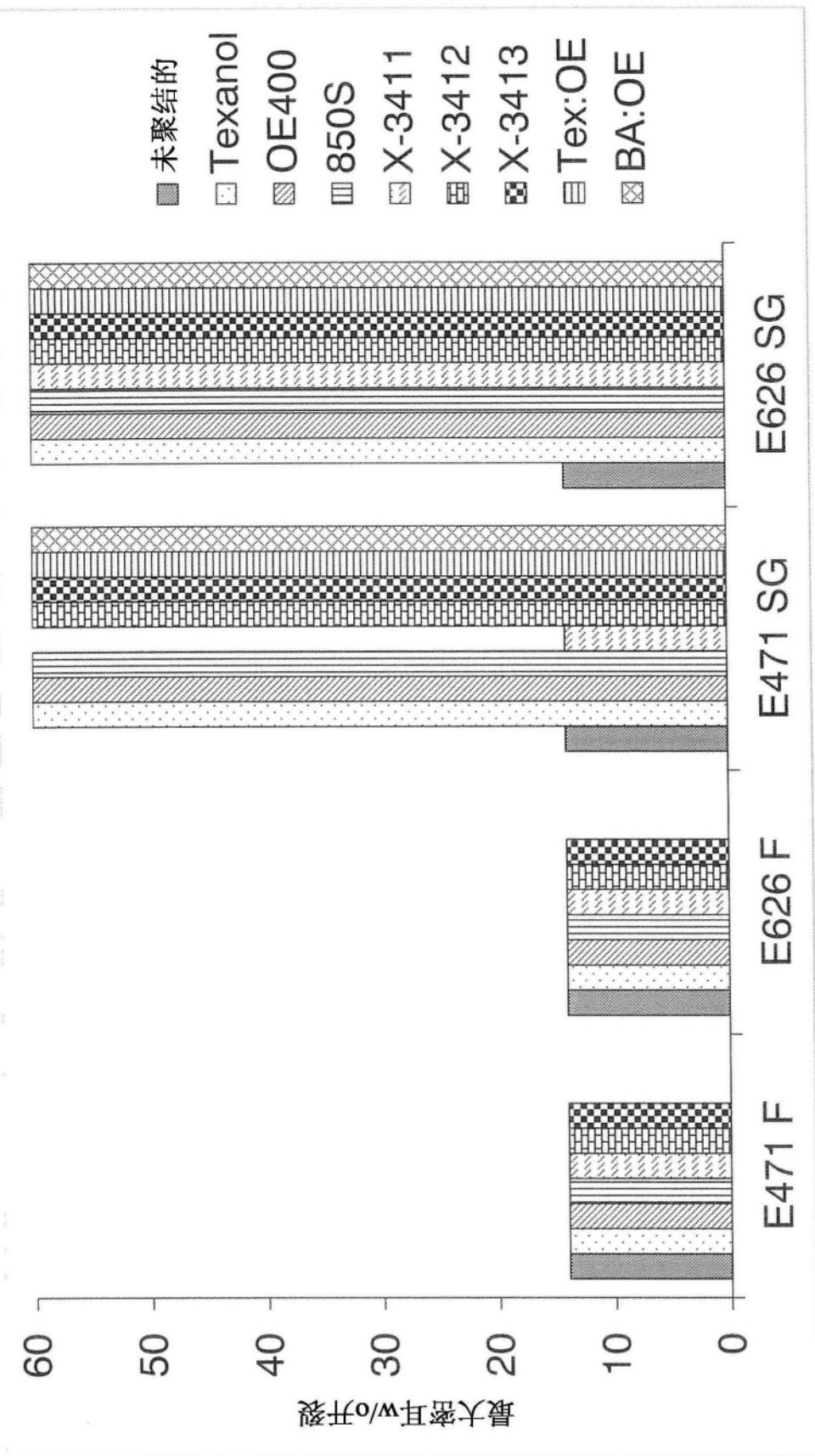


图25

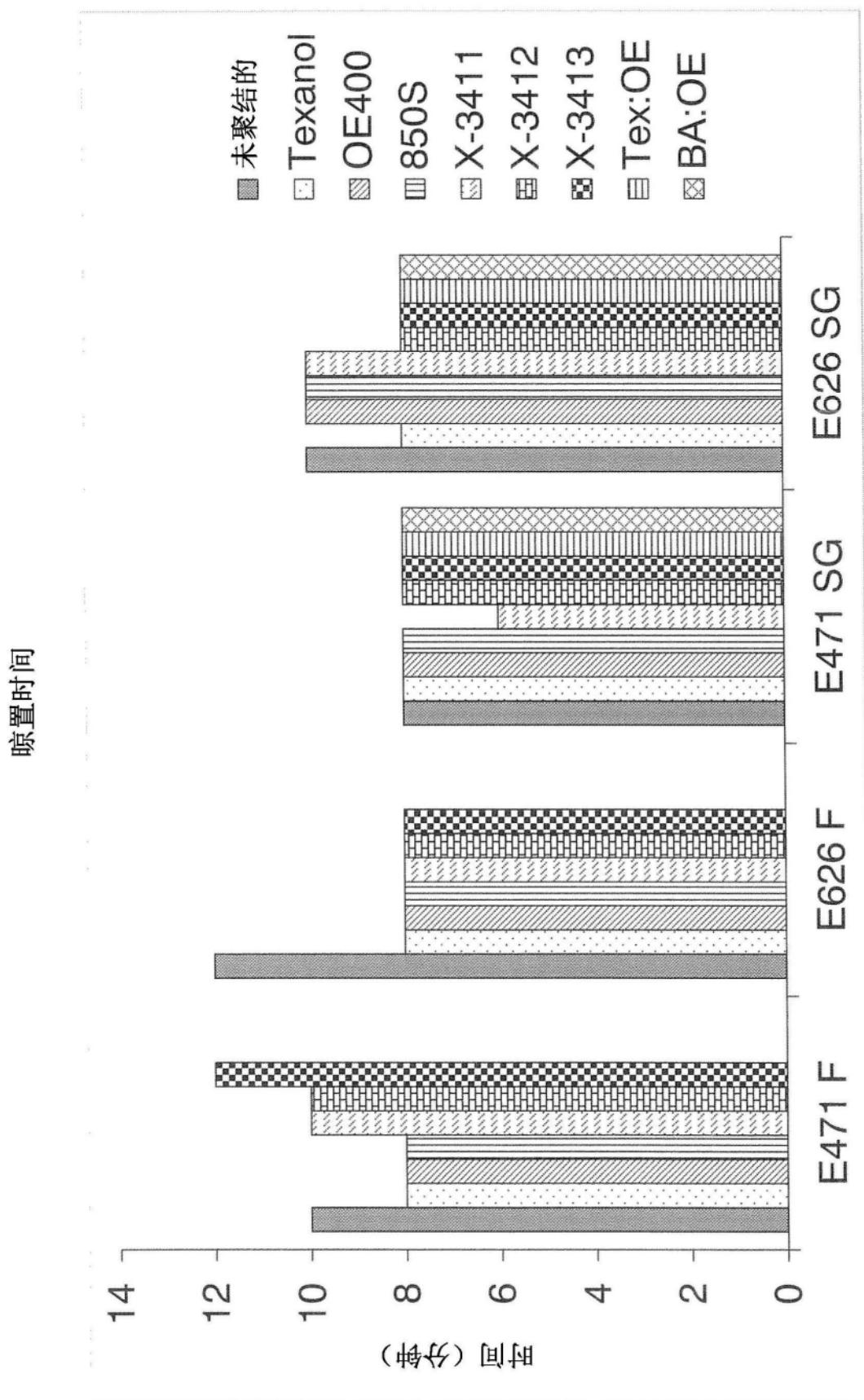


图26

湿边缘

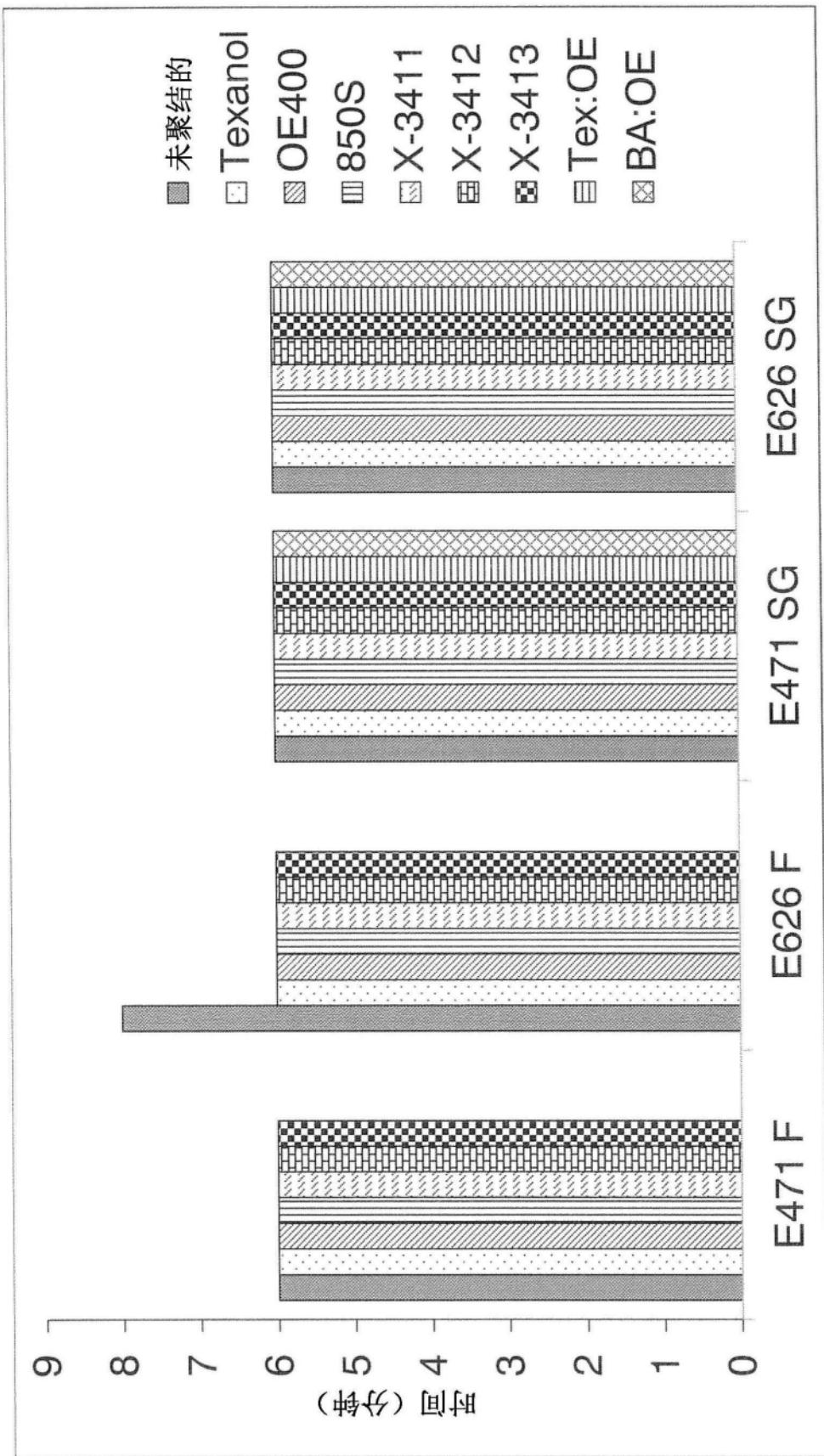


图27

抗流挂性-ASTM D4400 (4-24密耳)

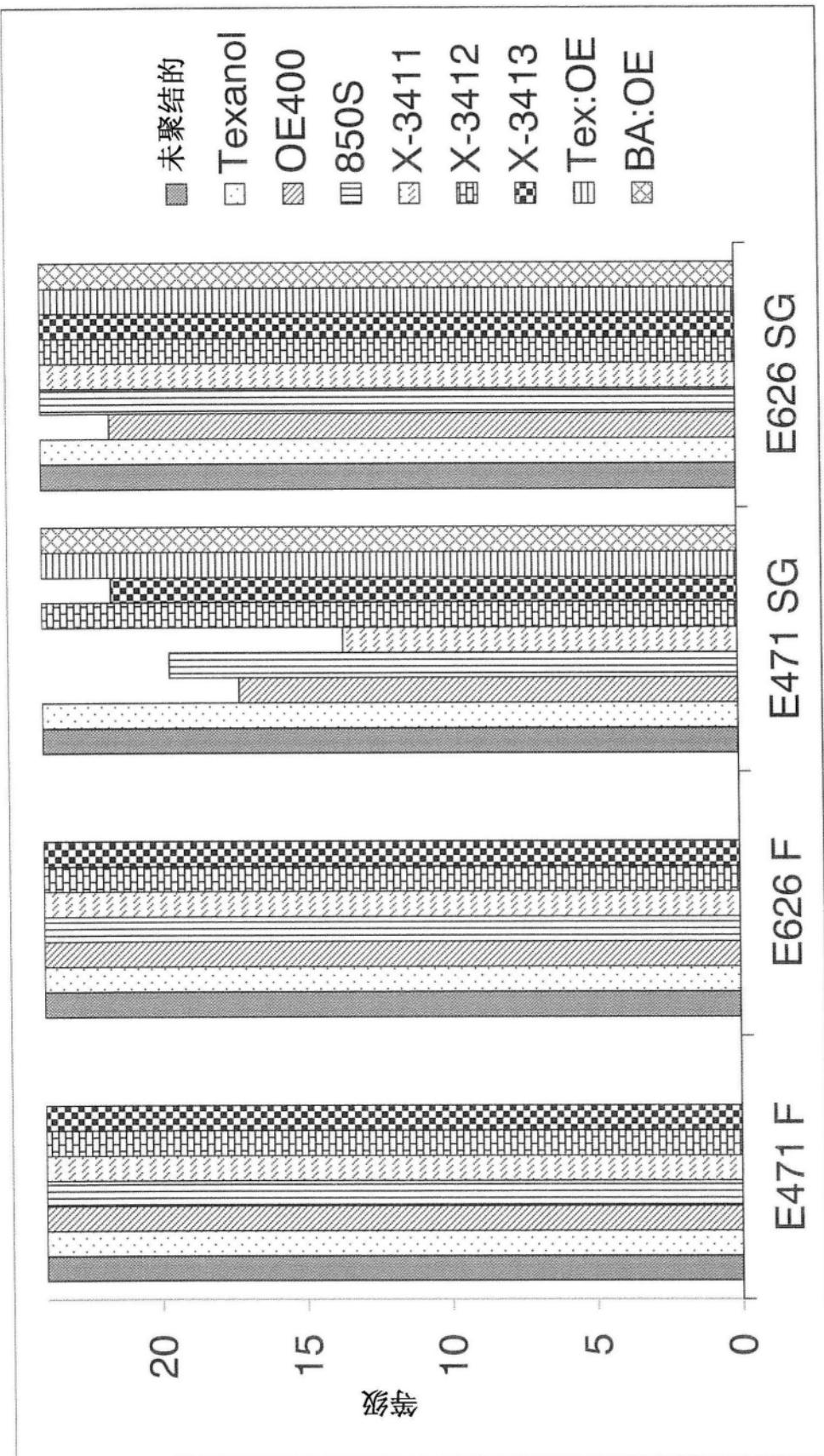


图28

可洗性-E471F-水性

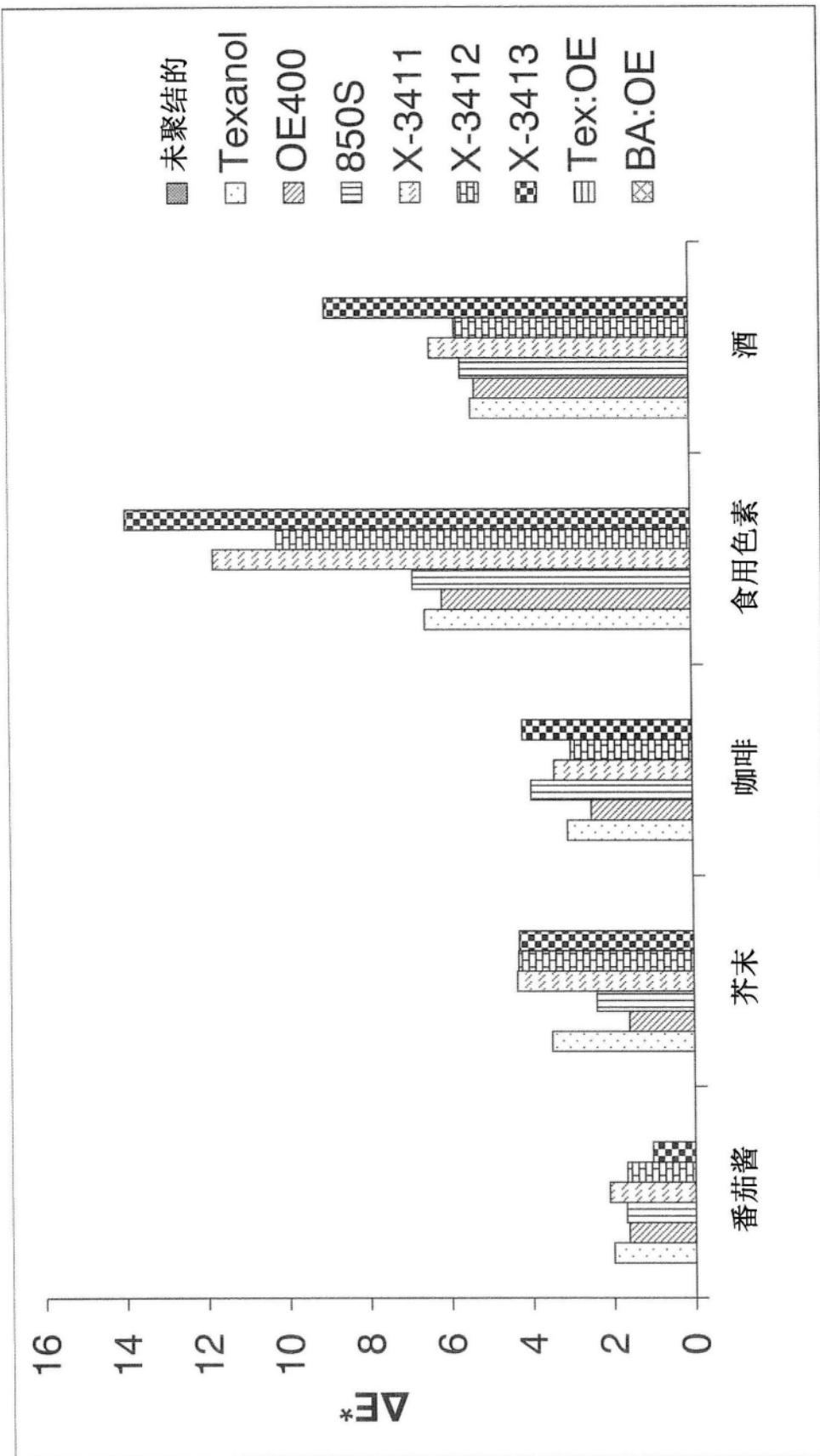


图29(a)

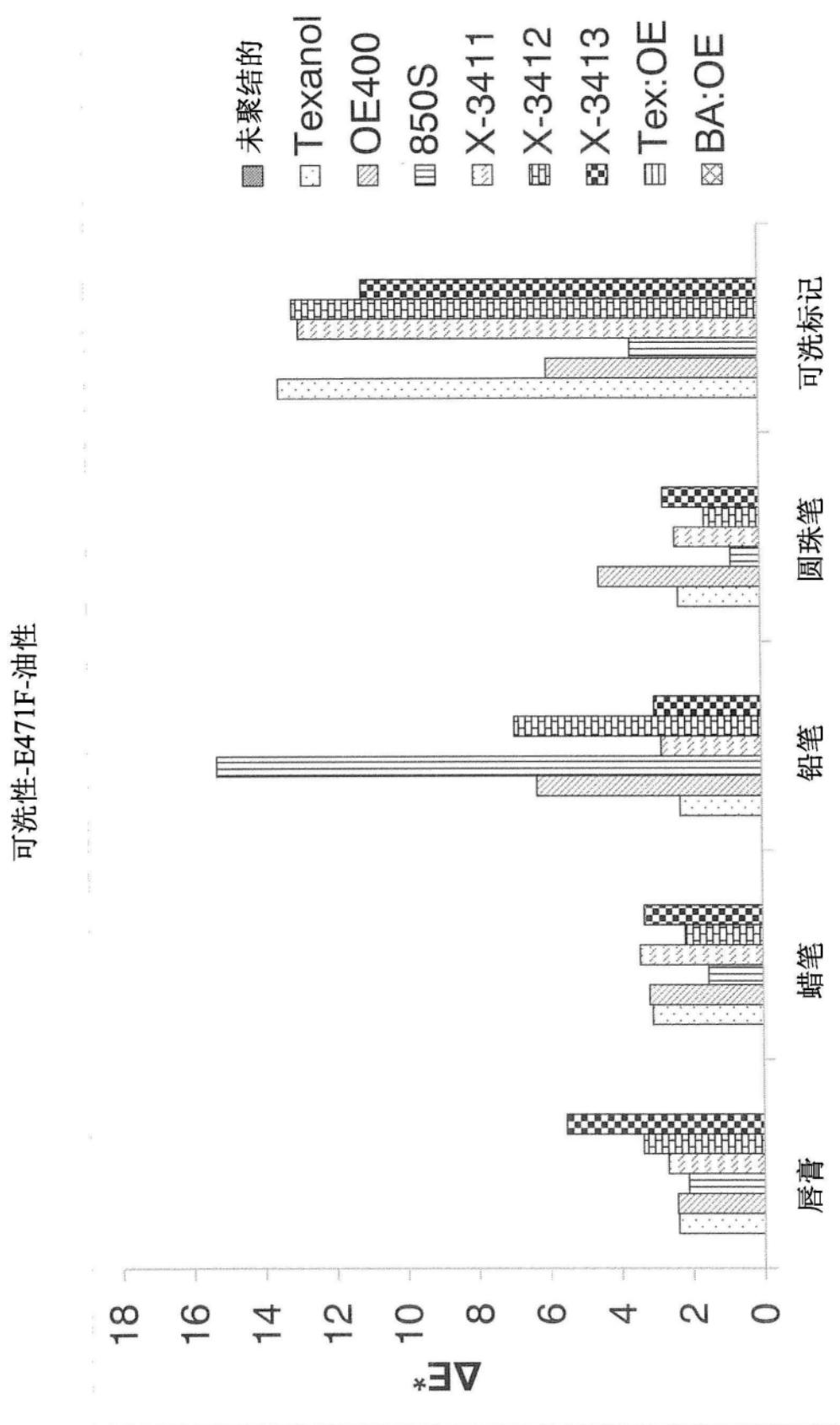


图29(b)

