



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1820028 B

(45) 授权公告日 2011.04.06

(21) 申请号 200480006967.5

(22) 申请日 2004.03.11

(30) 优先权数据

60/455,033 2003.03.14 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2005.09.14

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2004/007397 2004.03.11

(87) PCT申请的公布数据

WO2004/083254 EN 2004.09.30

(73) 专利权人 伊士曼化工公司

地址 美国田纳西州

(72) 发明人 M · C · 谢尔顿 A · K · 威尔逊

J · D · 波西 - 道蒂

G · A · 克拉默

L · G · R · 佩尔多莫

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 刘维升 邹雪梅

(51) Int. Cl.

C08B 11/12 (2006.01)

C08B 13/00 (2006.01)

C08B 3/08 (2006.01)

(56) 对比文件

US 6160111 A, 2000.12.12, 全文.

US 3391135 A, 1968.07.02, 全文.

审查员 褚战星

权利要求书 5 页 说明书 28 页

(54) 发明名称

低分子量羧烷基纤维素酯及其在涂料组合物
中作为低粘度粘结剂和改性剂的用途

(57) 摘要

本发明公开了具有相对低的聚合度的羧烷基
纤维素酯。这些新型羧烷基纤维素酯包括羧甲基
纤维素乙酸酯, 羧甲基纤维素乙酸丙酸酯, 和羧
甲基纤维素乙酸丁酸酯。本发明的酯在大量有机
溶剂中可溶, 并且可作为粘结剂和流变改性剂用
于涂料和油墨组合物。

1. 羧基 C_1-C_3 烷基纤维素酯,它具有下列性能:
每脱水葡萄糖单元具有 3.50 的最高取代度,并且具有下列取代:
每脱水葡萄糖单元具有 0.20 到 1.2 的羧基 C_1-C_3 烷基的取代度,
每脱水葡萄糖单元具有 0 到 1.0 的羟基的取代度,
每脱水葡萄糖单元具有 0 到 3.30 的 C_3-C_4 酯基的取代度,以及
每脱水葡萄糖单元具有 0 到 3.30 的乙酰基的取代度;
在 25°C 下在苯酚 / 四氯乙烷的 60/40,以 wt/wt 表示,溶液中测定的 0.05 到 0.18dL/g 的比浓对数粘度;
1,000 到 7,000 的数均分子量 M_n ;
1,500 到 23,000 的重均分子量 ;以及
1.20 到 7.0 的多分散性。