可洗性-E626F-水性

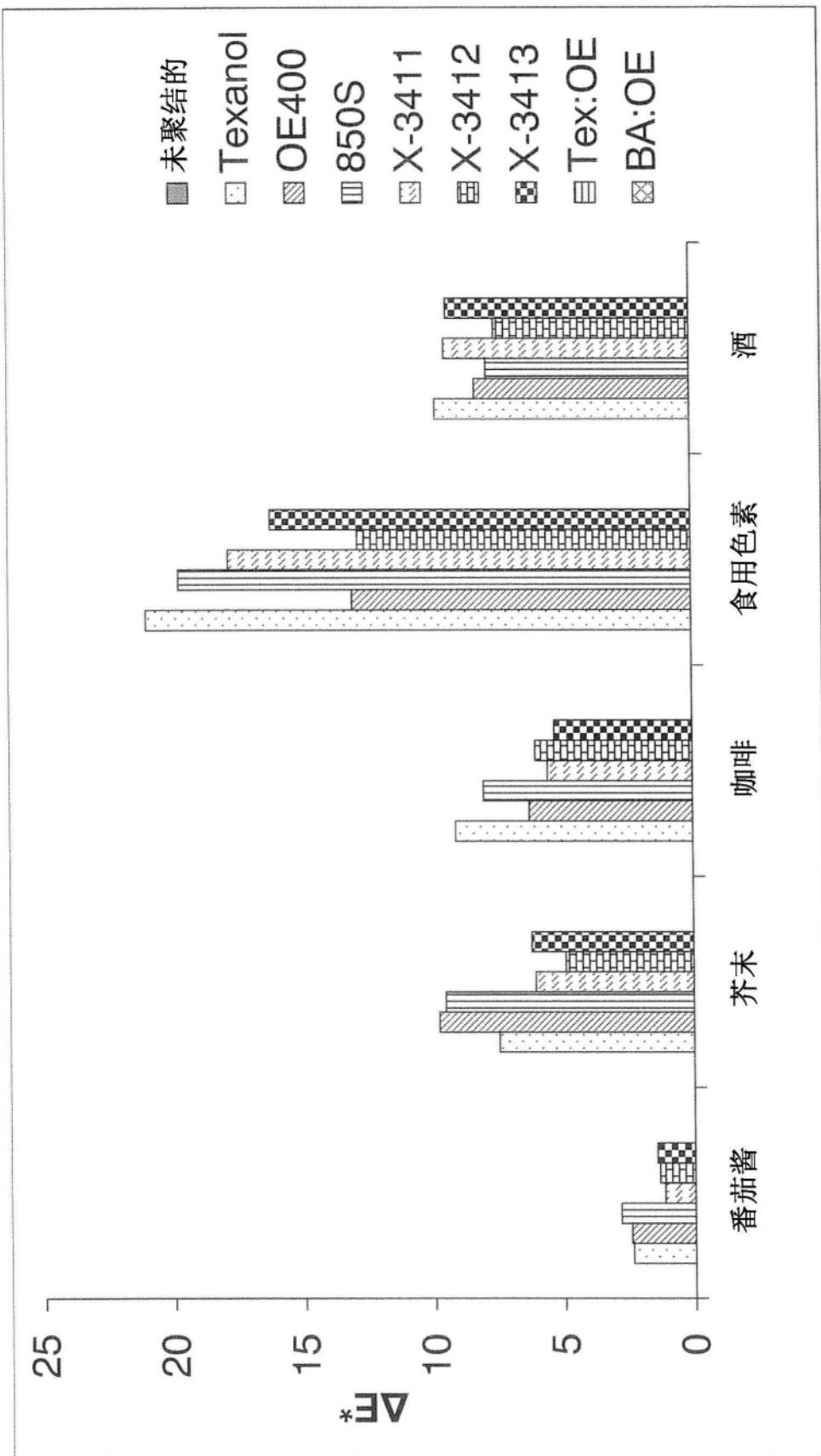


图29(c)

可洗性-E626F-油性

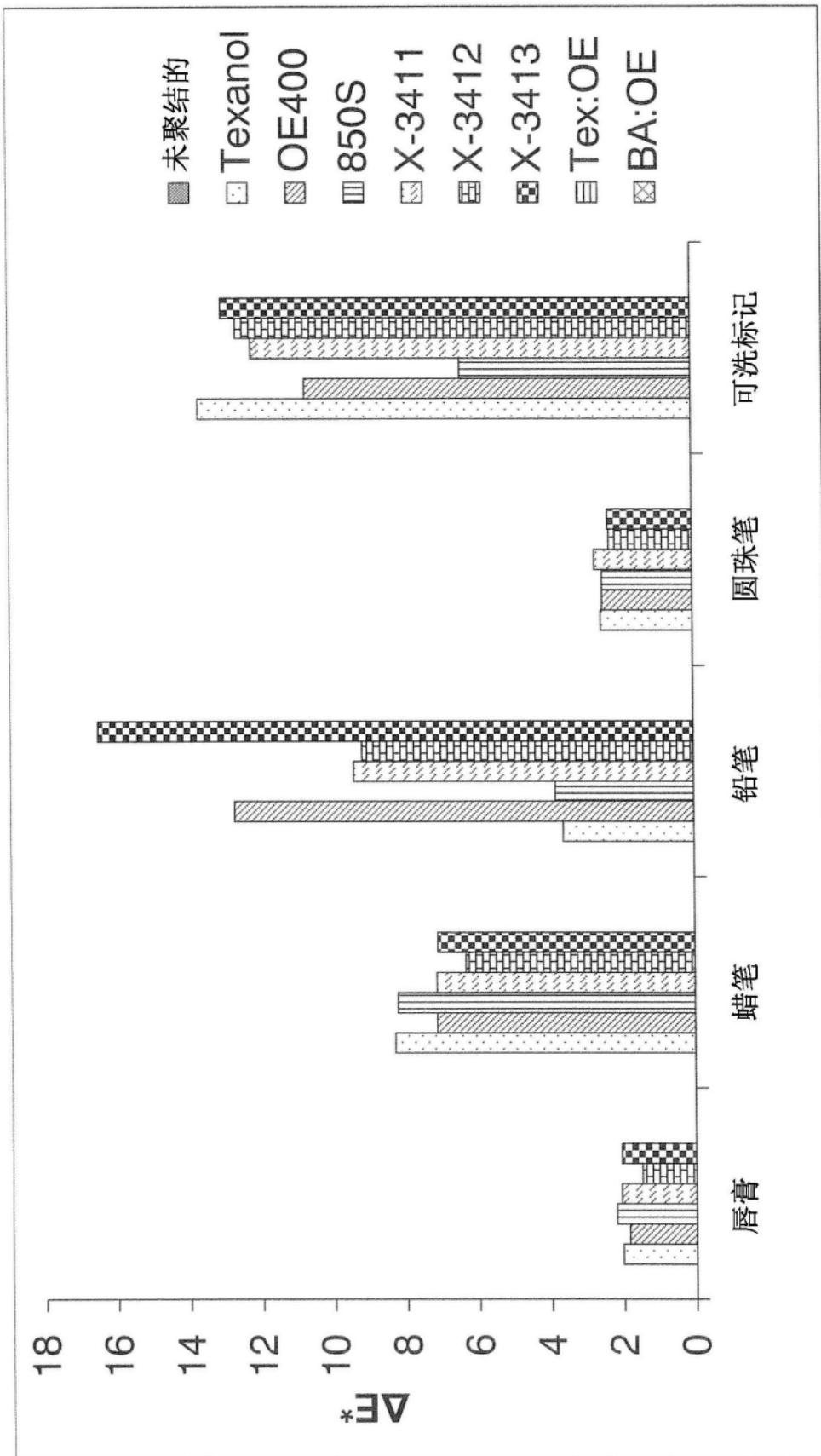


图29 (d)

可洗性- E471SG -水性

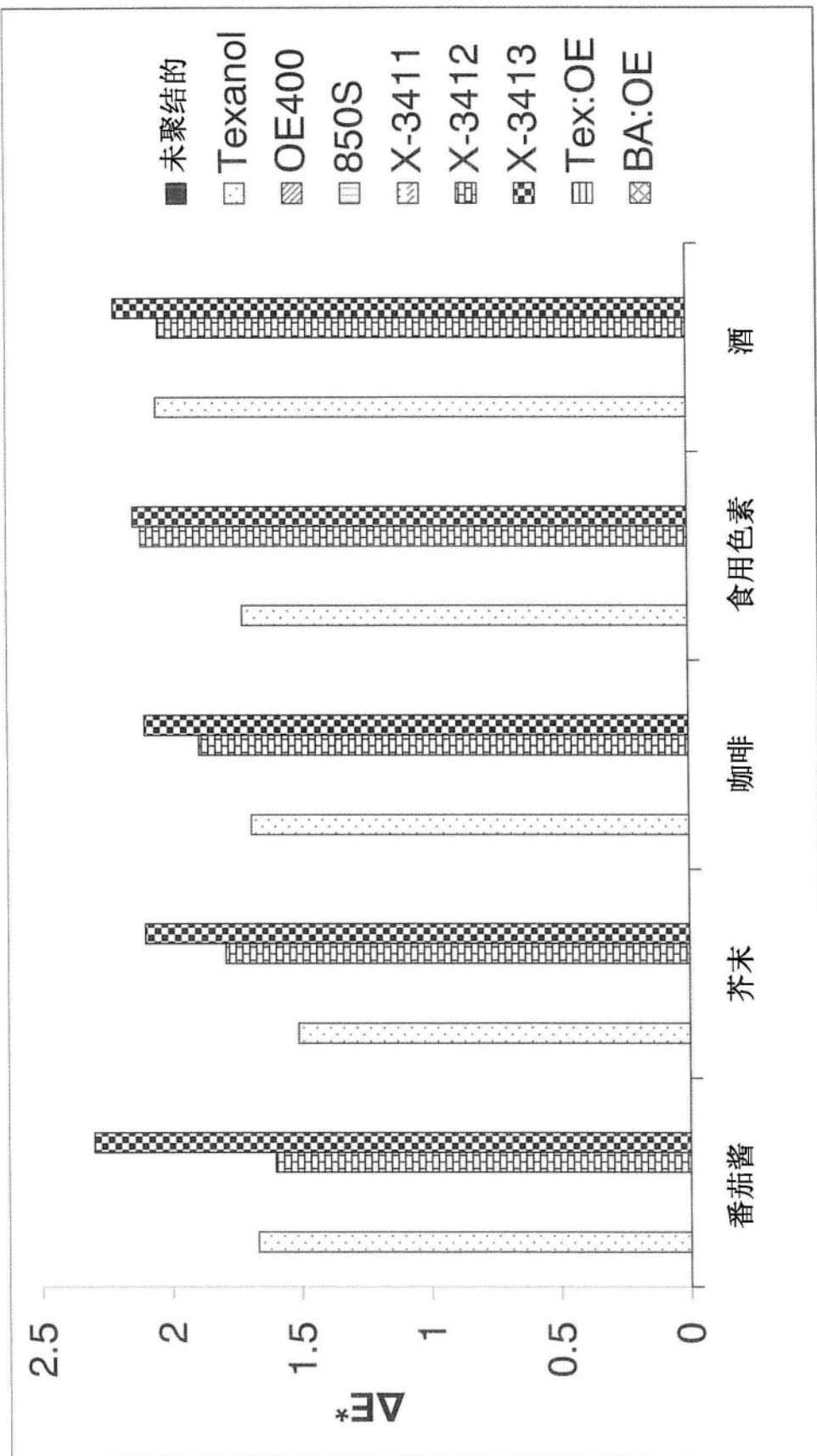


图29(e)

可洗性- E471SG -油性

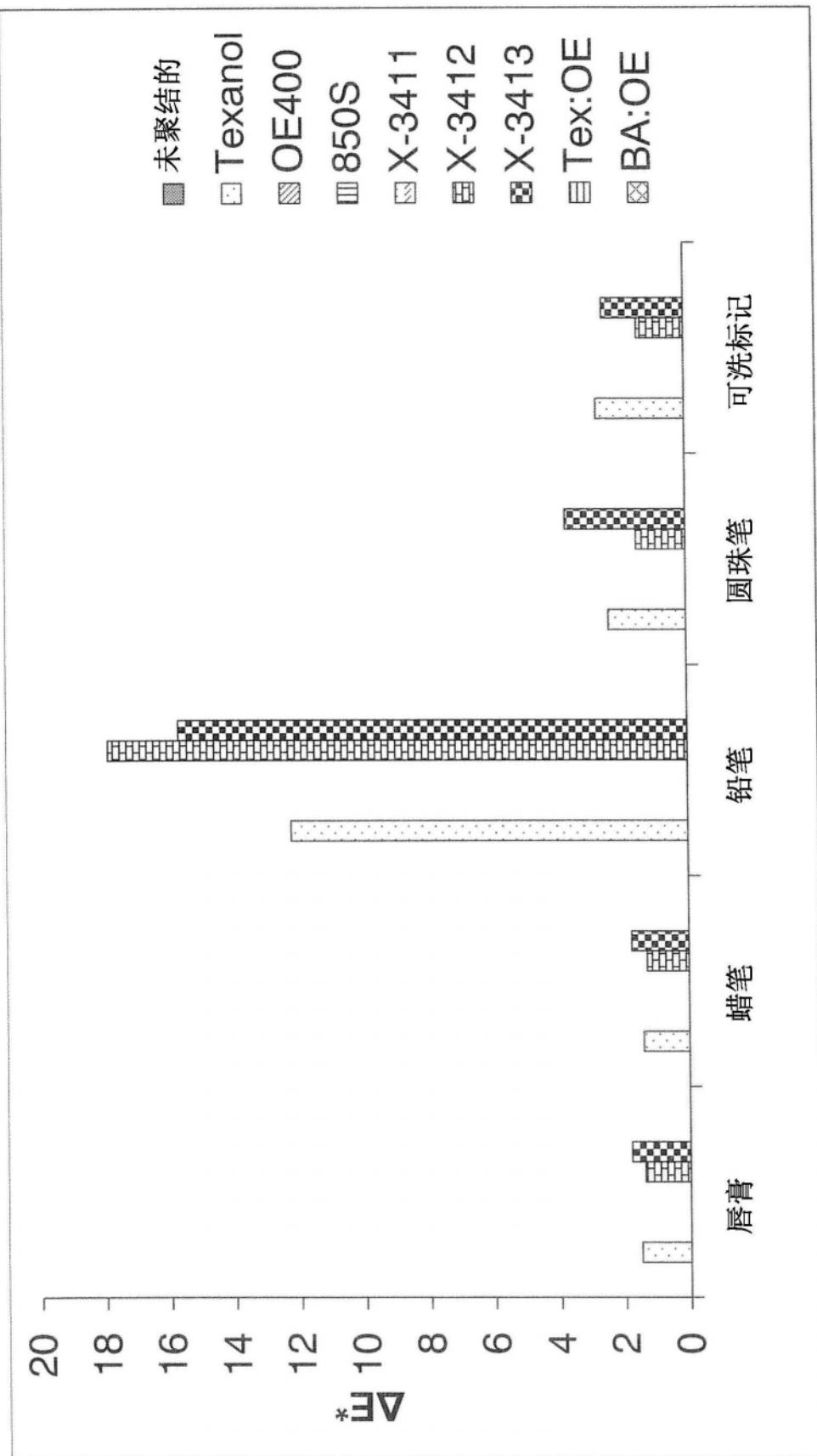


图29 (f)

可洗性-E626SG-水性

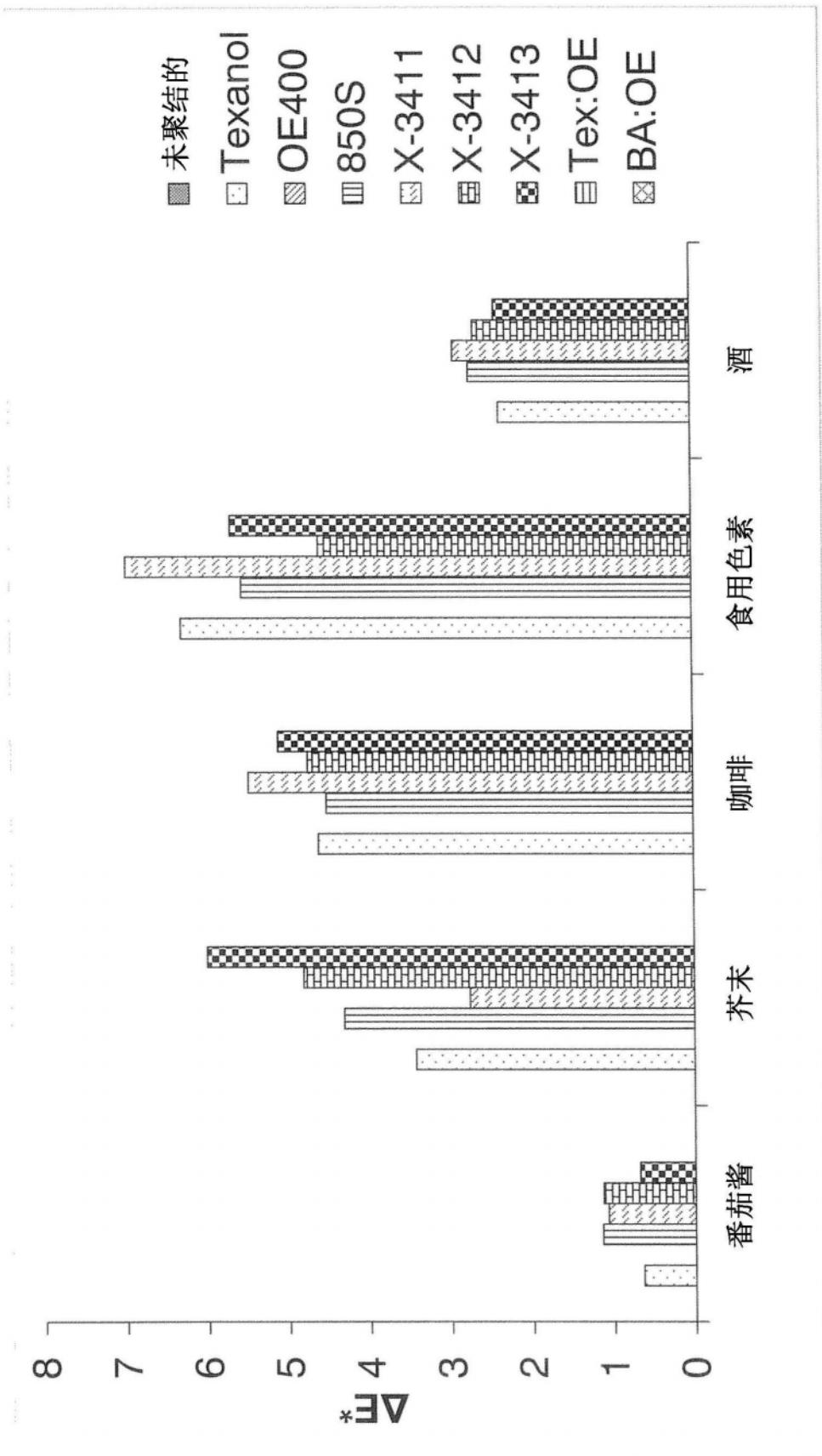


图29(g)

可洗性- E626SG -油性

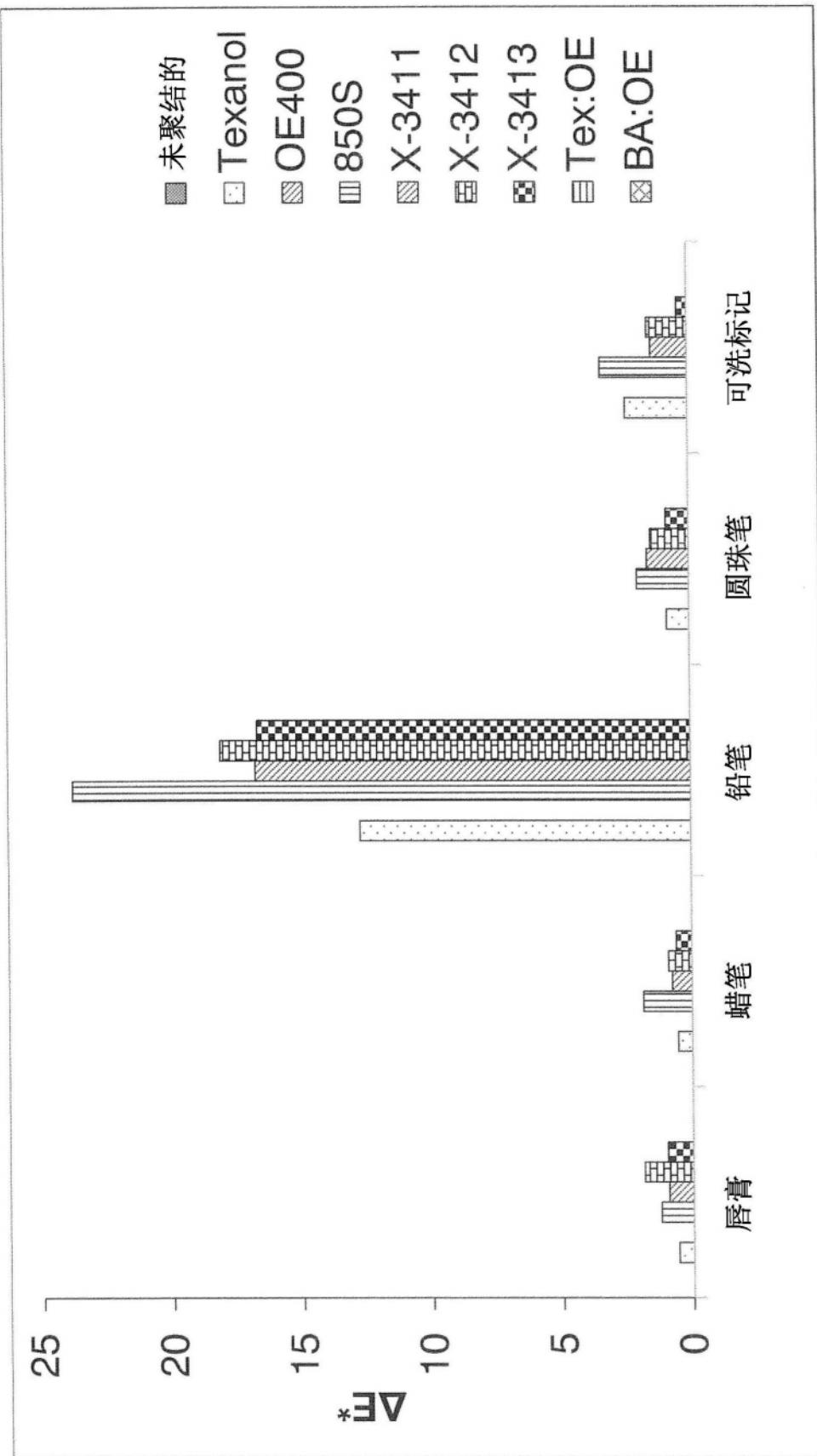


图29(h)

可洗性-永久标记

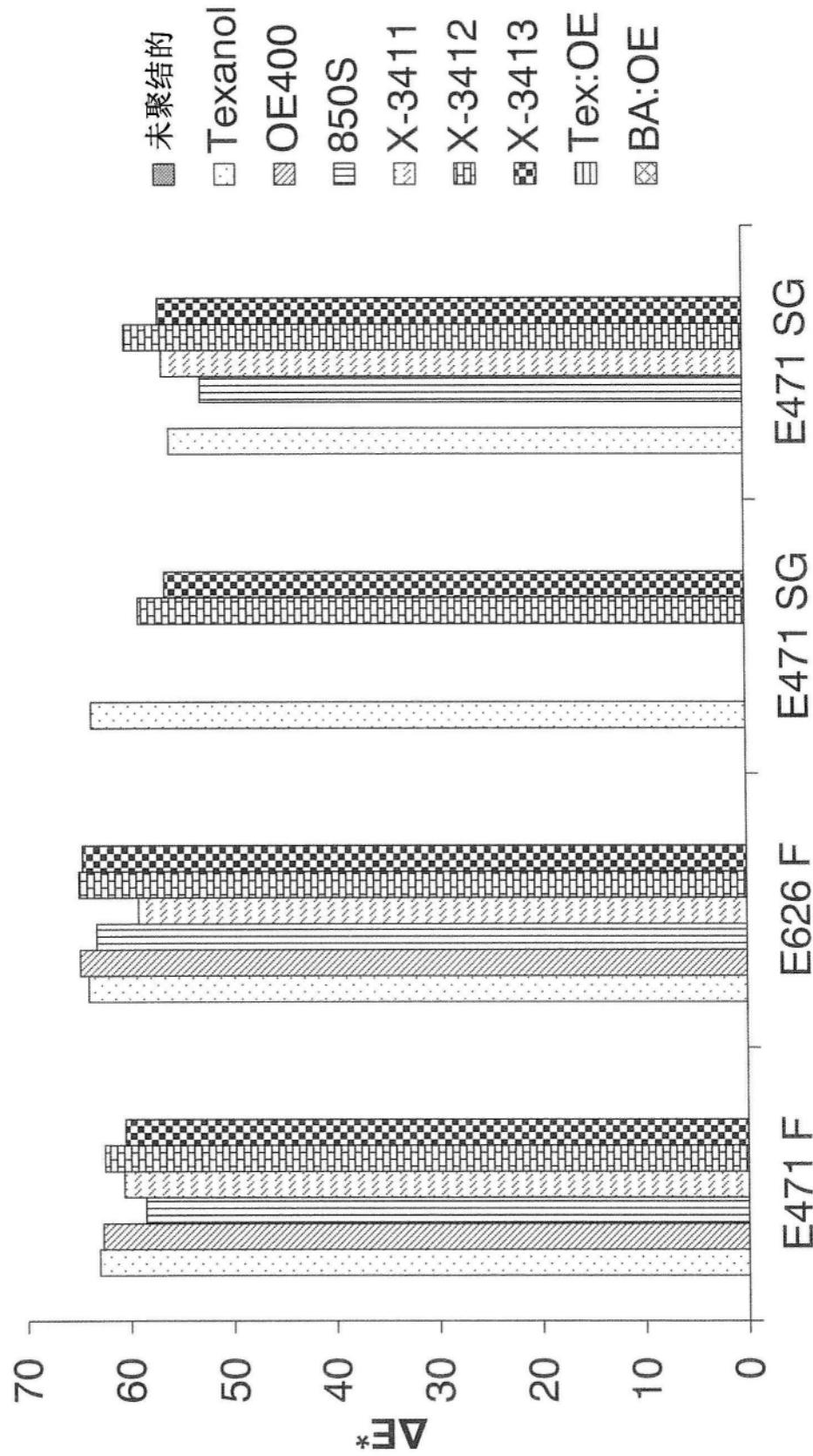


图30

## 油漆配制品 - VOC

| 油漆粘合剂           | Texanol<br>(g/L) | OE400<br>(g/L) | K-FLEX<br>(g/L) | K-FLEX/Texanol<br>共混物 1 (g/L) | K-FLEX/Texanol<br>共混物 2 (g/L) |
|-----------------|------------------|----------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Encor 471       | 80               | 2              | 3               | 50                            | 25                            |
| EPS 2533        | 20               | 2              | 2               | 10                            | 5                             |
| Acronal<br>296D | 28               | 2              | 2               | 25                            | 5                             |
| Encor 626       | 28               | 2              | 2               | 25                            | 5                             |
| VSR-1050        | 11               | 2              | 2               | 10                            | 5                             |
| Encor<br>379G   | 18               | 2              | 2               | 10                            | 5                             |

图31

ENCOR 471

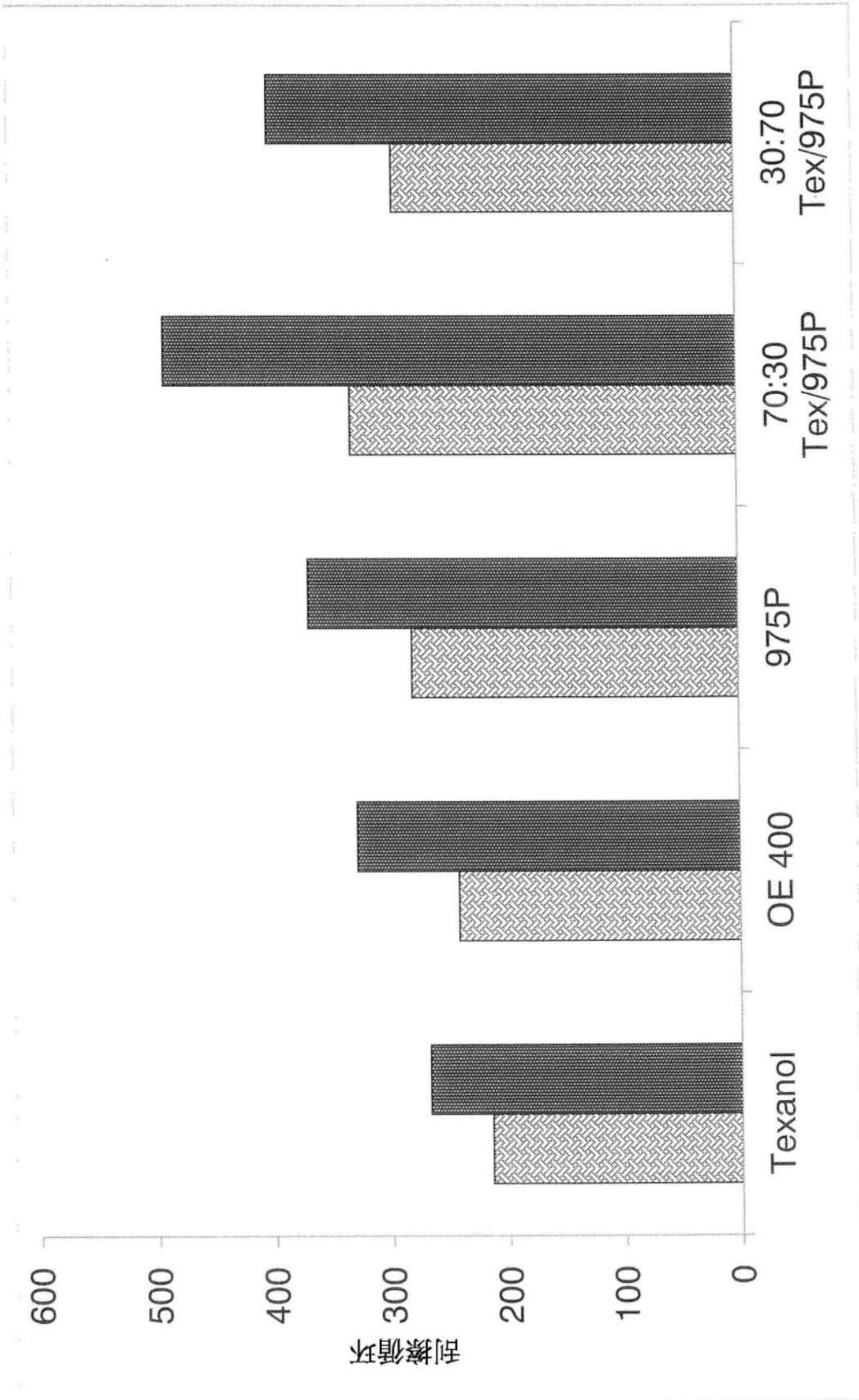


图32

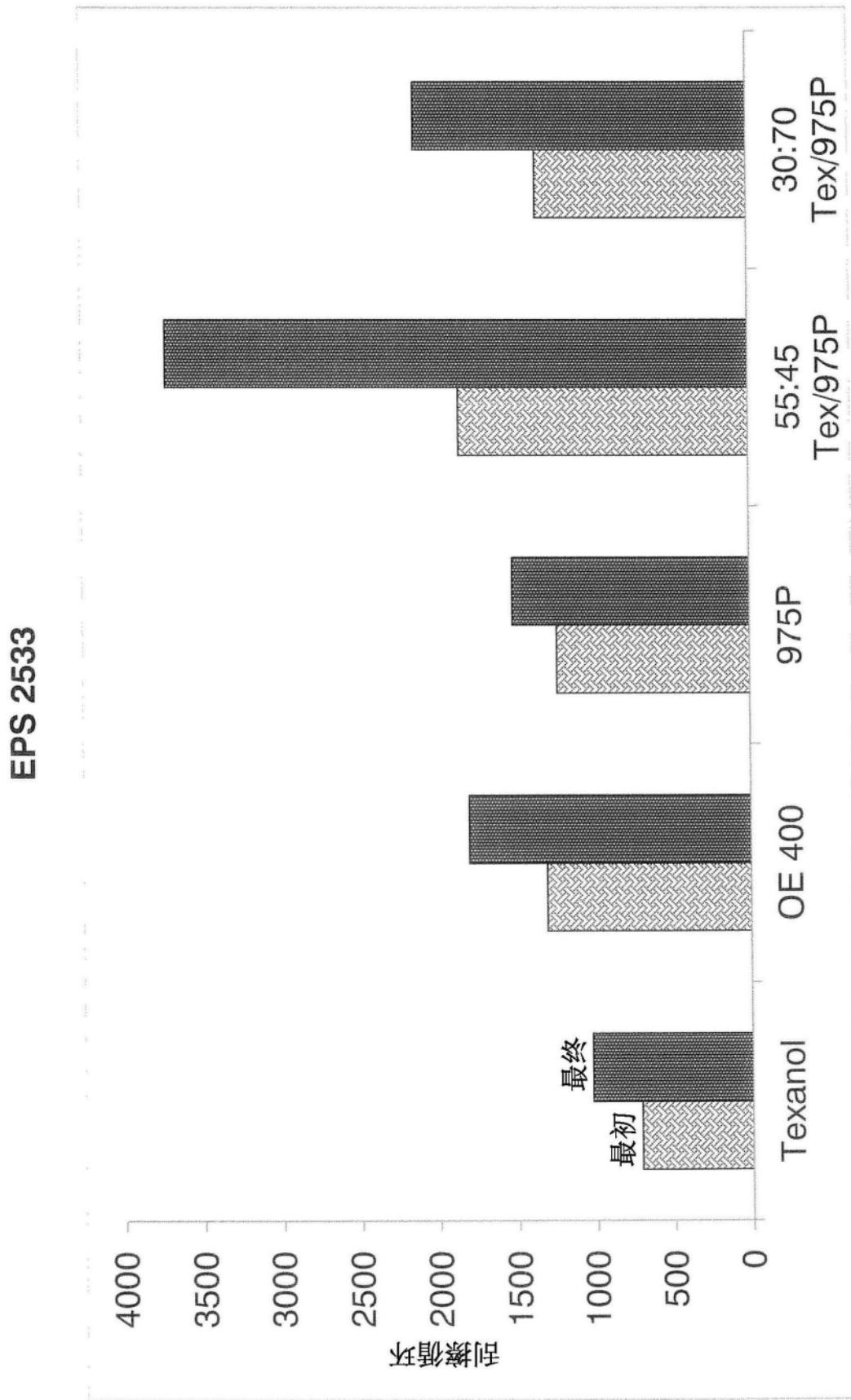
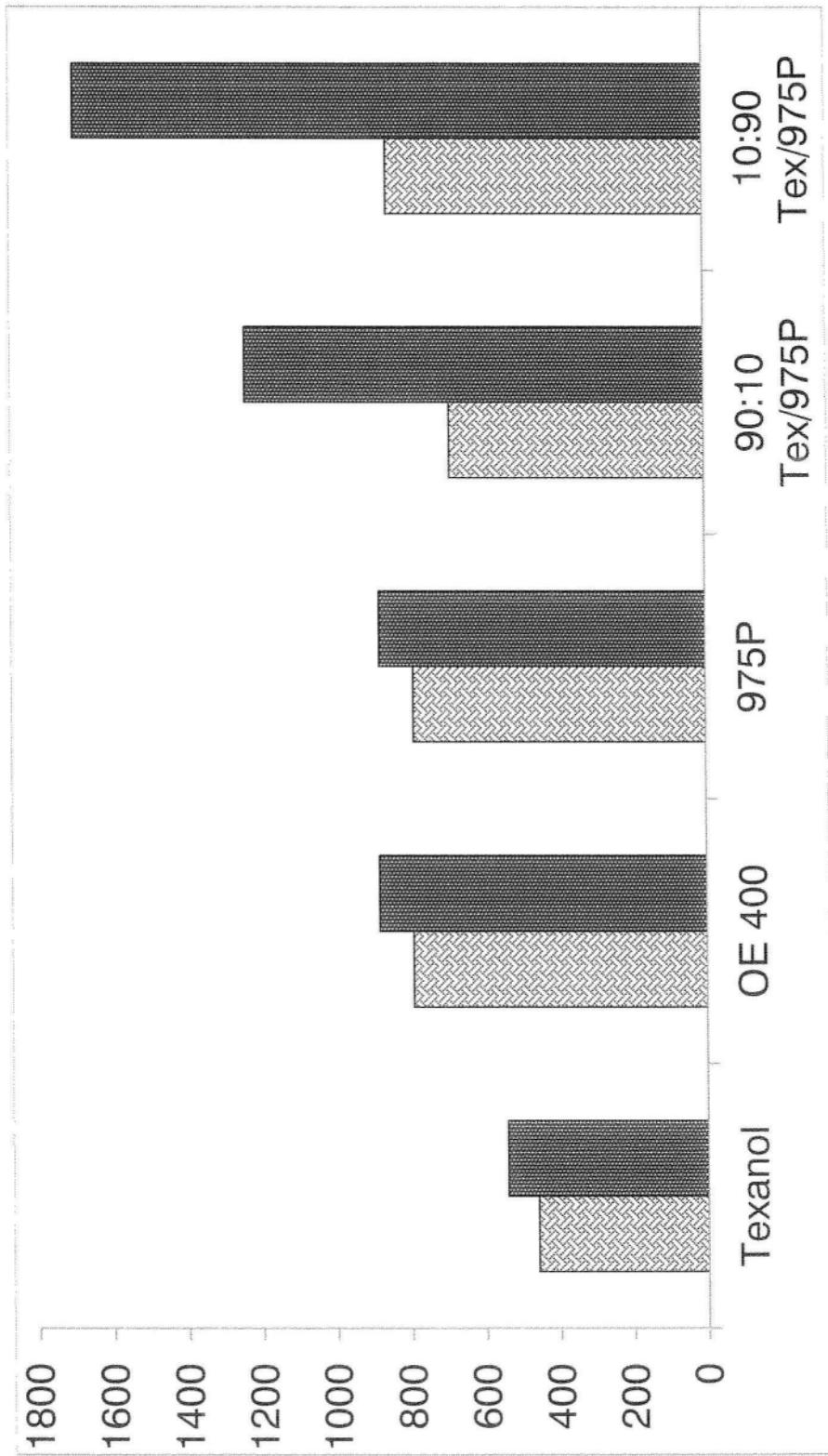