2. 权利要求 1 的羧基 C_1-C_3 烷基纤维素酯,其中每脱水葡萄糖单元的最高取代度为 3.08。
3. 权利要求 1 的羧基 C_1-C_3 烷基纤维素酯,其中羧基 C_1-C_3 烷基纤维素酯是羧甲基纤维素酯,和其中 C_3-C_4 酯基包括取代度为 0.01 到 0.66 的丁酰基。
4. 权利要求 1 的羧基 C_1-C_3 烷基纤维素酯,其中羧基 C_1-C_3 烷基纤维素酯是羧甲基纤维素酯,和其中 C_3-C_4 酯基包括取代度为 0.58 到 1.15 的丁酰基。
5. 权利要求 1 的羧基 C_1-C_3 烷基纤维素酯,其中羧基 C_1-C_3 烷基纤维素酯是羧甲基纤维素酯,和其中 C_3-C_4 酯基包括取代度为 1.00 到 1.69 的丁酰基。
6. 权利要求 1 的羧基 C_1-C_3 烷基纤维素酯,其中羧基 C_1-C_3 烷基纤维素酯是羧甲基纤维素酯,和其中 C_3-C_4 酯基包括取代度为 1.45 到 2.27 的丁酰基。
7. 权利要求 1 的羧基 C_1-C_3 烷基纤维素酯,其中羧基 C_1-C_3 烷基纤维素酯是羧甲基纤维素酯,和其中 C_3-C_4 酯基包括取代度为 2.20 到 3.25 的丁酰基。
8. 权利要求 1 的羧基 C_1-C_3 烷基纤维素酯,其中羧基 C_1-C_3 烷基纤维素酯是羧甲基纤维素酯,和其中 C_3-C_4 酯基包括取代度为 0.01 到 0.66 的丙酰基。
9. 权利要求 1 的羧基 C_1-C_3 烷基纤维素酯,其中羧基 C_1-C_3 烷基纤维素酯是羧甲基纤维素酯,和其中 C_3-C_4 酯基包括取代度为 0.58 到 1.15 的丙酰基。
10. 权利要求 1 的羧基 C_1-C_3 烷基纤维素酯,其中羧基 C_1-C_3 烷基纤维素酯是羧甲基纤维素酯,和其中 C_3-C_4 酯基包括取代度为 1.00 到 1.69 的丙酰基。
11. 权利要求 1 的羧基 C_1-C_3 烷基纤维素酯,其中羧基 C_1-C_3 烷基纤维素酯是羧甲基纤维素酯,和其中 C_3-C_4 酯基包括取代度为 1.45 到 2.27 的丙酰基。
12. 权利要求 1 的羧基 C_1-C_3 烷基纤维素酯,其中羧基 C_1-C_3 烷基纤维素酯是羧甲基纤维素酯,和其中每脱水葡萄糖单元具有乙酰基的取代度为 1.95 到 2.68。
13. 权利要求 1 的羧基 C_1-C_3 烷基纤维素酯,其中羧基 C_1-C_3 烷基纤维素酯是羧甲基纤维素酯,和其中每脱水葡萄糖单元具有乙酰基的取代度为 1.34 到 2.02。
14. 权利要求 1 的羧基 C_1-C_3 烷基纤维素酯,其中羧基 C_1-C_3 烷基纤维素酯是羧甲基纤维素酯,和其中每脱水葡萄糖单元具有乙酰基的取代度为 2.65 到 3.25。
15. 权利要求 1 的羧基 C_1-C_3 烷基纤维素酯,其中羧基 C_1-C_3 烷基纤维素酯是羧甲基纤维素酯,该羧甲基纤维素酯具有 40 到 200mgKOH/g 样品的酸值。