图33

ACRONAL 296D



剥離循環

图34

ENCOR 626

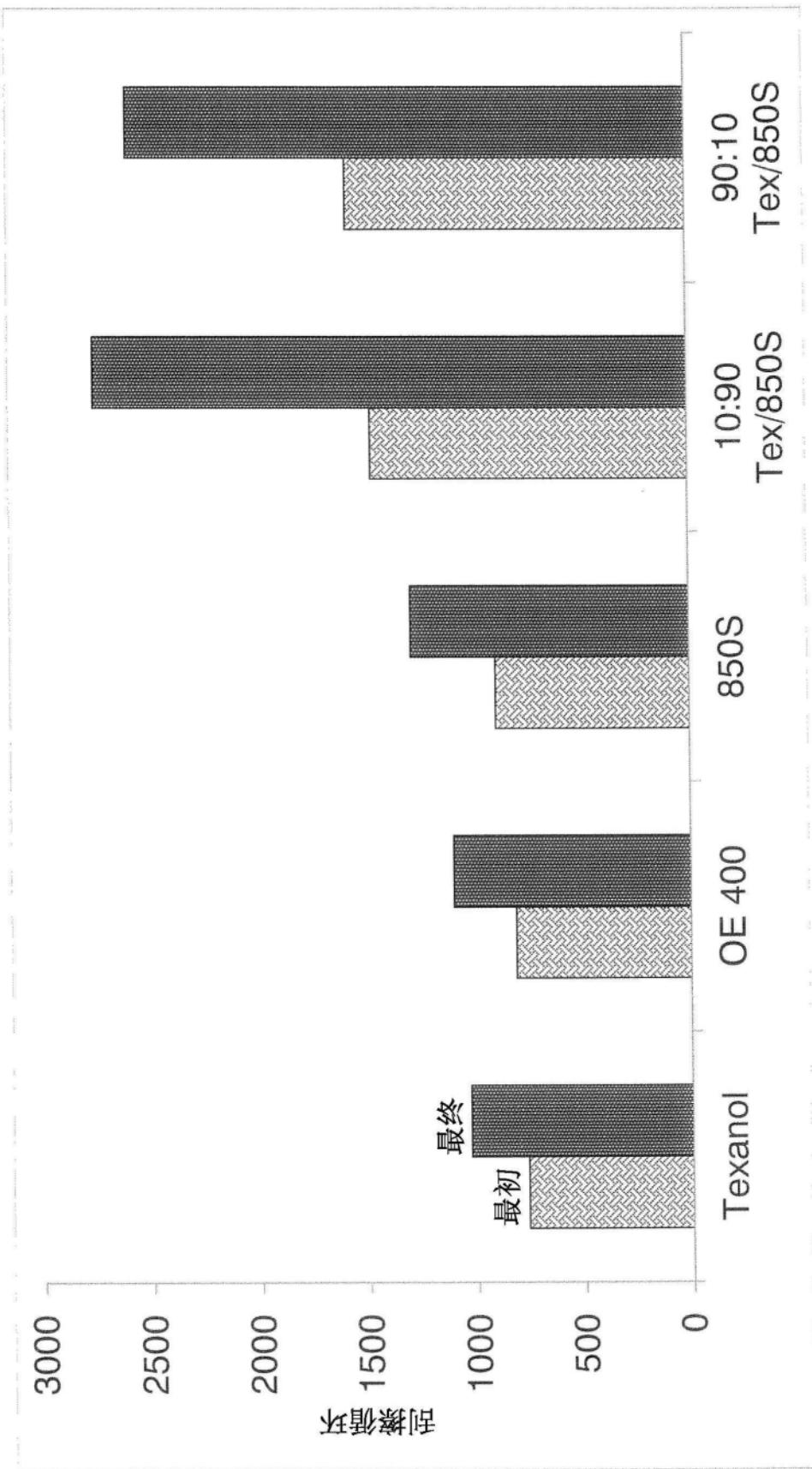


图35

VSR - 1050

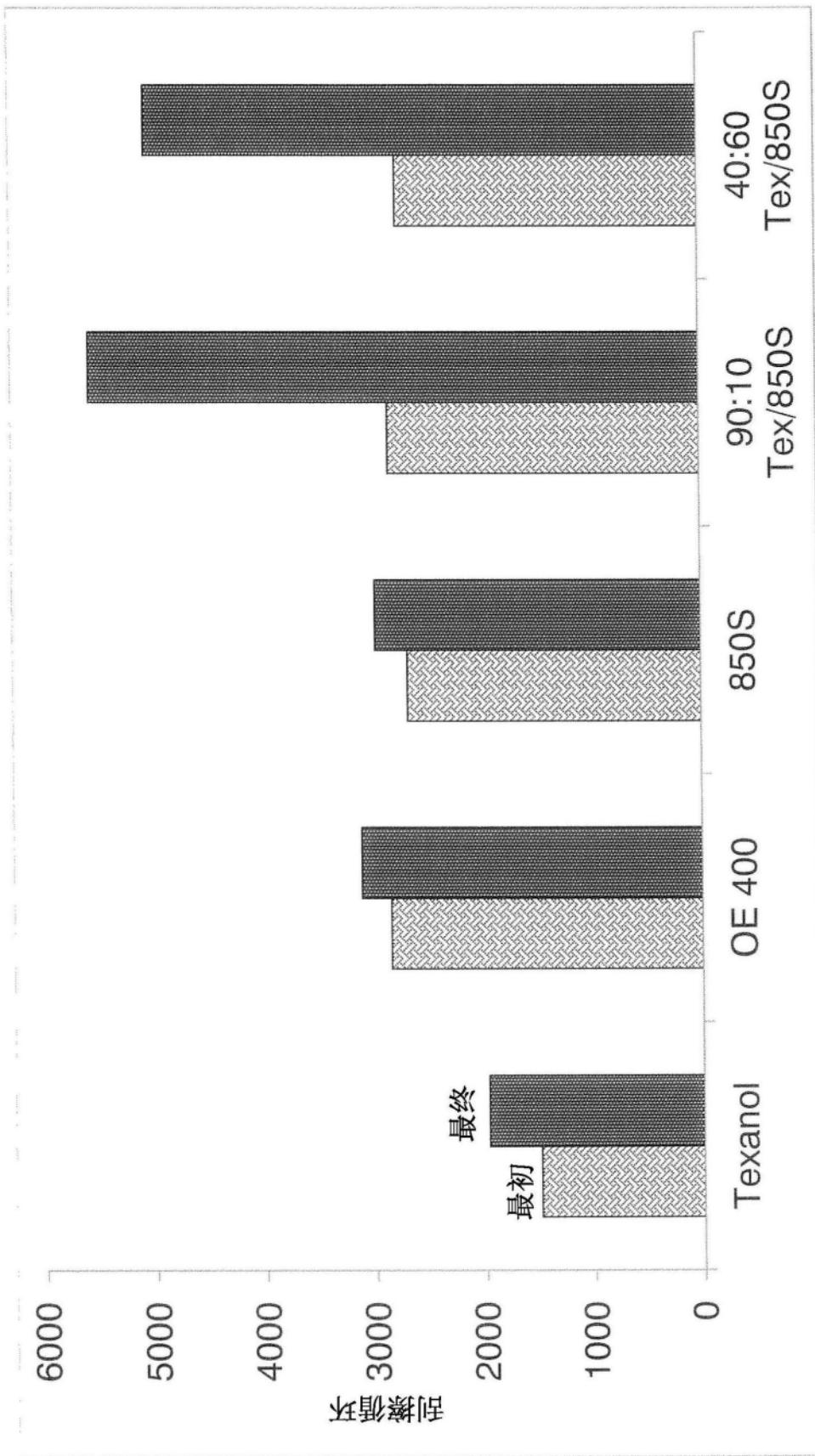


图36

ENCOR 379G

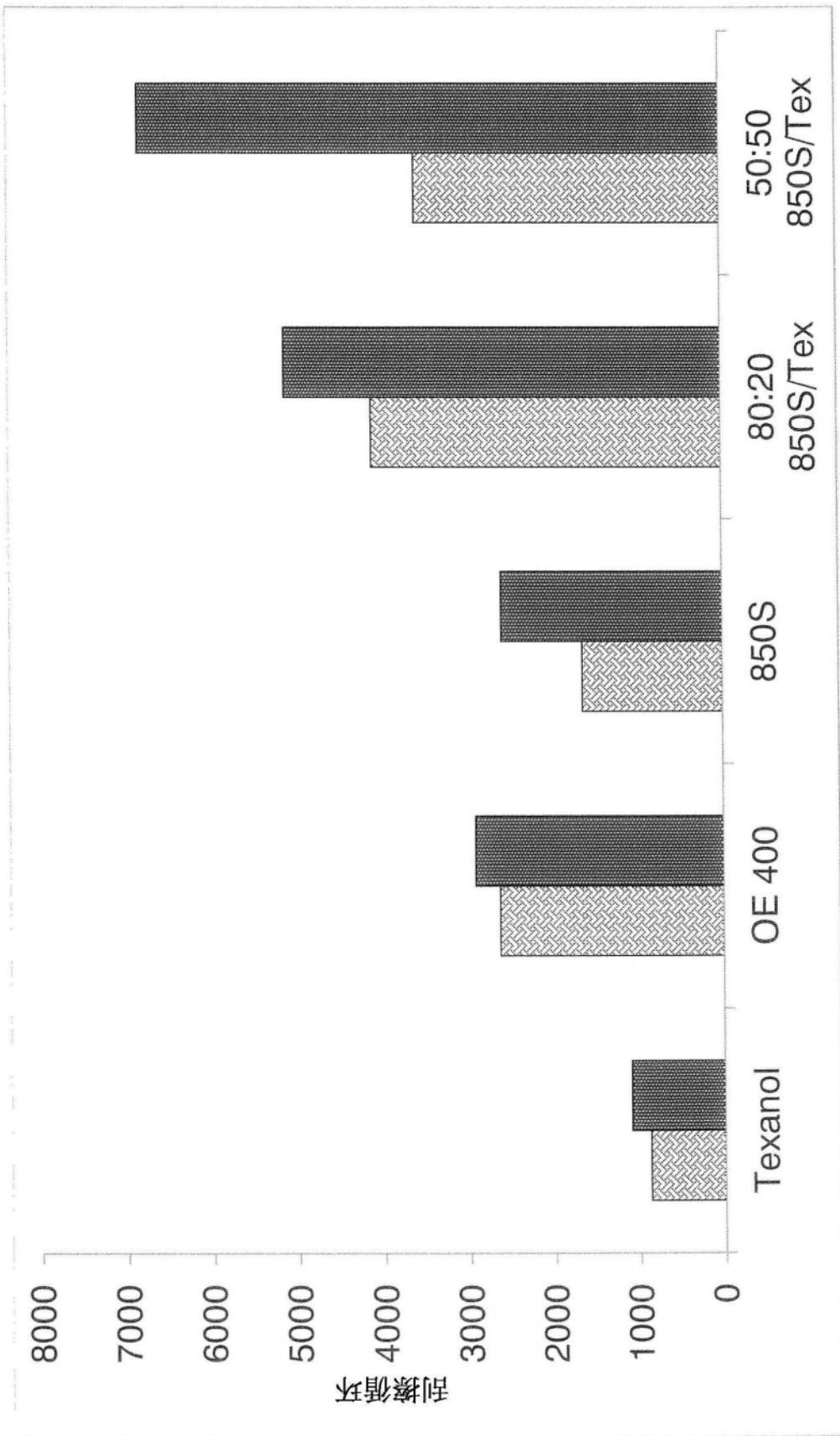


图37

ENCOR 471

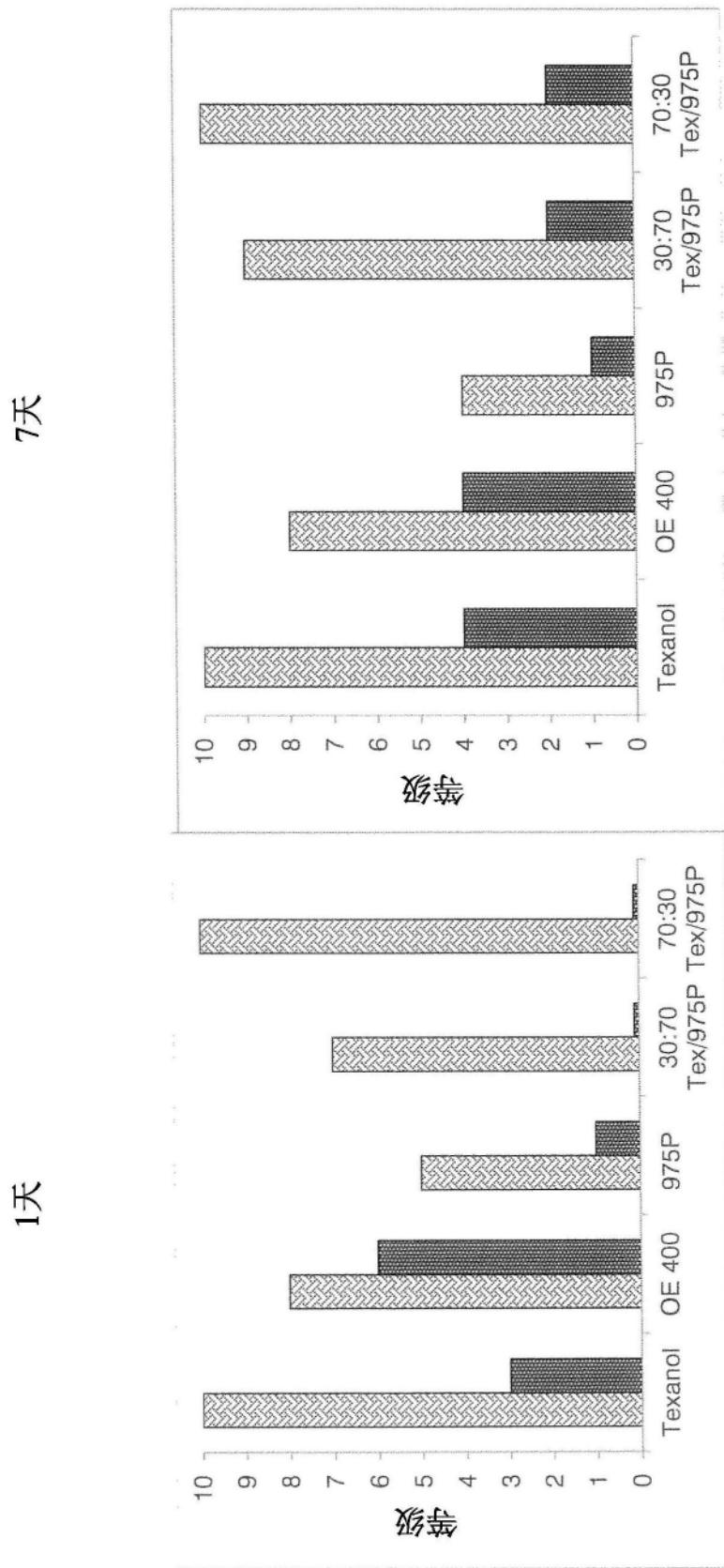


图38

EPS 2533

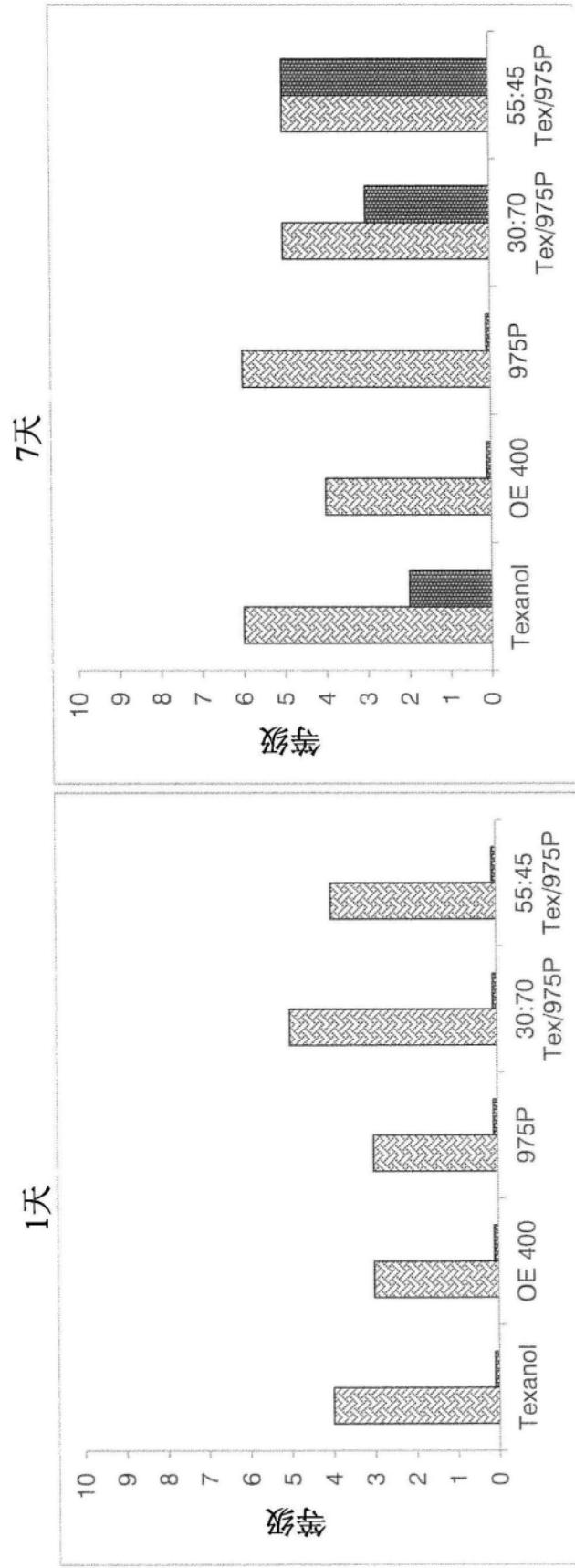


图39

## ACRONAL 296D

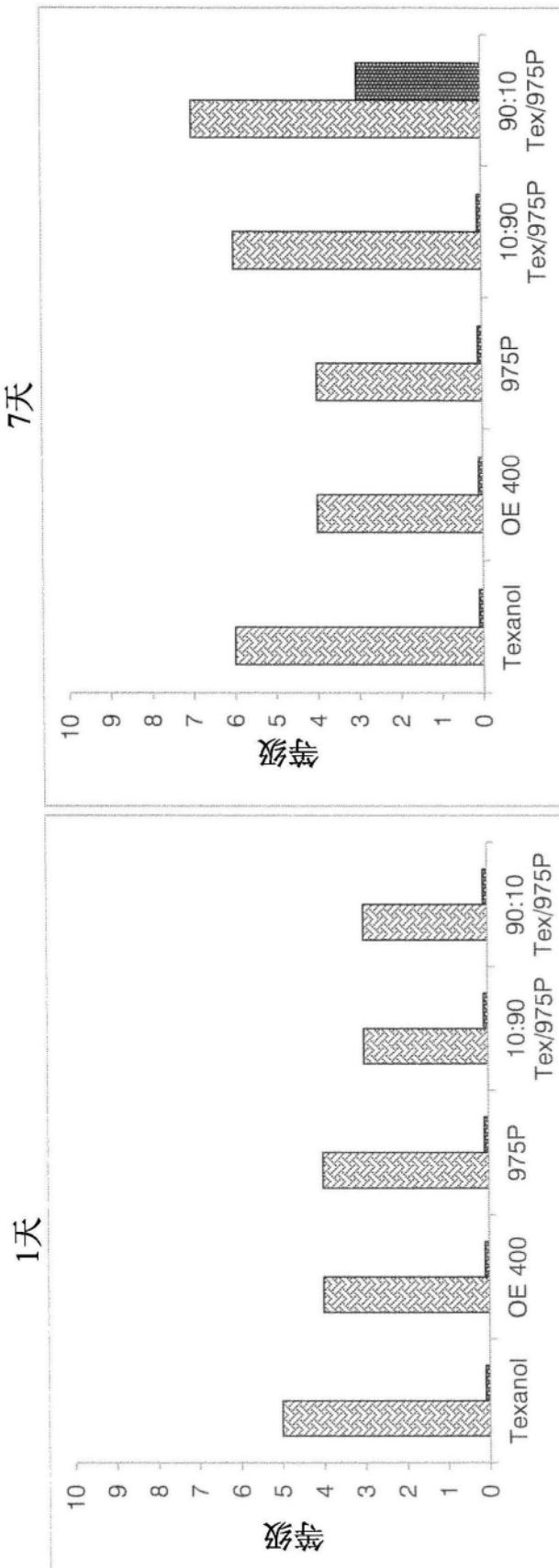


图40

ENCOR 626

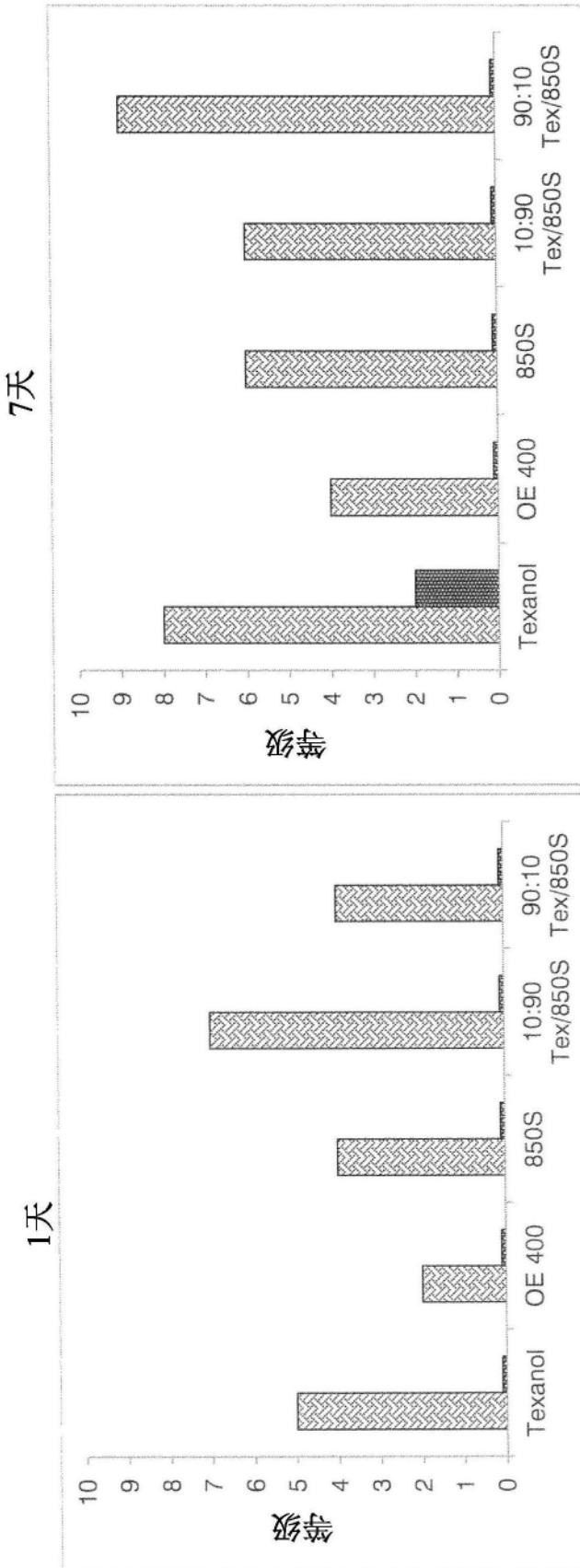


图41

VSR - 1050

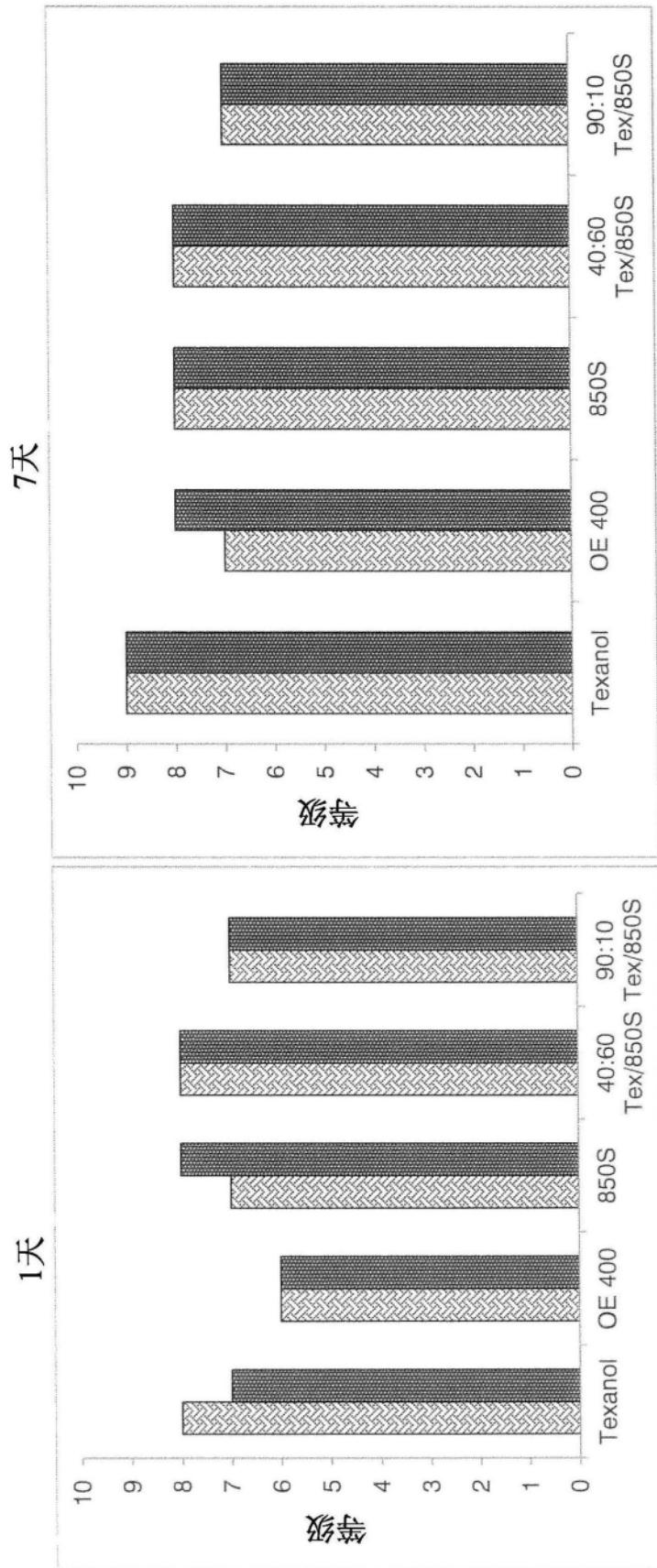


图42

ENCOR 379G

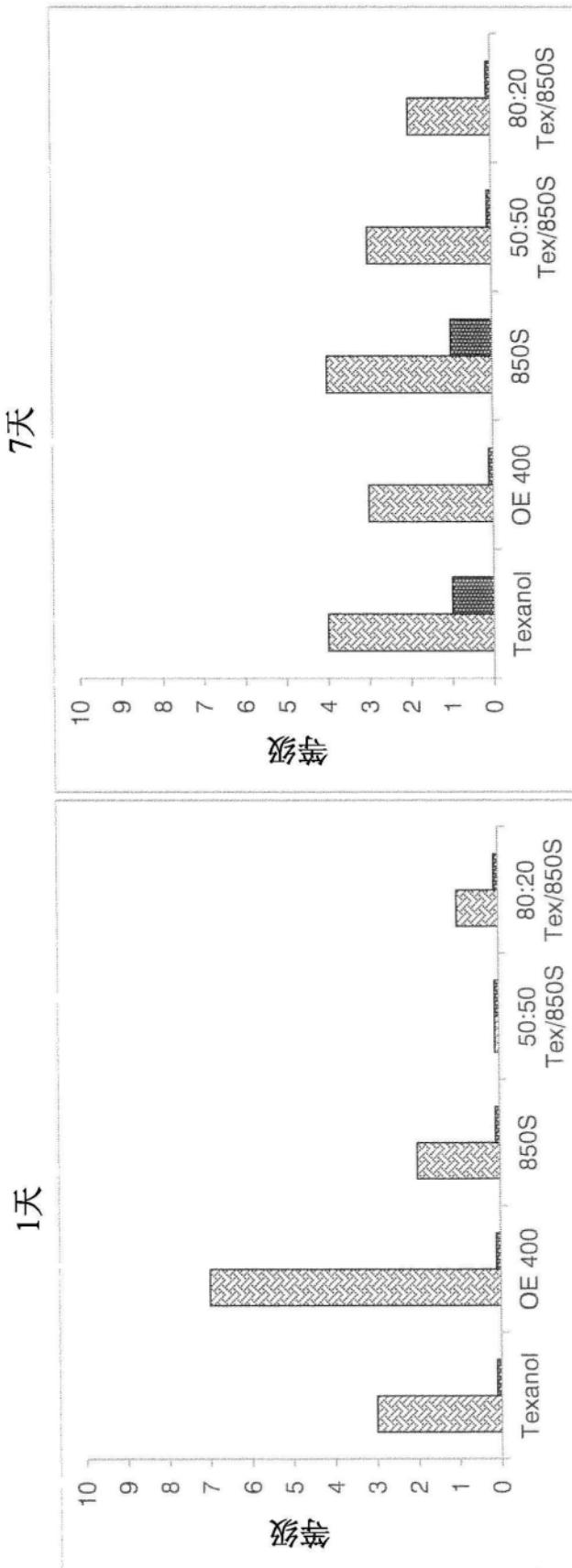


图43

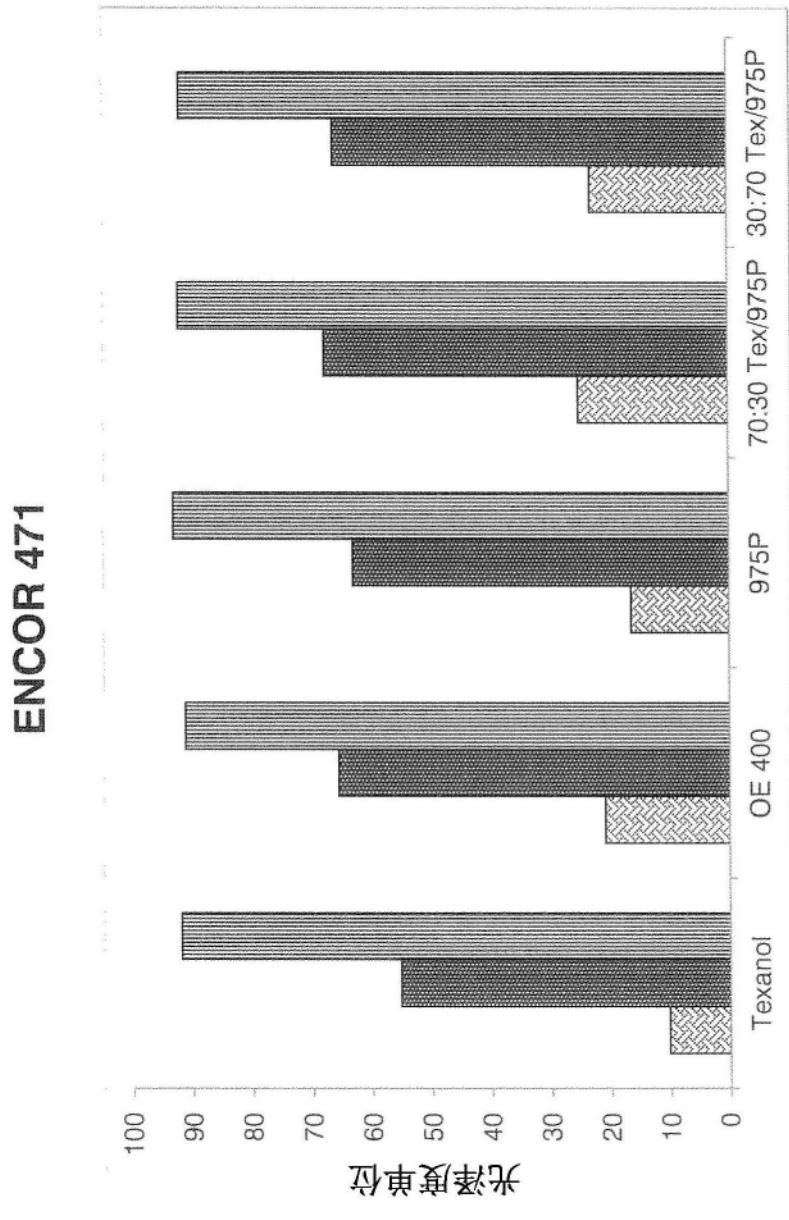


图44

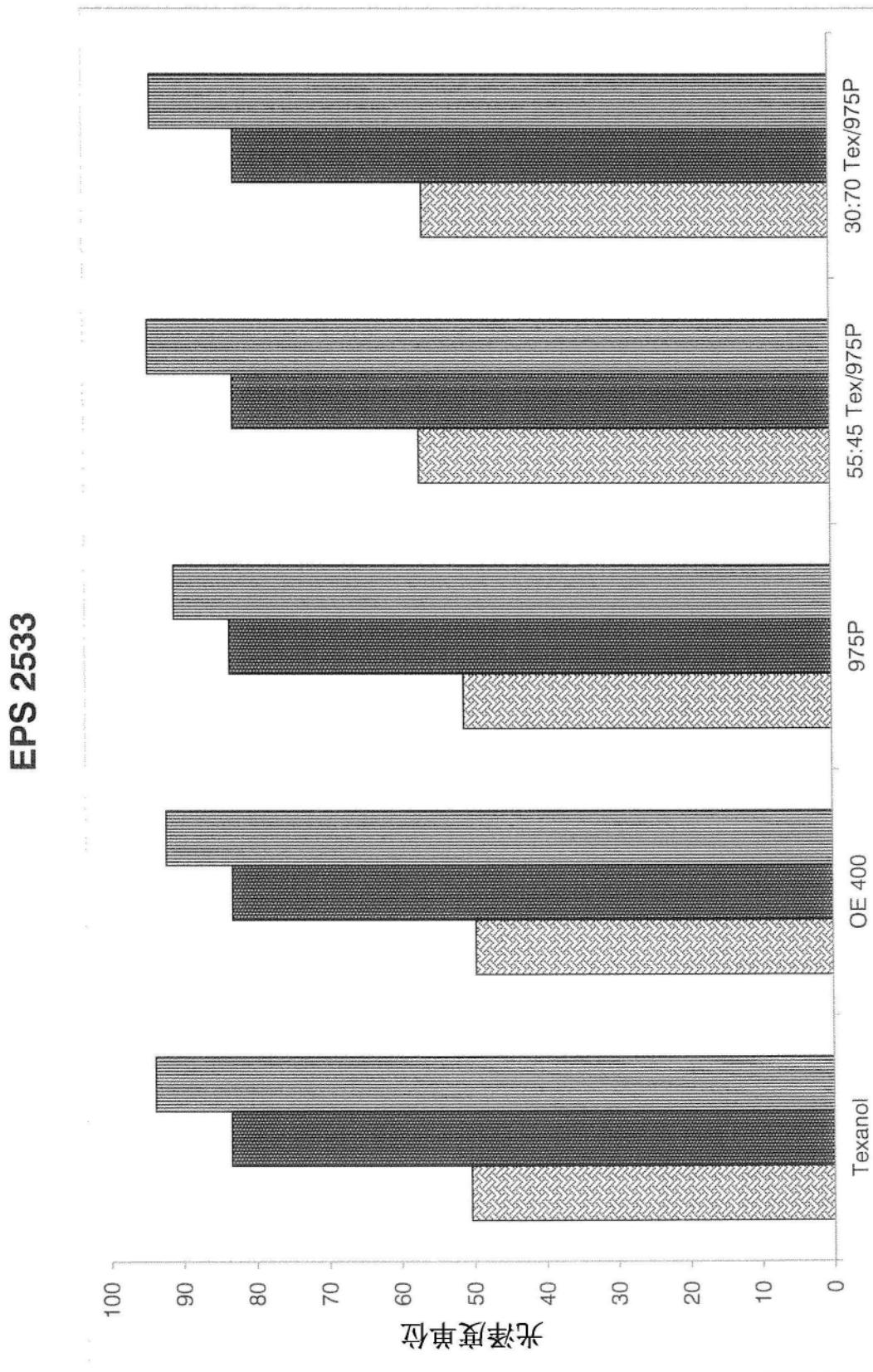


图45

ACRONAL 296D

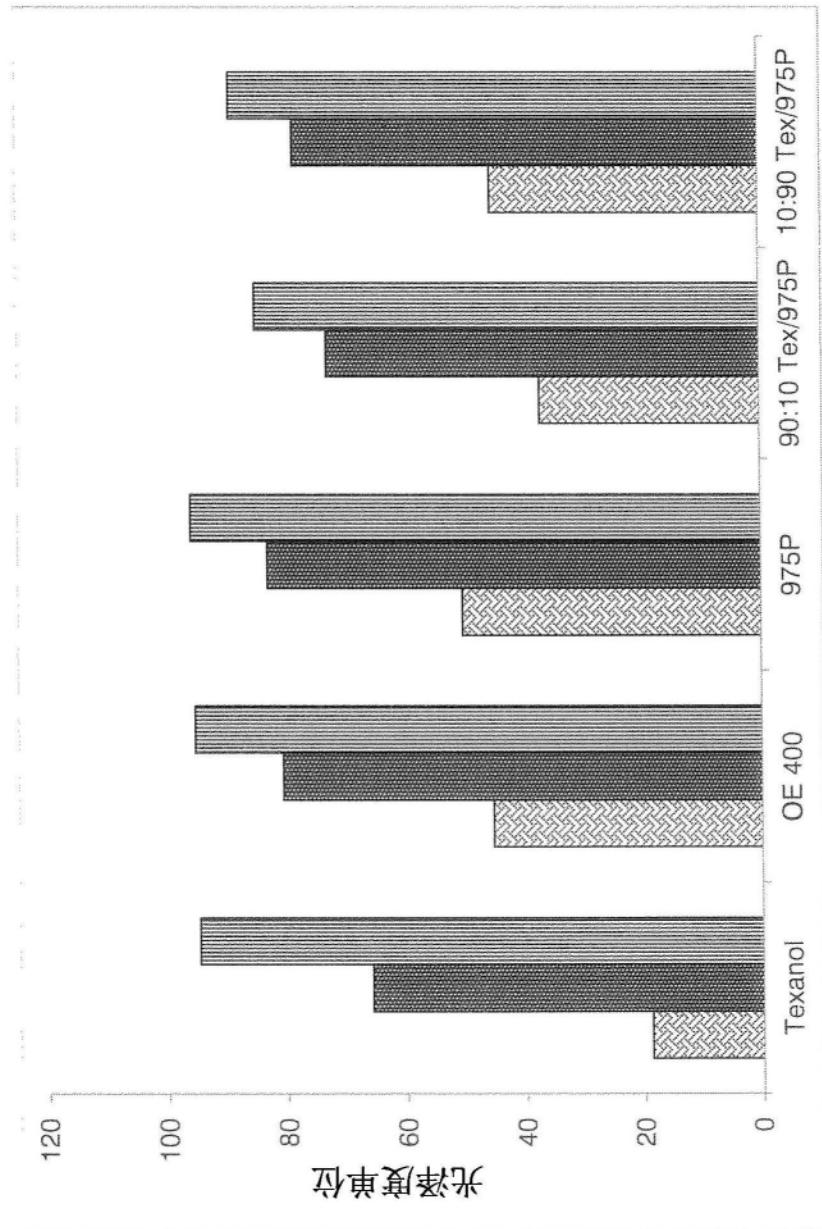


图46

ENCOR 626

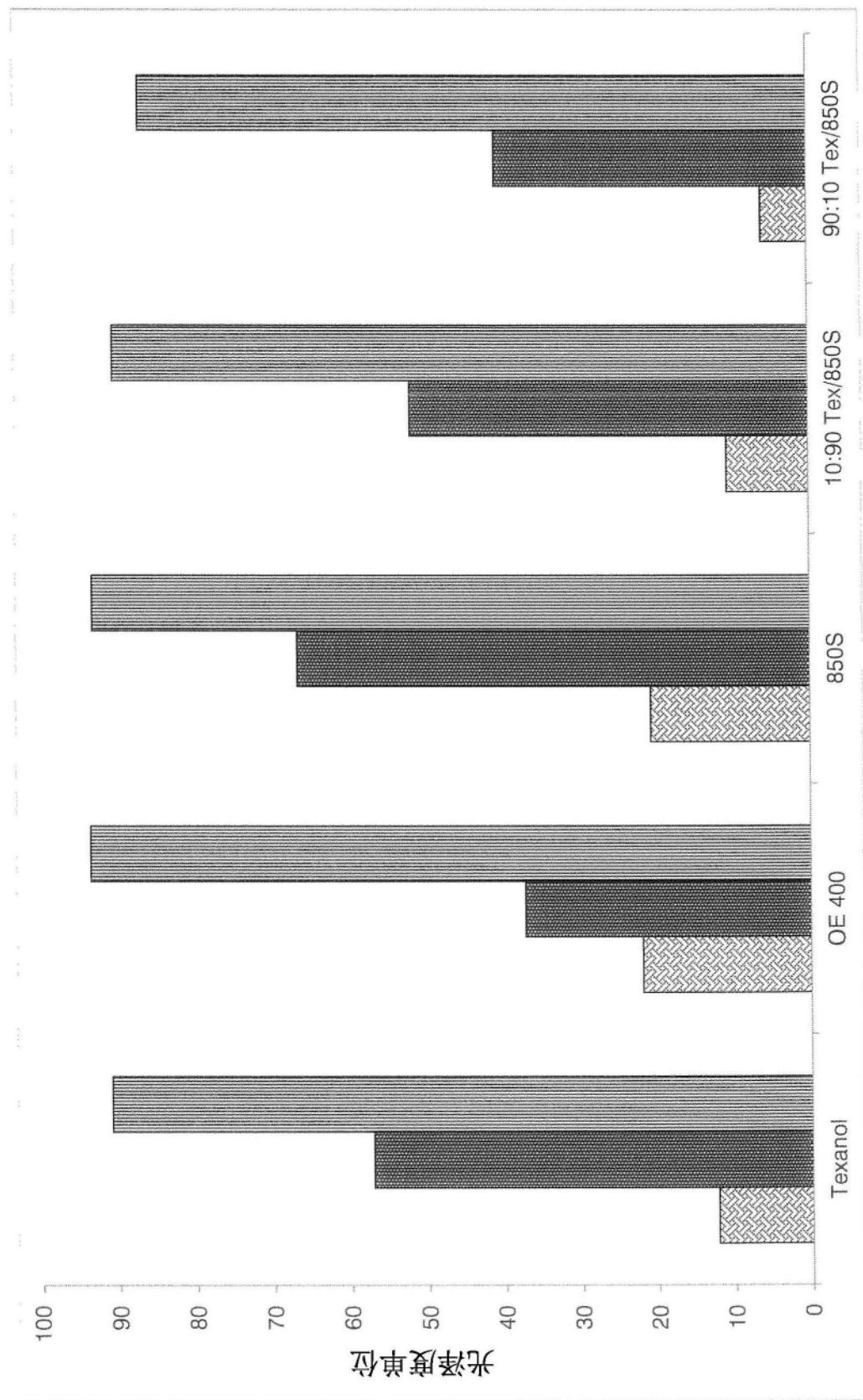


图47

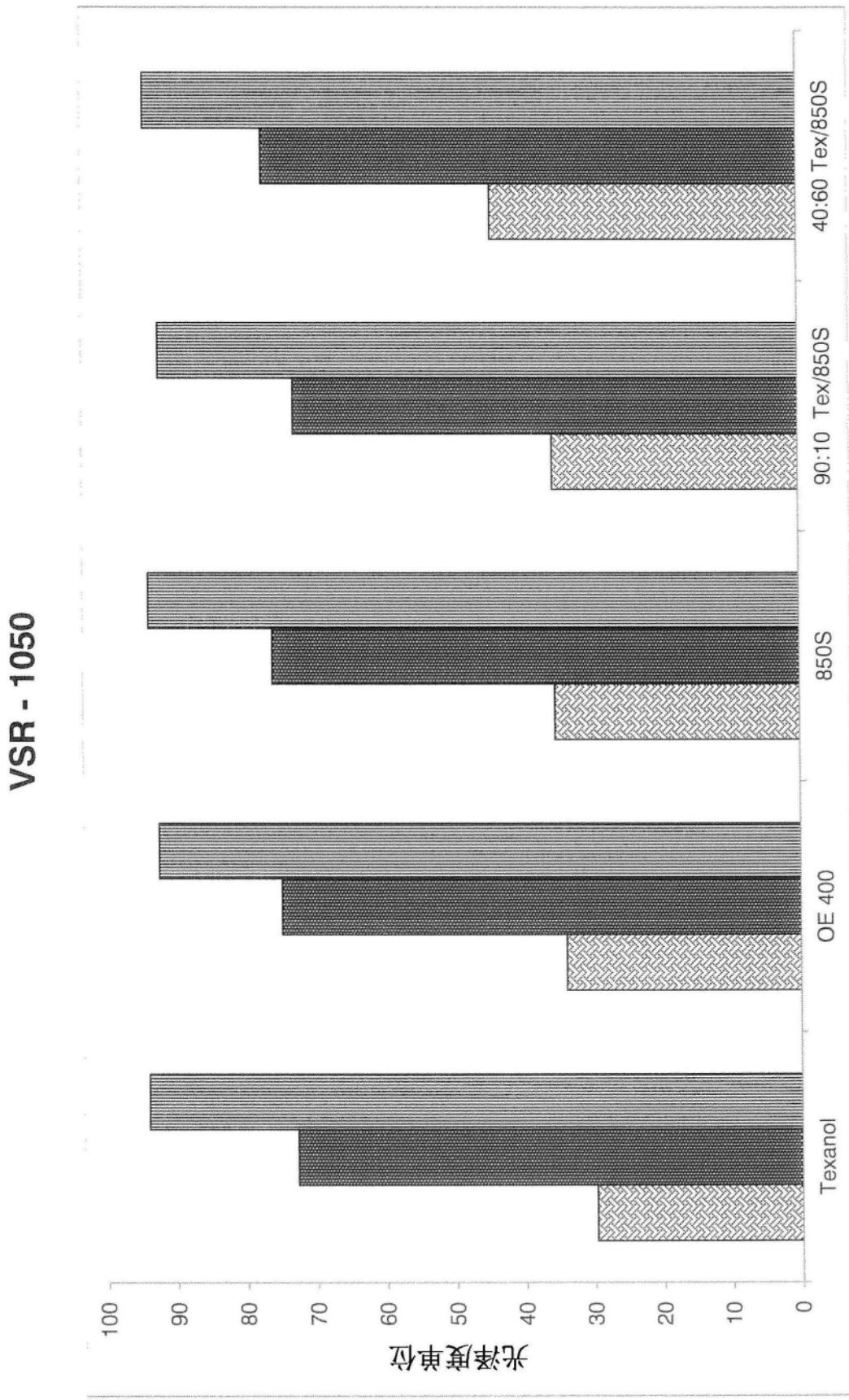


图48

ENCOR 379G

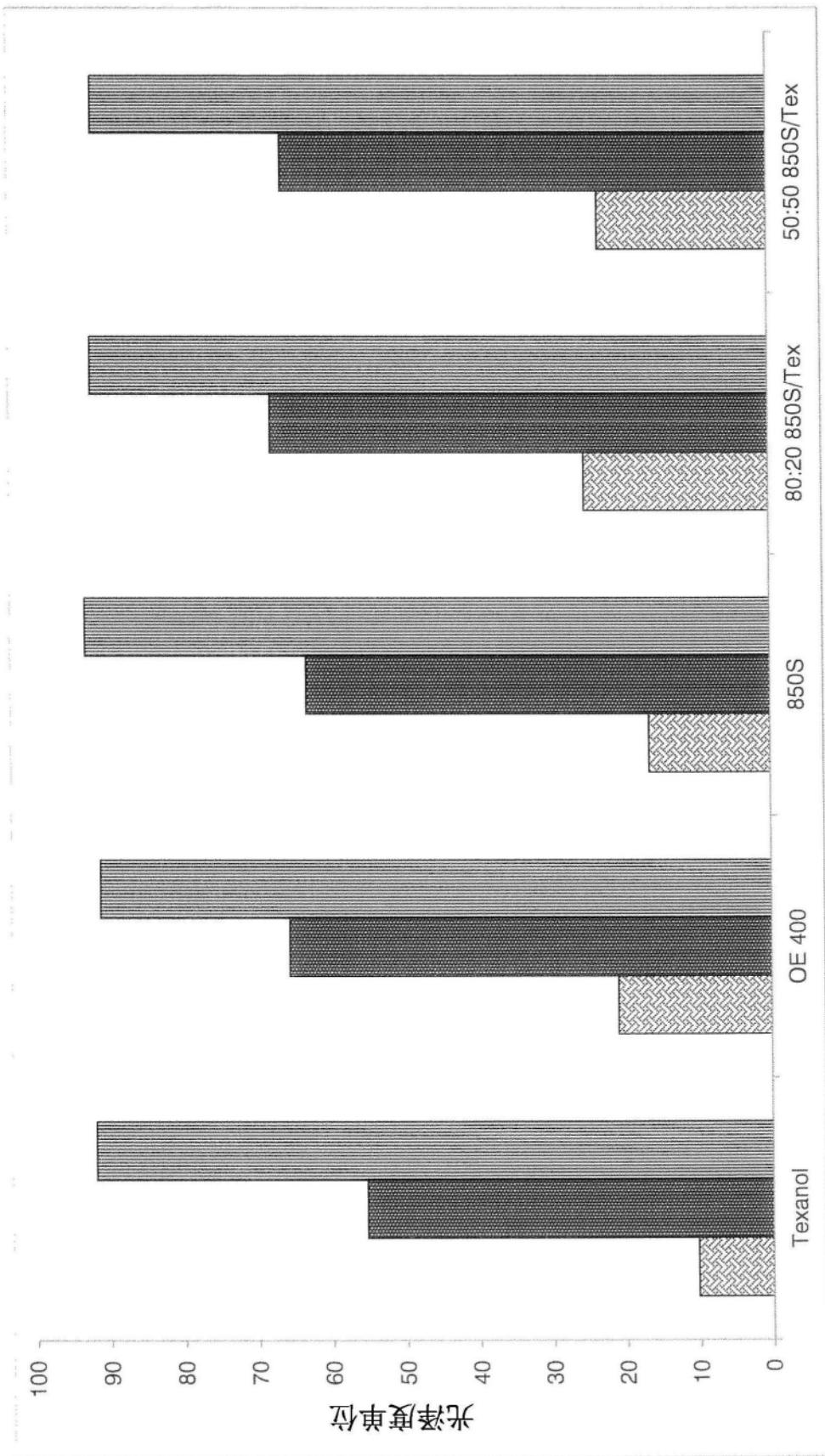


图49

ENCOR 471

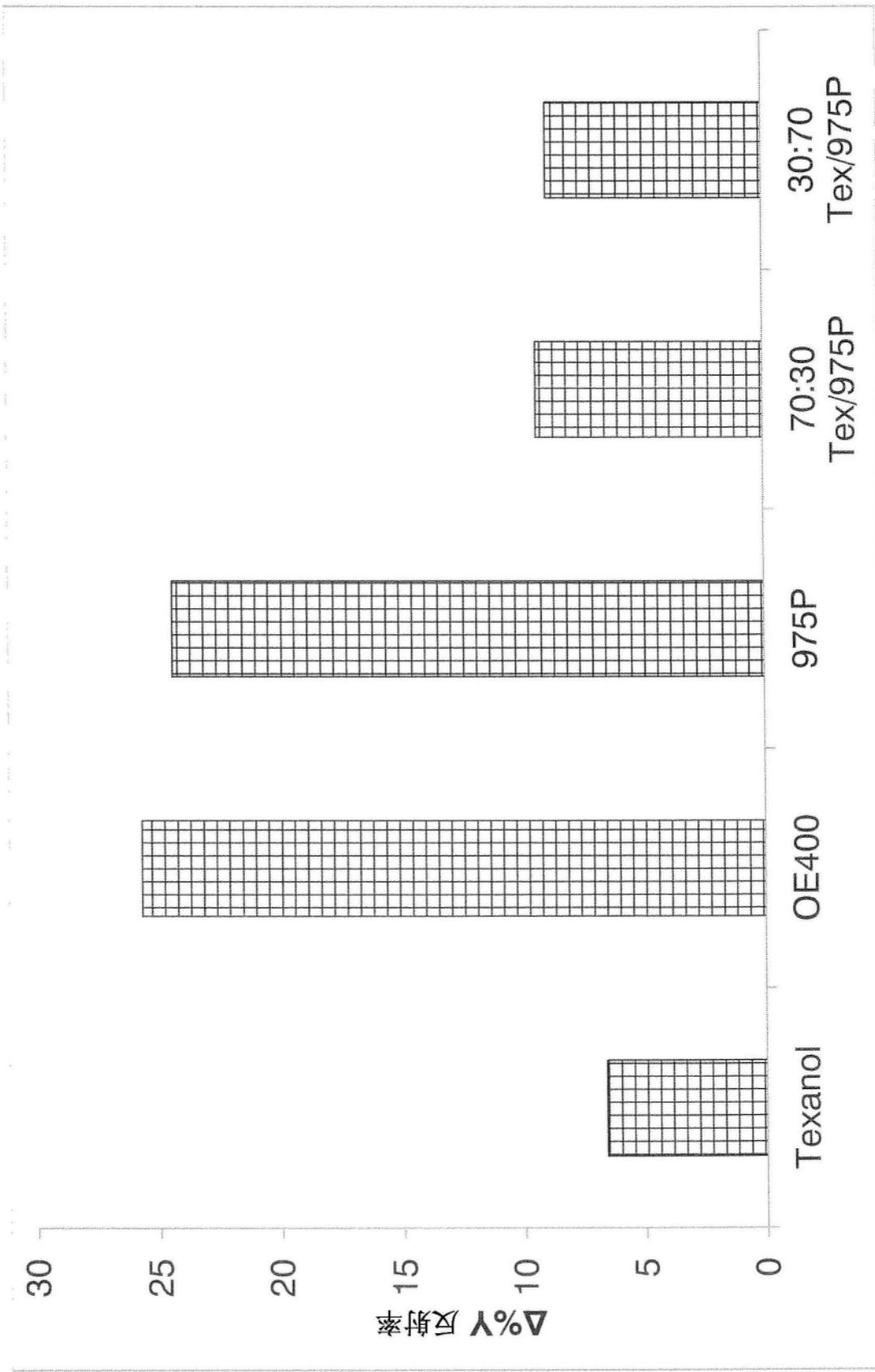


图50

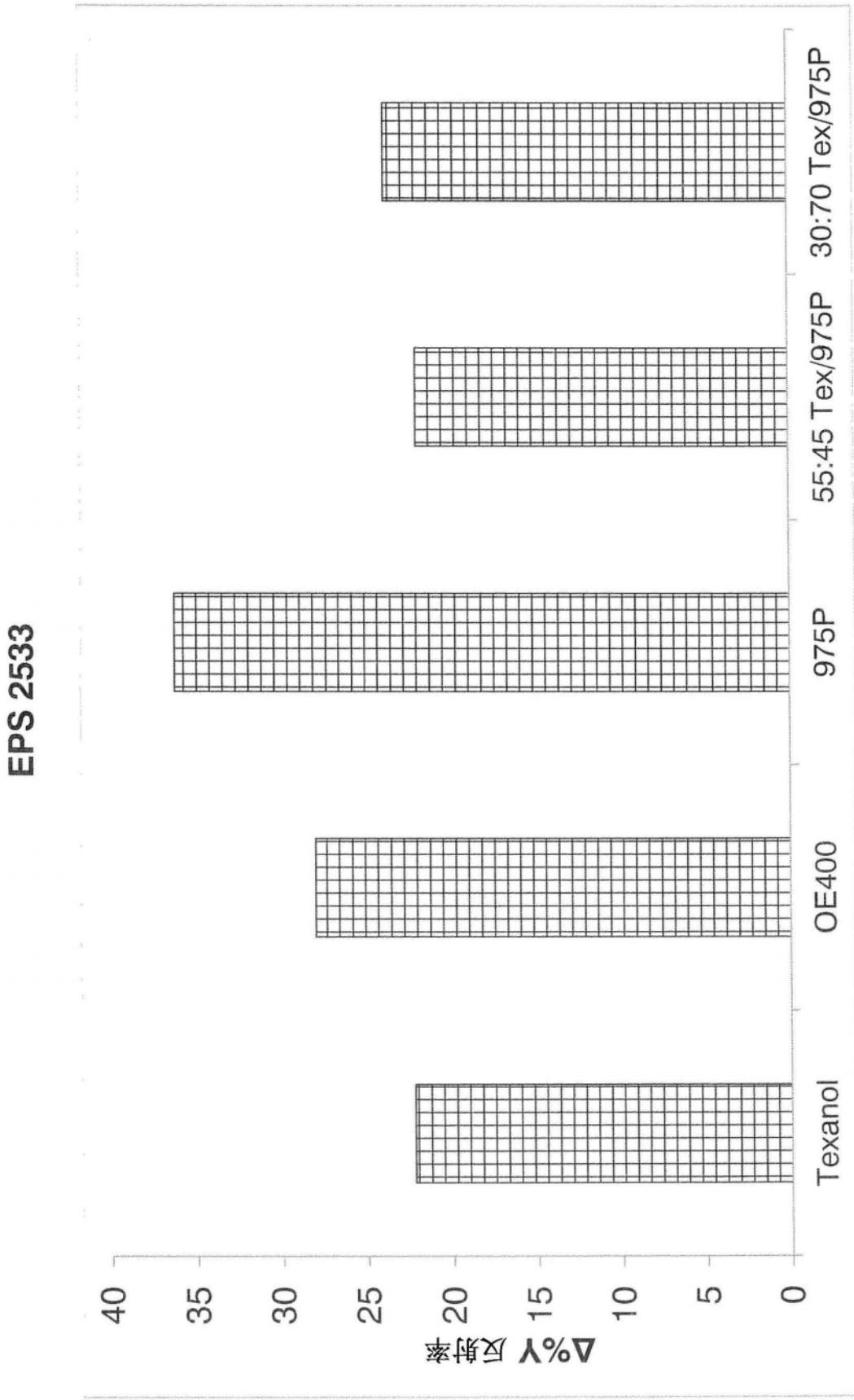


图51

ACRONAL 296D

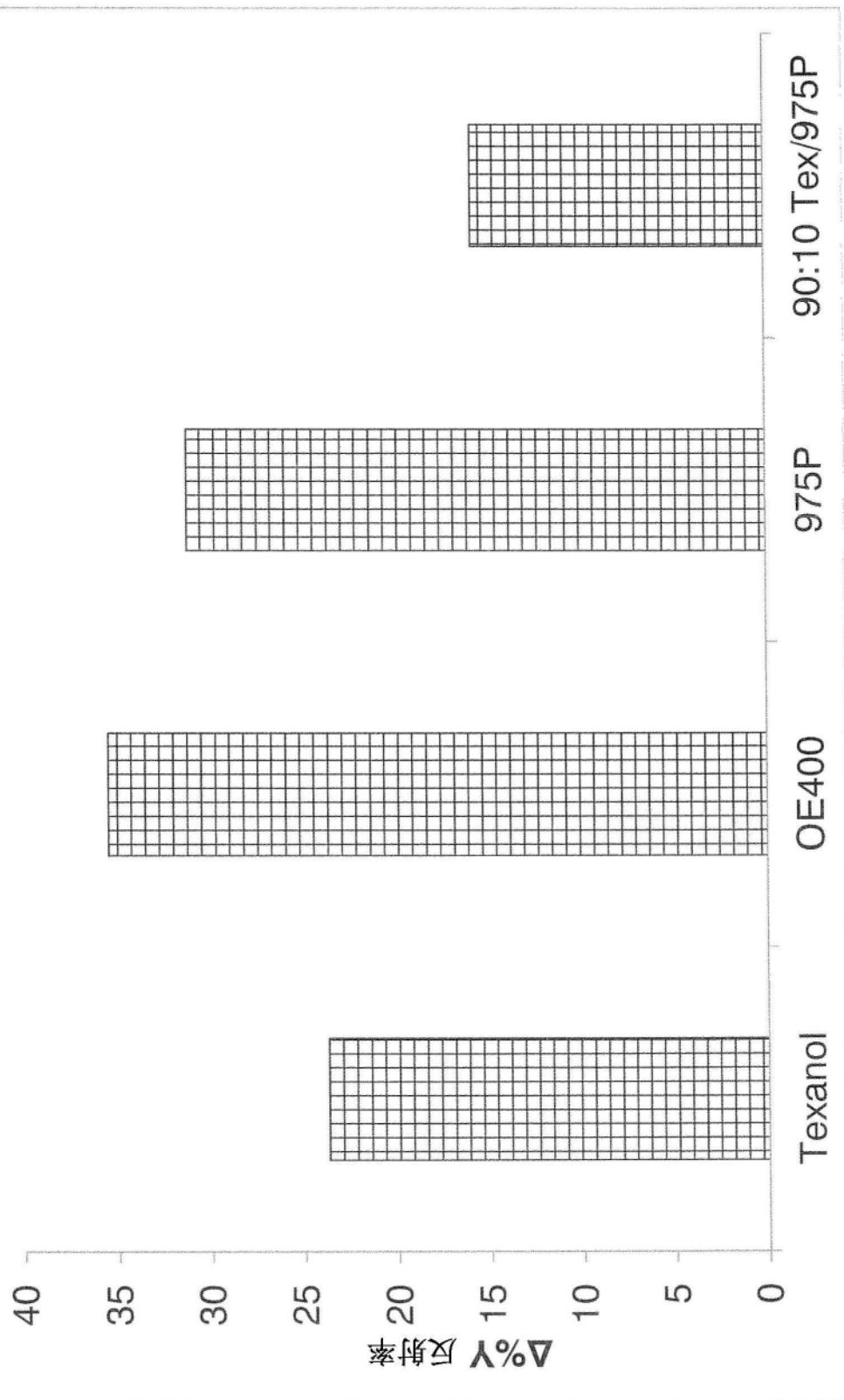


图52

VSR - 1050

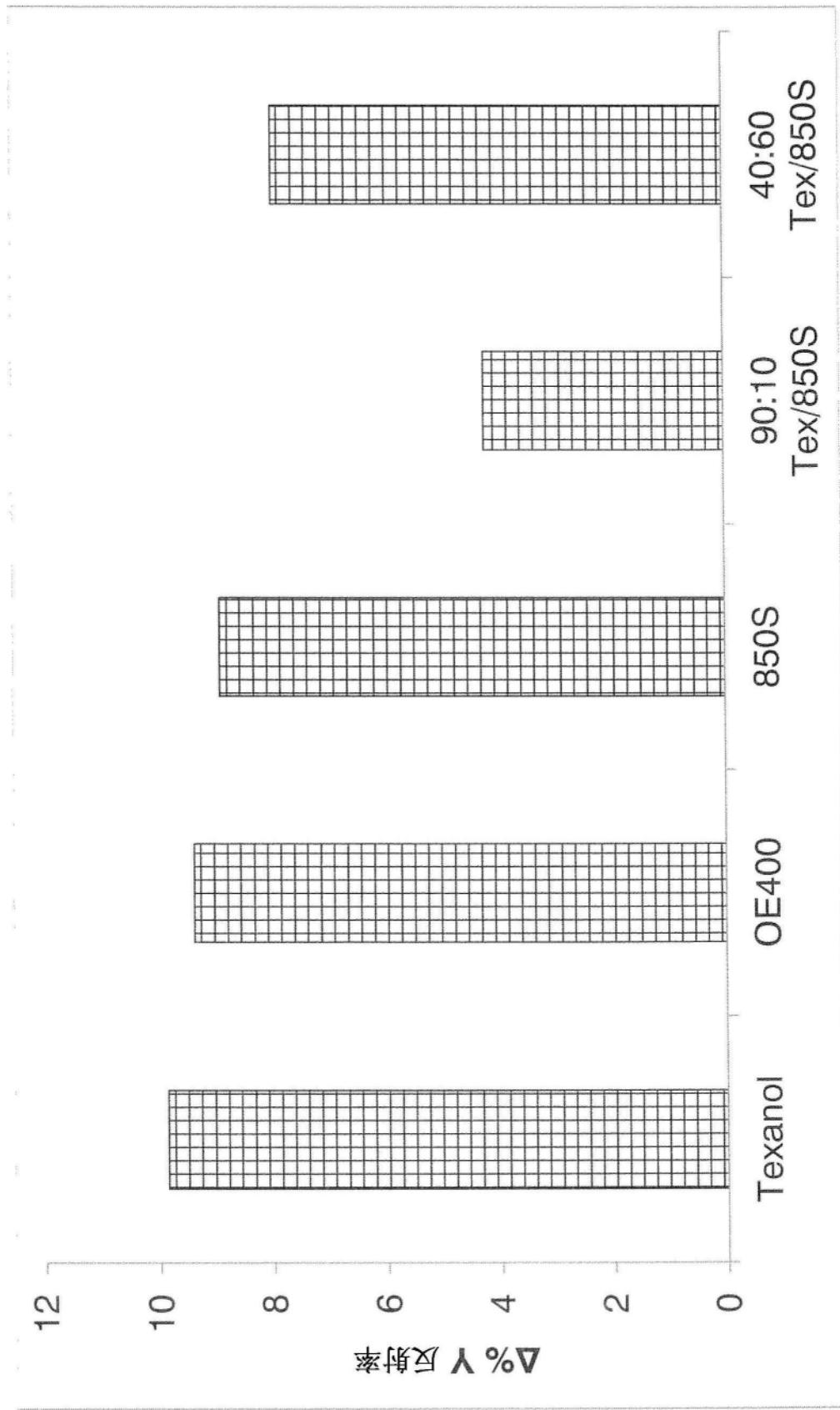


图53

ENCOR 626

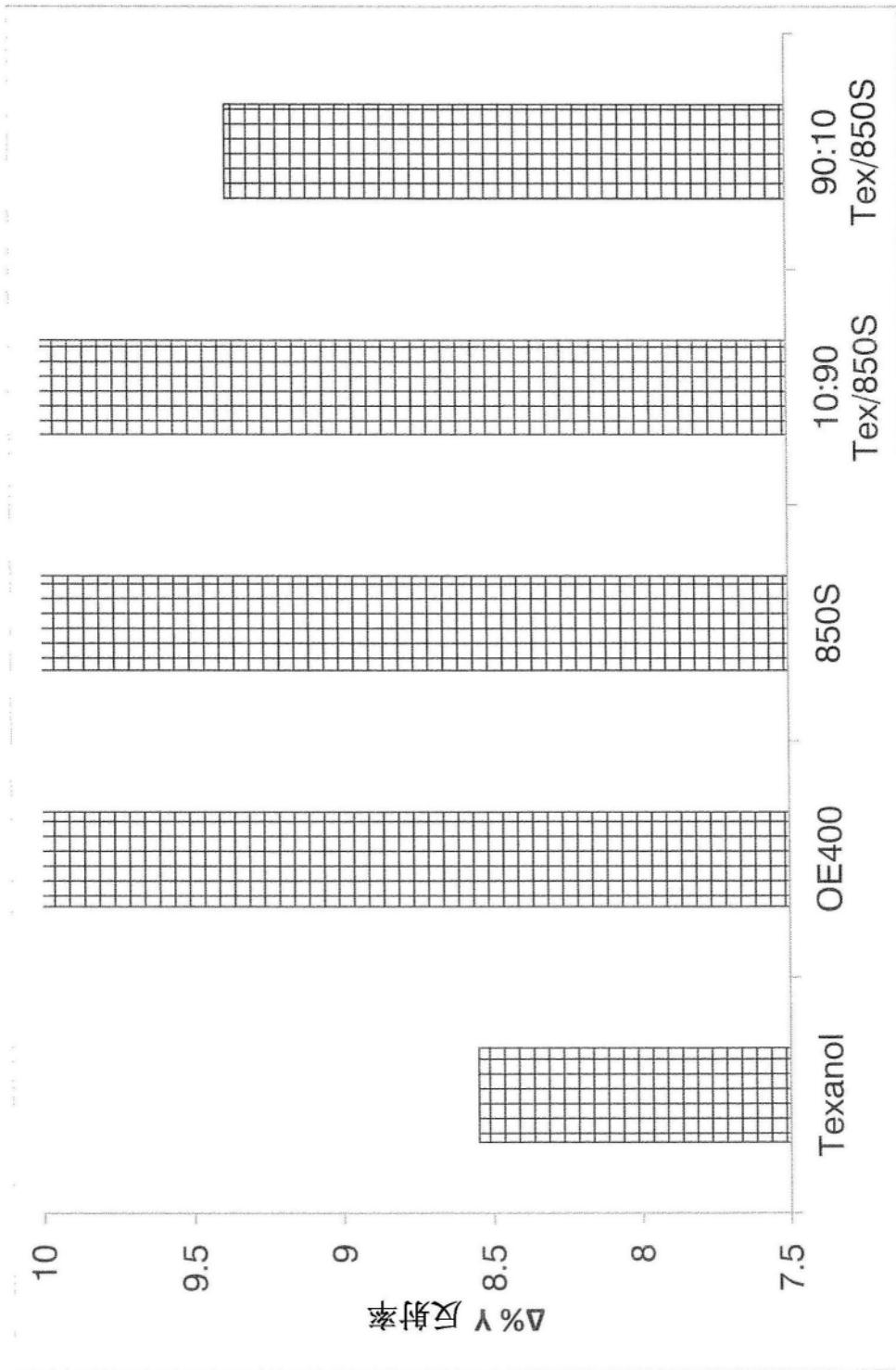


图54

ENCOR 379G

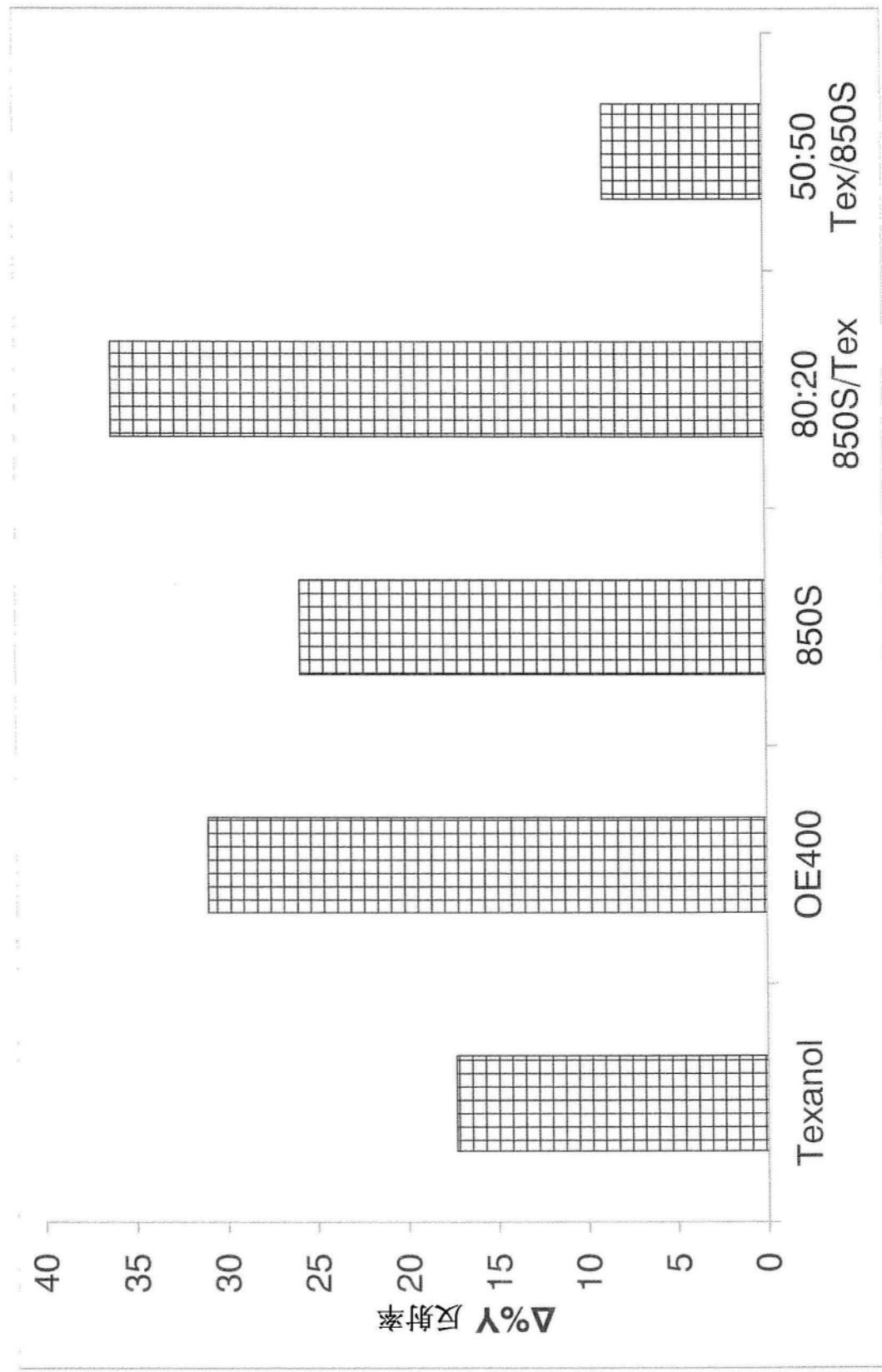


图55

ENCOR 471

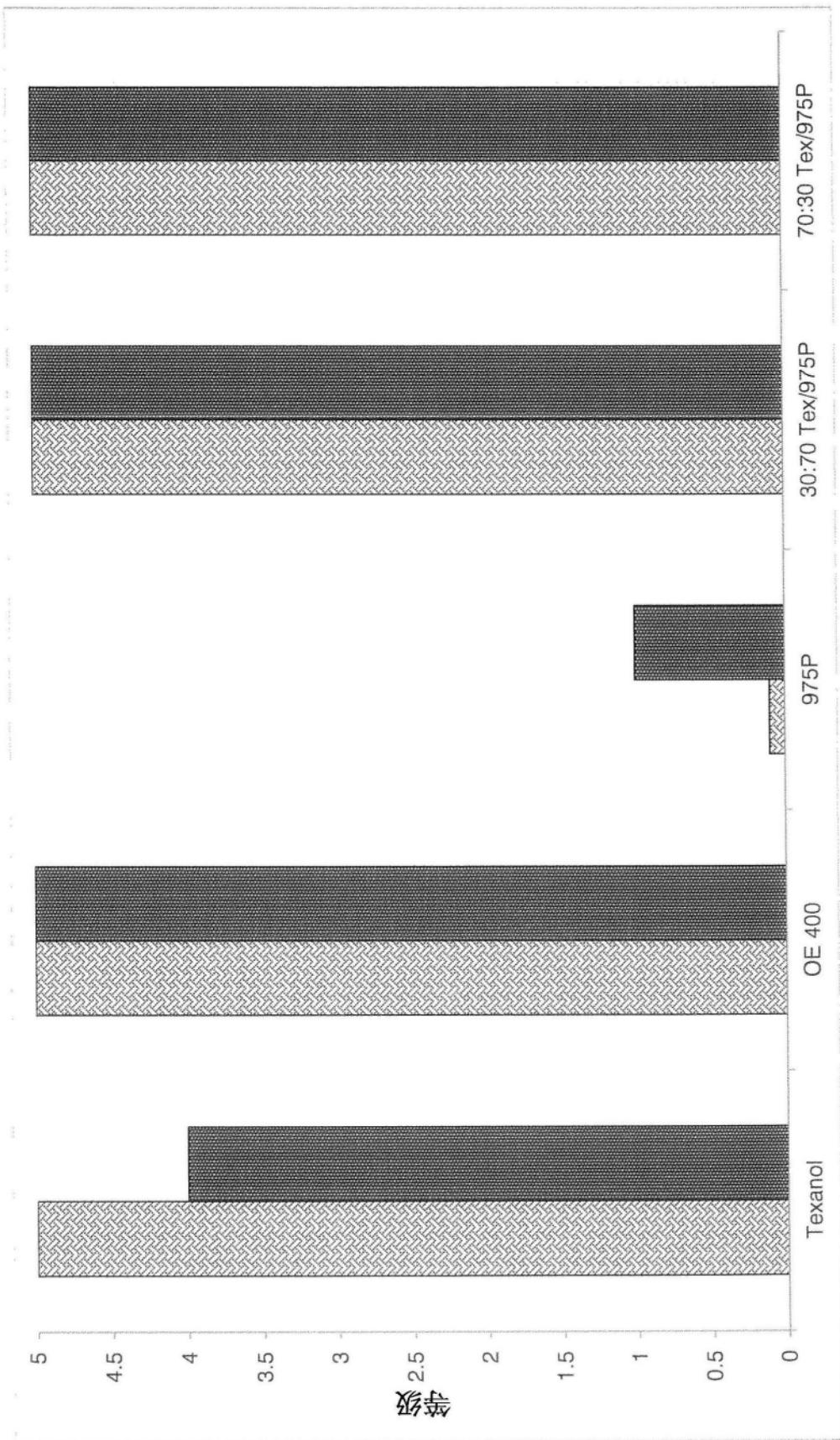


图56

EPS 2533

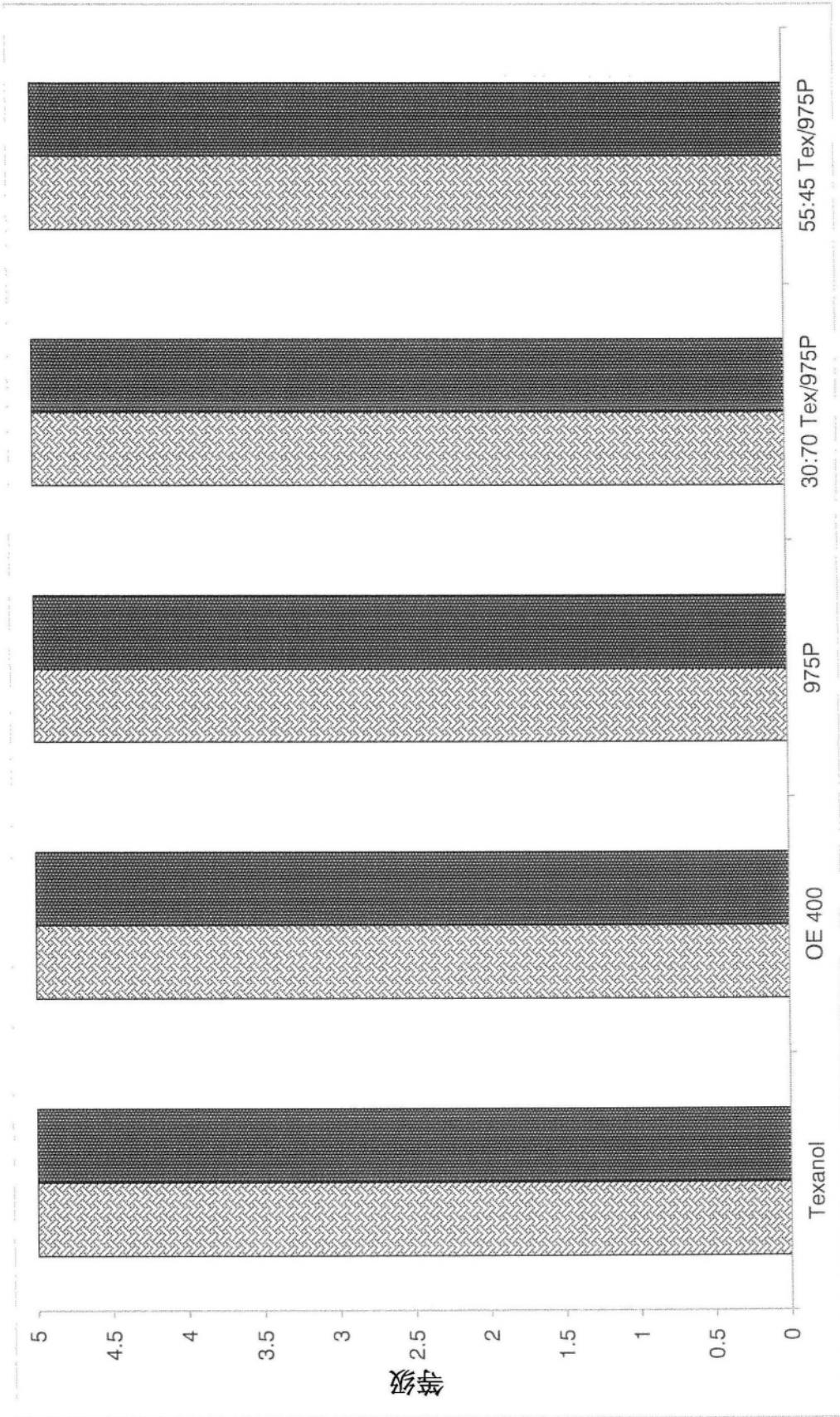


图57

ACRONAL 296D

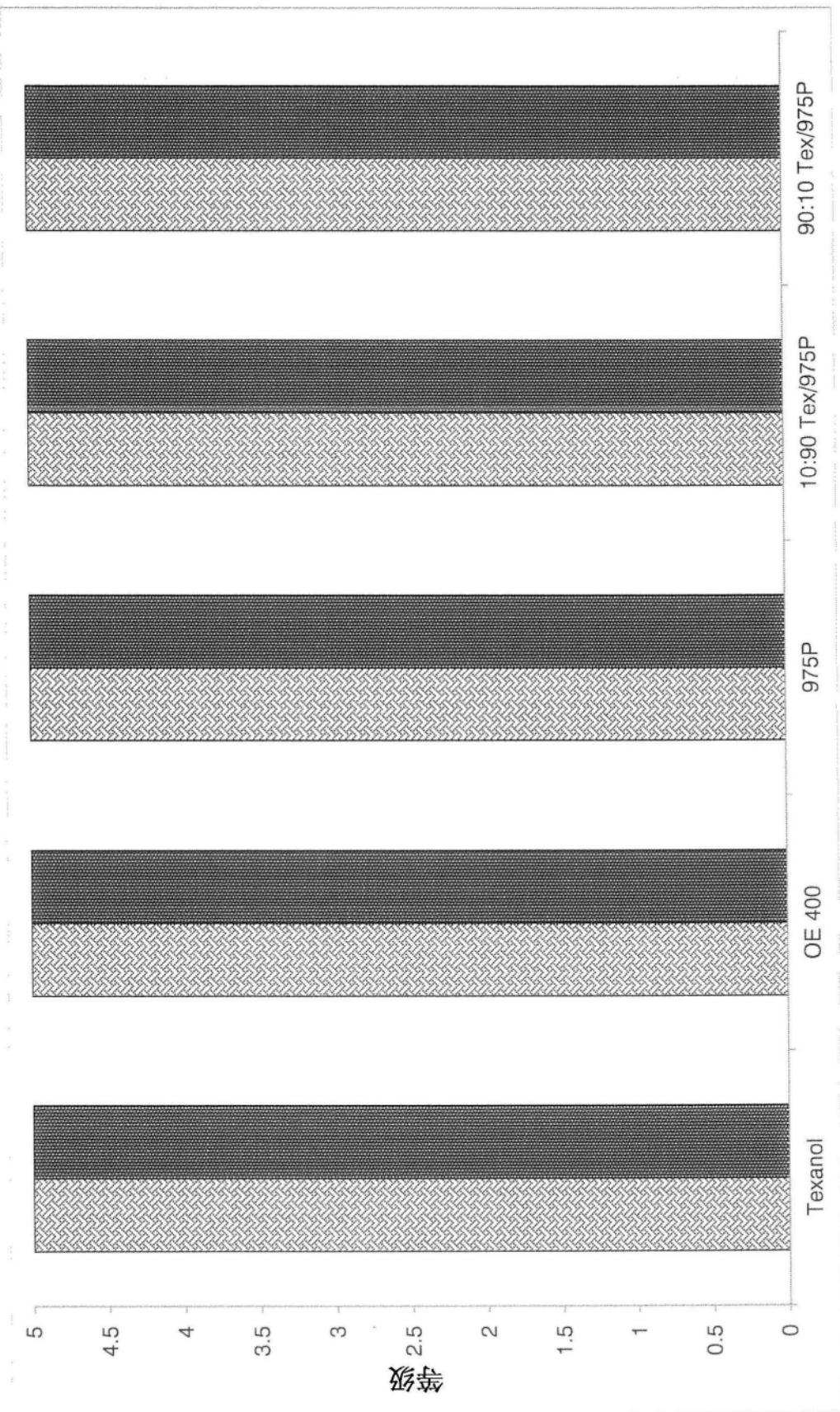


图58

ENCOR 626

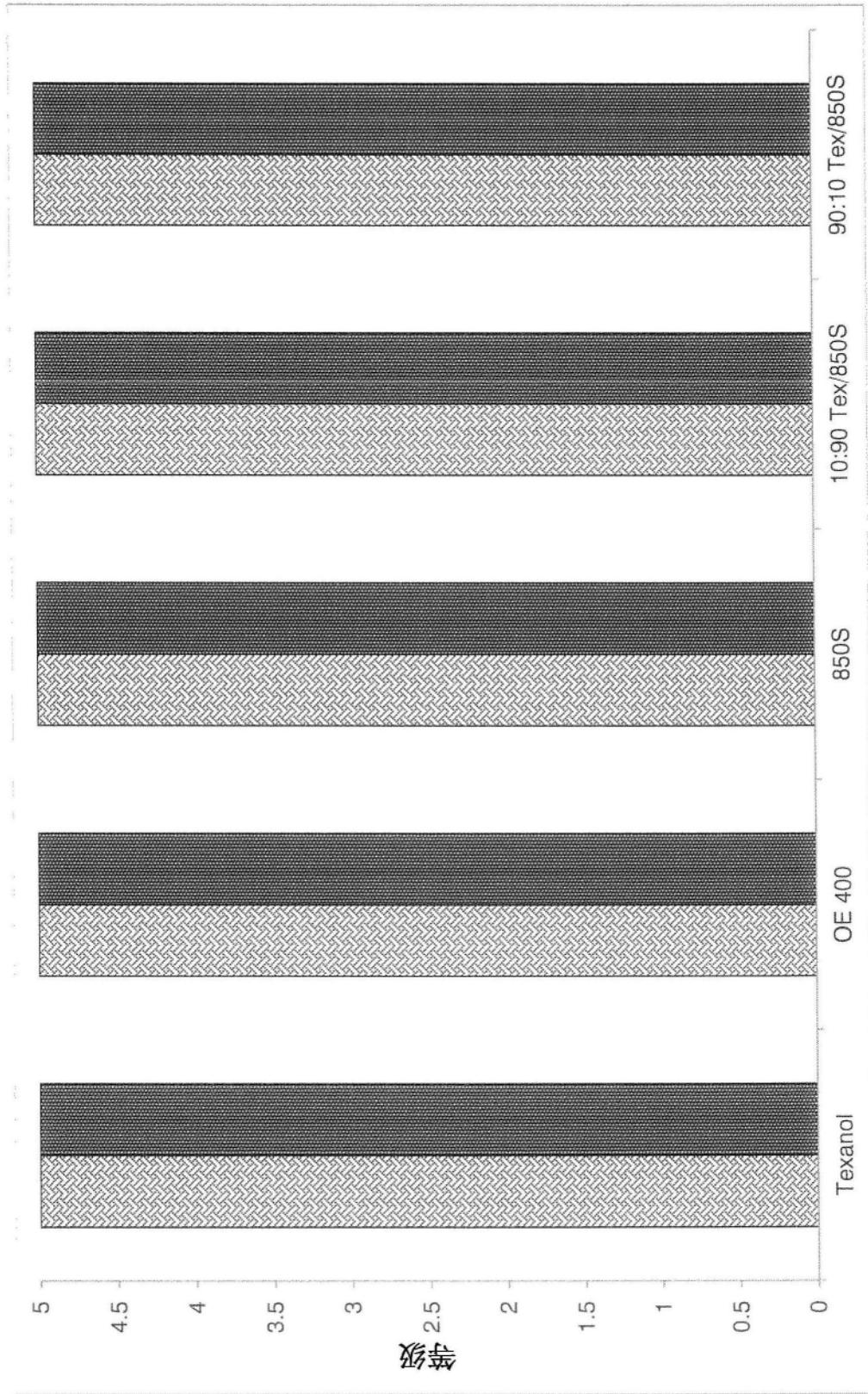


图59

VSR - 1050

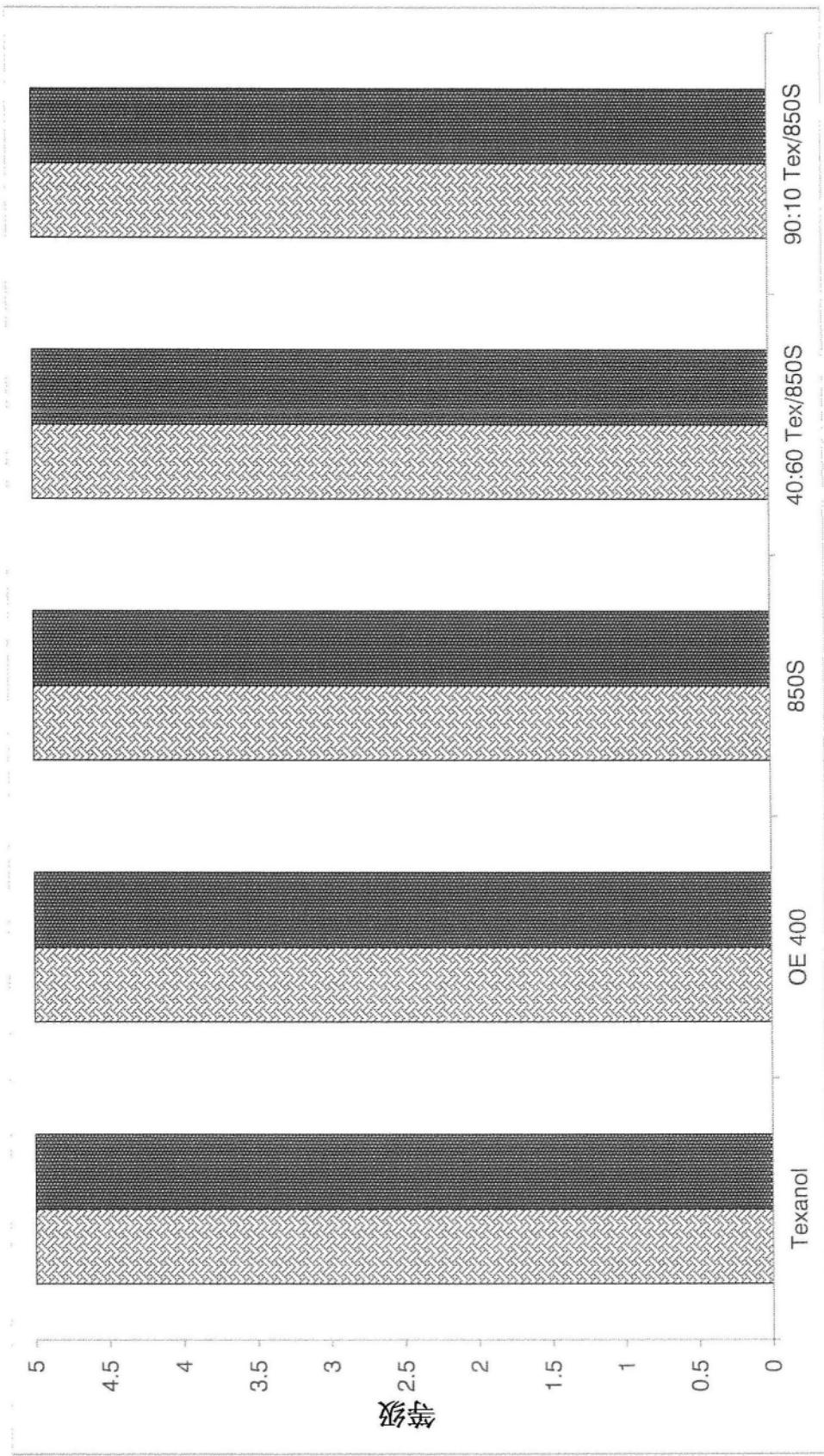


图60

ENCOR 379G

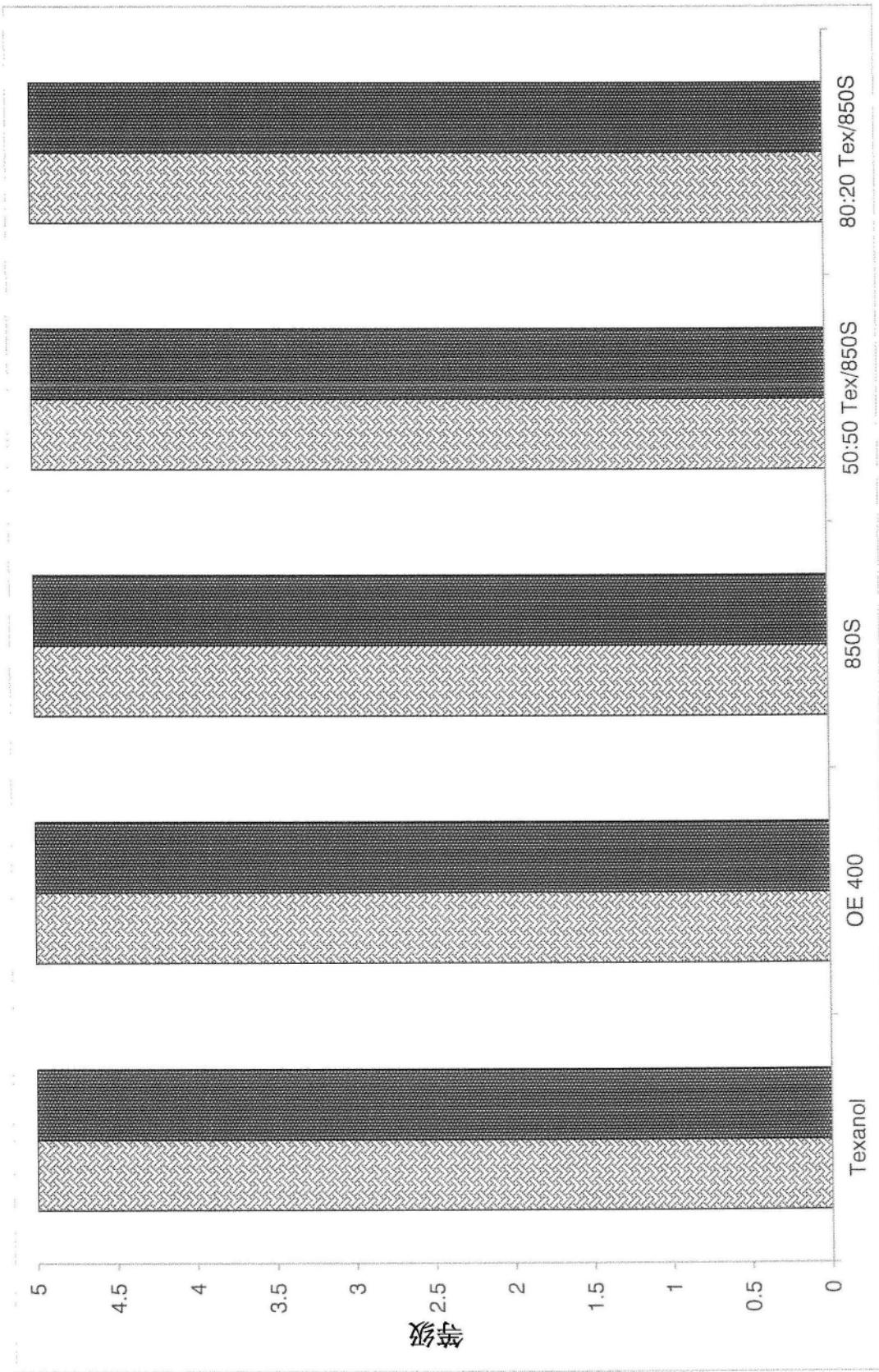


图61

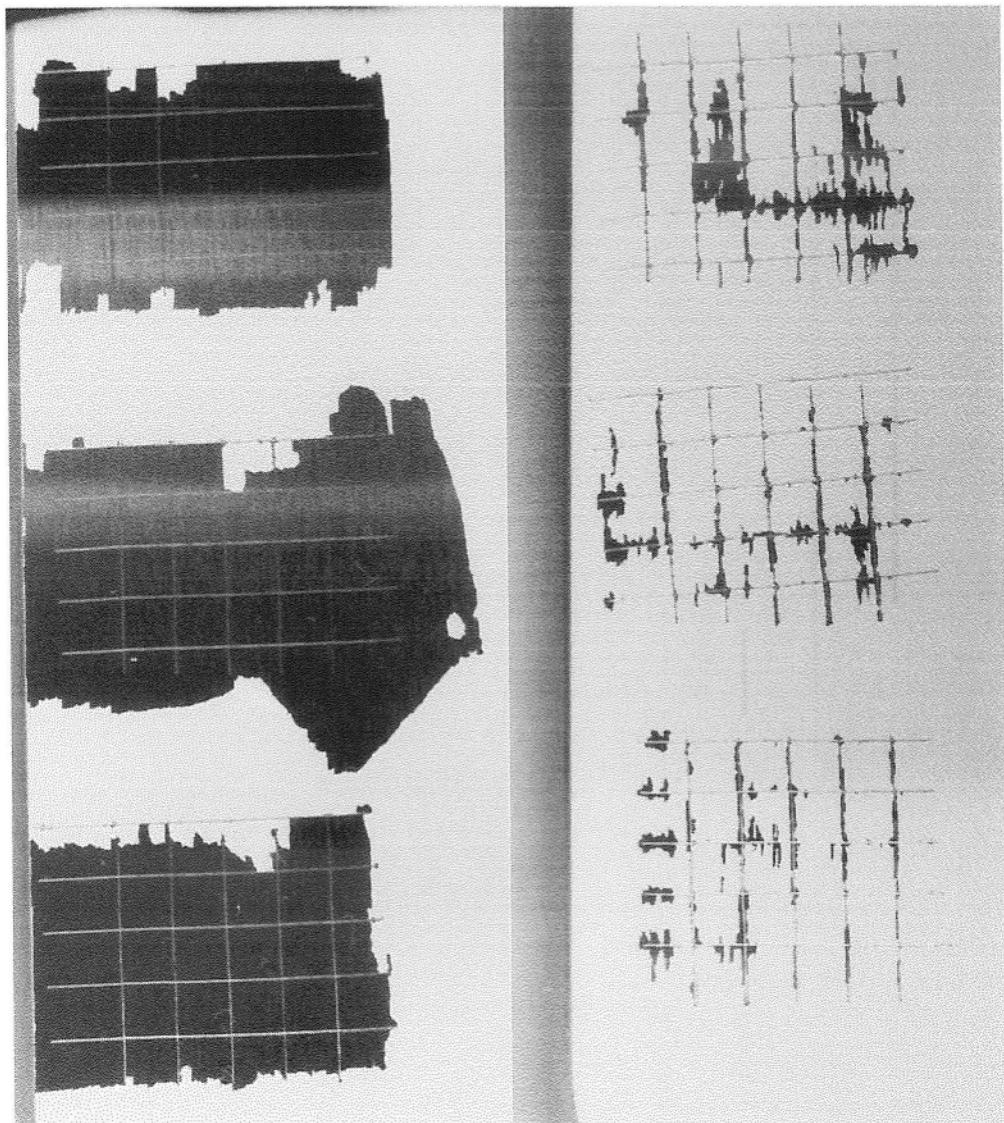


图62

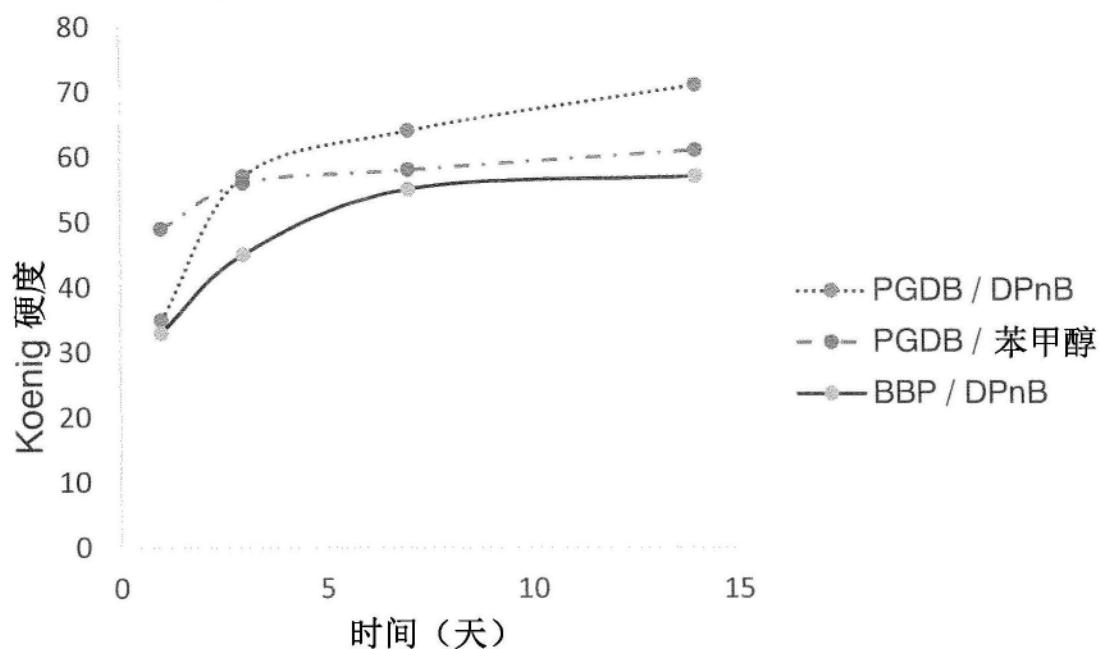


图63

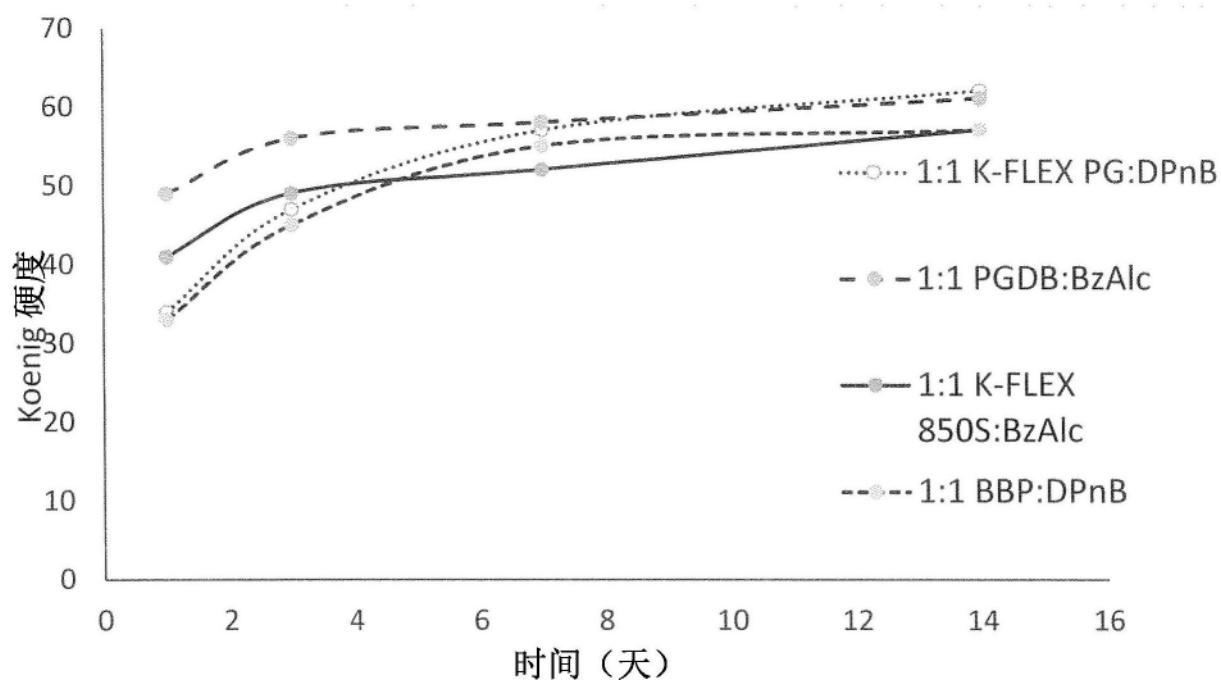


图64

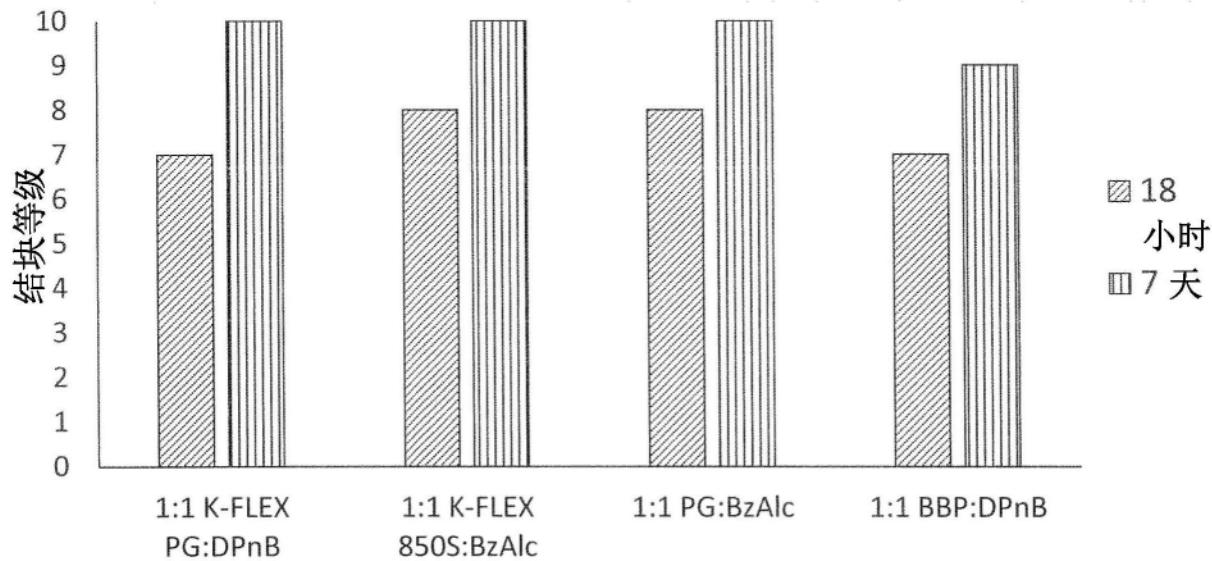


图65

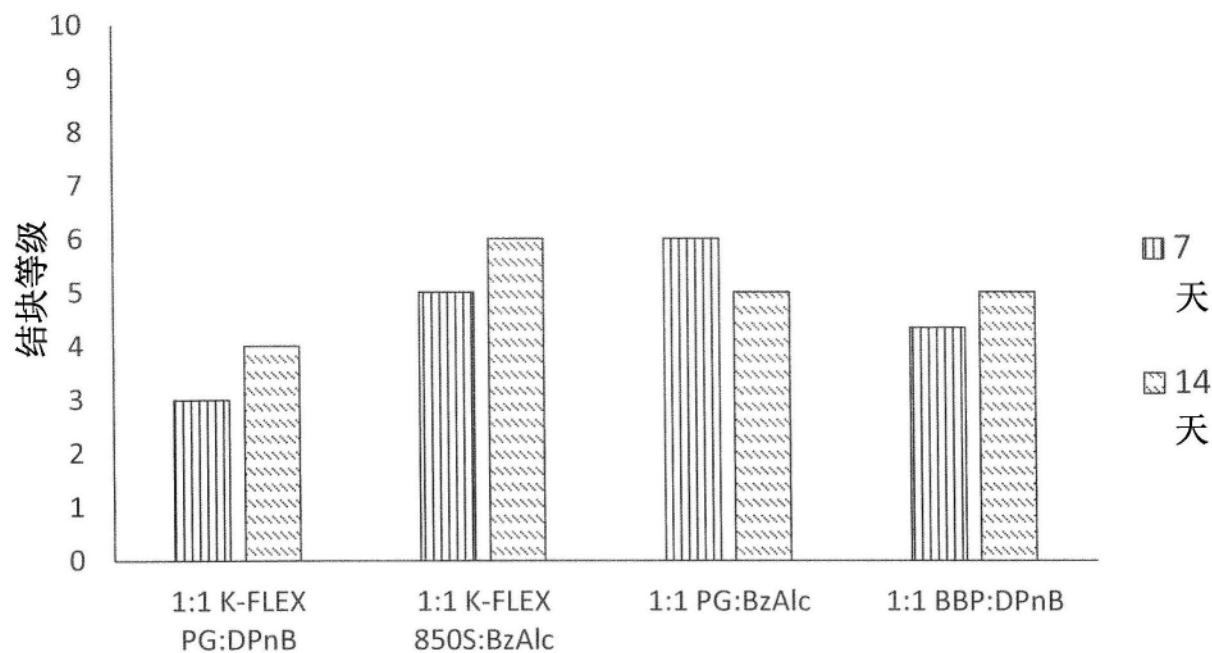


图66

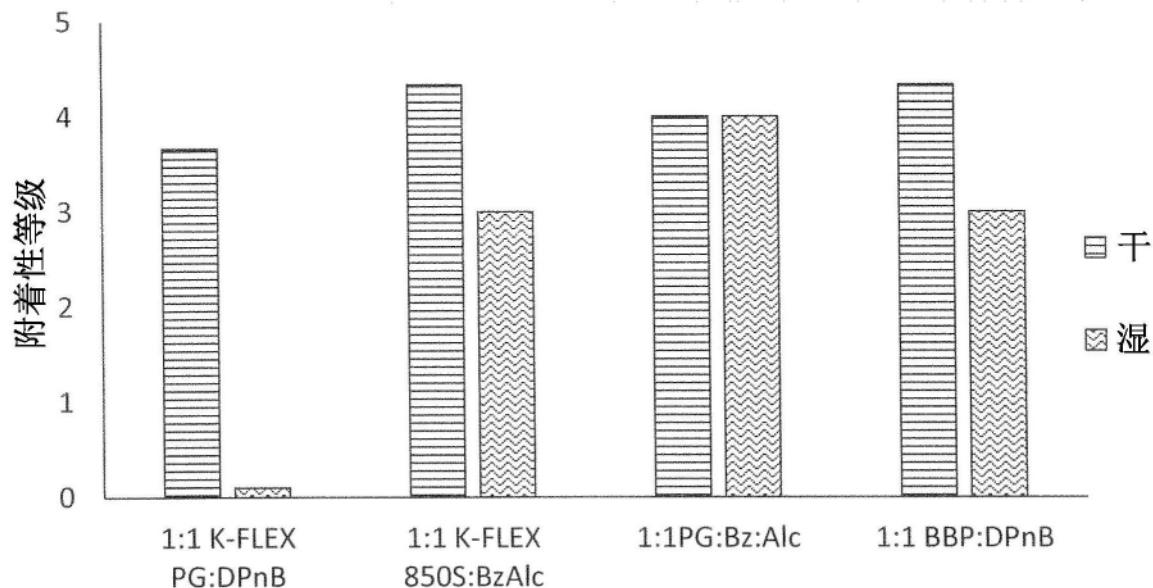


图67

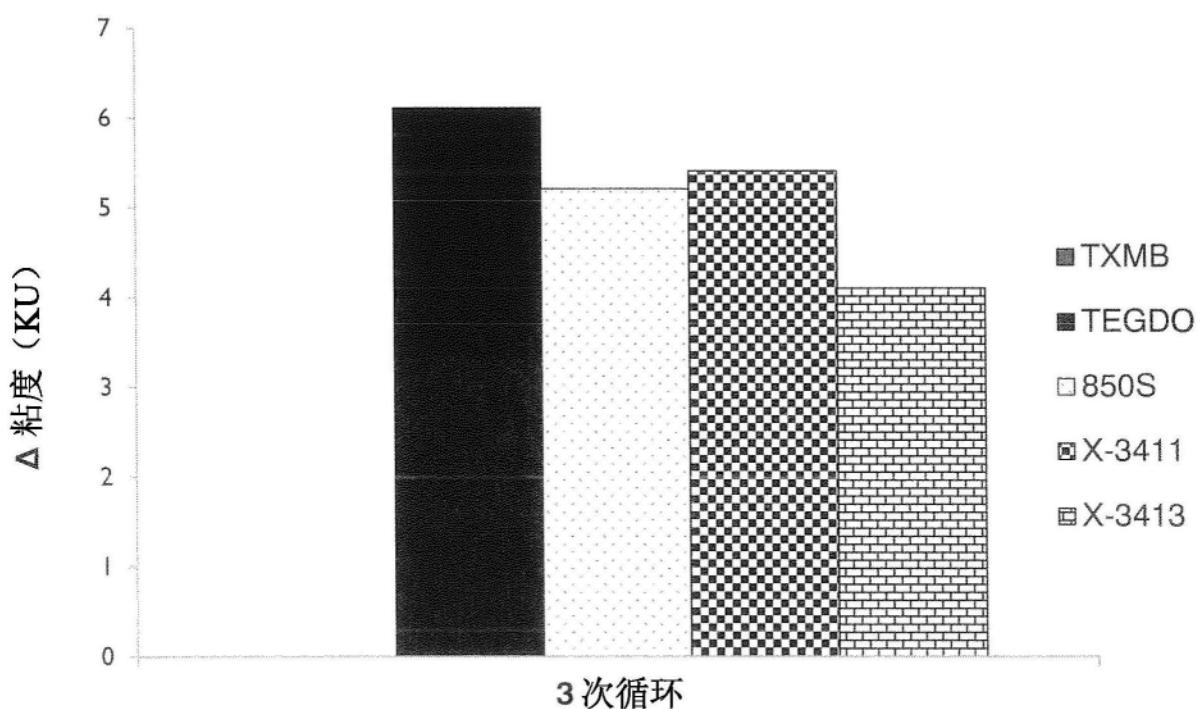


图68

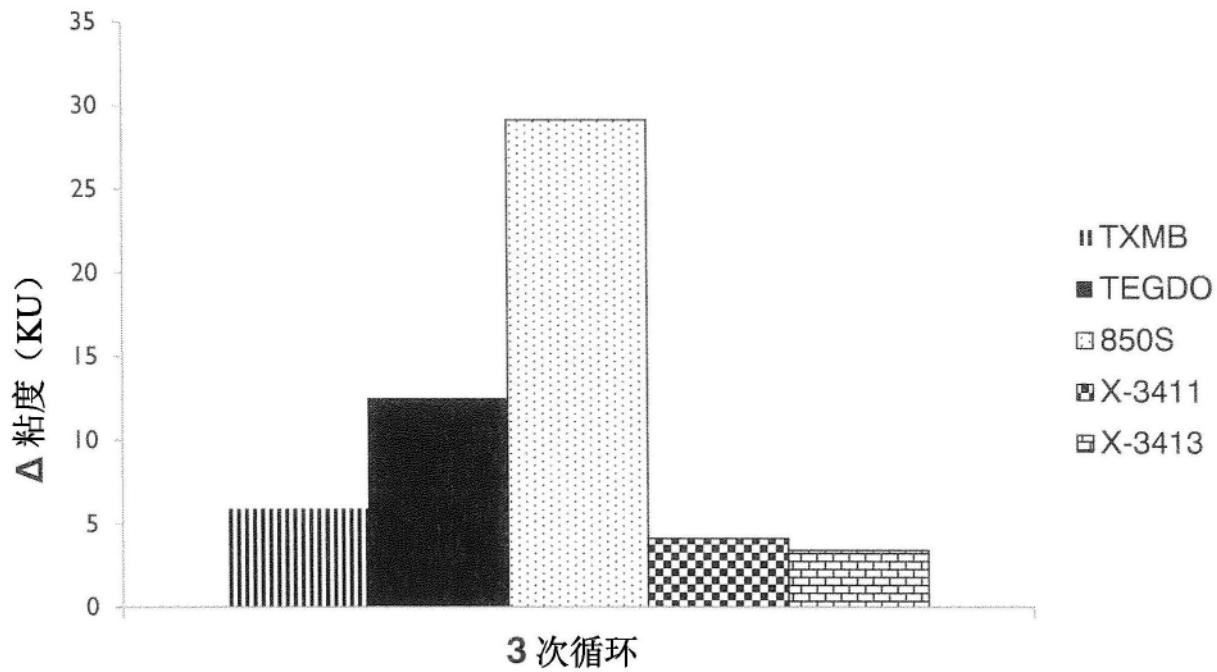


图69



图70



图71

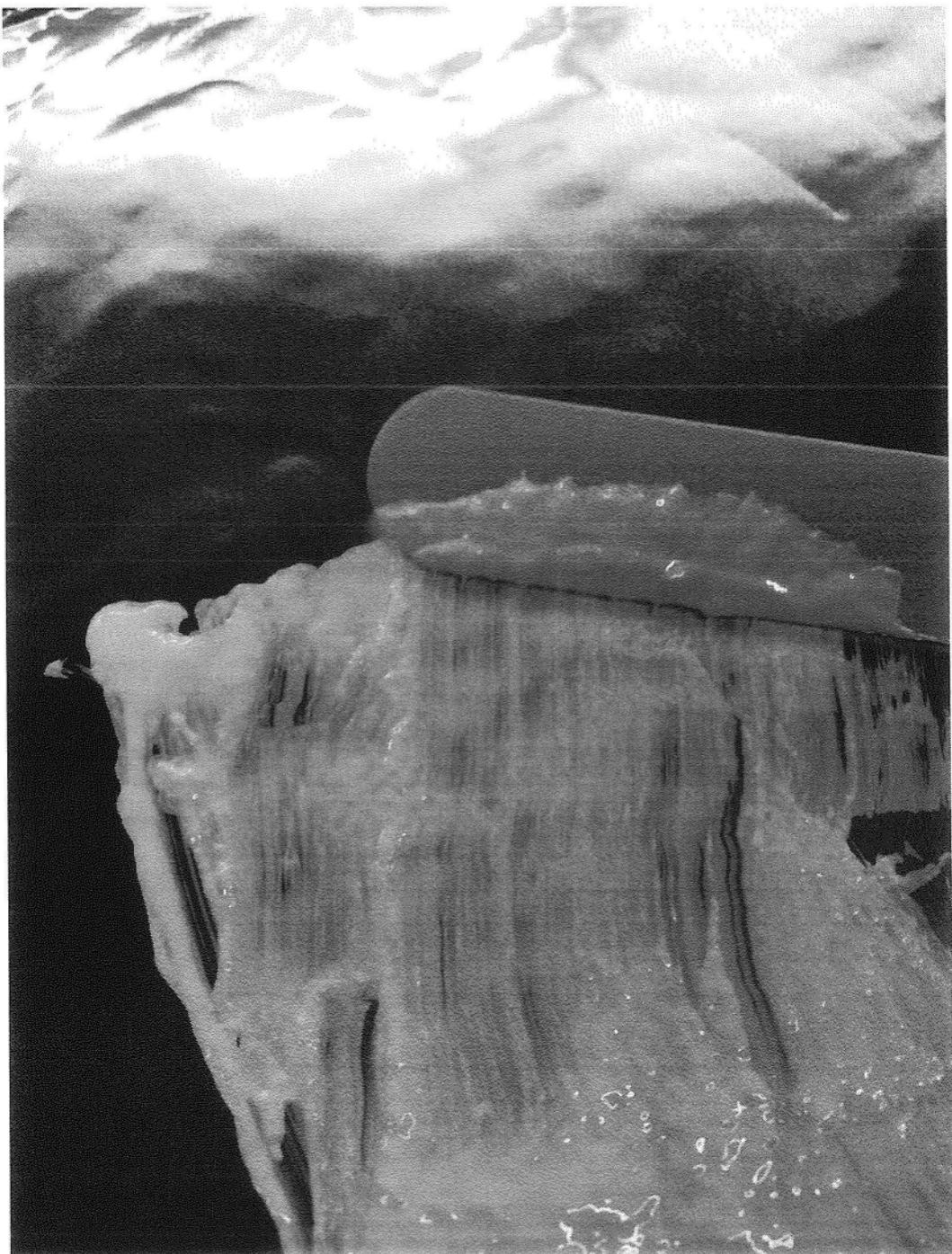


图72

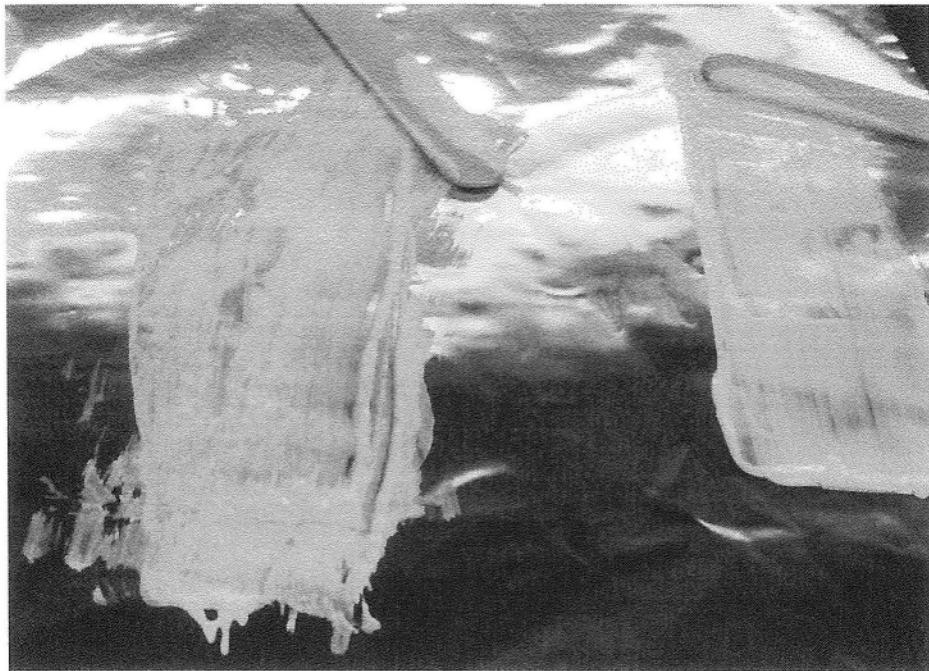


图73