16. 权利要求 1 的羧基 C_1-C_3 烷基纤维素酯, 其中羧基 C_1-C_3 烷基纤维素酯是羧甲基纤维素酯, 该羧甲基纤维素酯具有 40 到 75mg KOH/g 样品的酸值。

17. 权利要求 1 的羧基 C_1-C_3 烷基纤维素酯, 其中羧基 C_1-C_3 烷基纤维素酯是羧甲基纤维素酯, 该羧甲基纤维素酯具有 75 到 105mgKOH/g 样品的酸值。

18. 权利要求 1 的羧基 C_1-C_3 烷基纤维素酯, 其中羧基 C_1-C_3 烷基纤维素酯是具有 105 到 200mg KOH/g 样品的酸值的羧甲基纤维素酯。

19. 根据权利要求 1 的羧基 C_1-C_3 烷基纤维素酯, 其中每脱水葡萄糖单元具有羟基的取代度是 0 到 0.90。

20. 根据权利要求 1 的羧基 C_1-C_3 烷基纤维素酯, 其中每脱水葡萄糖单元具有羟基的取代度是 0.1 到 0.9。

21. 根据权利要求 6 的羧基 C_1-C_3 烷基纤维素酯, 其中该酯形成了在二异丁基酮中的 10wt% 的透明溶液。

22. 根据权利要求 16 的羧基 C_1-C_3 烷基纤维素酯, 其中该酯形成了二异丁基酮中的 10wt% 的透明溶液。

23. 根据权利要求 6 的羧基 C_1-C_3 烷基纤维素酯, 其中该酯形成了甲苯 / 乙酸乙酯为 70/30 的混合物中的 10wt% 的透明溶液。

24. 根据权利要求 16 的羧基 C_1-C_3 烷基纤维素酯, 其中该酯形成了甲苯 / 乙酸乙酯为 70/30 的混合物中的 10wt% 的透明溶液。

25. 根据权利要求 6 的羧基 C_1-C_3 烷基纤维素酯, 其中该酯形成了甲基戊基酮中的 10wt% 的透明溶液。

26. 根据权利要求 16 的羧基 C_1-C_3 烷基纤维素酯, 其中该酯形成了甲基戊基酮中的 10wt% 的透明溶液。

27. 根据权利要求 6 的羧基 C_1-C_3 烷基纤维素酯, 其中该酯形成了作为在乙酸乙酯中的 10wt% 的透明溶液。

28. 根据权利要求 16 的羧基 C_1-C_3 烷基纤维素酯, 其中该酯形成了乙酸乙酯中的 10wt% 的透明溶液。

29. 根据权利要求 6 的羧基 C_1-C_3 烷基纤维素酯, 其中该酯形成了丙酸正丁酯中的 10wt% 的透明溶液。

30. 根据权利要求 16 的羧基 C_1-C_3 烷基纤维素酯, 其中该酯形成了丙酸正丁酯中的 10wt% 的透明溶液。

31. 根据权利要求 6 的羧基 C_1-C_3 烷基纤维素酯, 其中该酯形成了乙酸正丁酯中的 10wt% 的透明溶液。

32. 根据权利要求 16 的羧基 C_1-C_3 烷基纤维素酯, 其中该酯形成了乙酸正丁酯中的 10wt% 的透明溶液。

33. 根据权利要求 6 的羧基 C_1-C_3 烷基纤维素酯, 其中该酯形成了丙酸正丙酯中的 10wt% 的透明溶液。

34. 根据权利要求 16 的羧基 C_1-C_3 烷基纤维素酯, 其中该酯形成了丙酸正丙酯中的 10wt% 的透明溶液。

35. 根据权利要求 6 的羧基 C_1-C_3 烷基纤维素酯, 其中该酯形成了丙二醇单丙基醚中的

10wt%的透明溶液。

36. 根据权利要求 16 的羧基 C_1-C_3 烷基纤维素酯,其中该酯形成了丙二醇单丙基醚中的 10wt%的透明溶液。

37. 根据权利要求 3 的羧基 C_1-C_3 烷基纤维素酯,其中该羧基 C_1-C_3 烷基纤维素酯是羧甲基纤维素酯。

38. 权利要求 3 的羧基 C_1-C_3 烷基纤维素酯,其中每脱水葡萄糖单元的羟基的取代度是 0.10 到 0.90,丁酰基的取代度是 1.10 到 2.55,以及乙酰基的取代度是 0.10 到 0.90。

39. 权利要求 37 的羧基 C_1-C_3 烷基纤维素酯,其中每脱水葡萄糖单元的羟基的取代度是 0.10 到 0.90,丁酰基的取代度是 2.04 到 2.22,以及乙酰基的取代度是 0.42 到 0.59。

40. 权利要求 3 的羧基 C_1-C_3 烷基纤维素酯,其中比浓对数粘度是 0.07 到 0.13dL/g。

41. 权利要求 1 的羧基 C_1-C_3 烷基纤维素酯,其中数均分子量 M_n 是 1,500 到 5,000。

42. 根据权利要求 40 的羧基 C_1-C_3 烷基纤维素酯,其中每脱水葡萄糖单元的羟基的取代度是 0.10 到 0.90,丁酰基的取代度是 1.10 到 2.55,以及乙酰基的取代度是 0.10 到 0.90。

43. 权利要求 1 的羧基 C_1-C_3 烷基纤维素酯,其中羧基 C_1-C_3 烷基纤维素酯是每脱水葡萄糖单元具有 0.05 到 3.30 的丙酰基取代度,每脱水葡萄糖单元具有 0 到 2.00 的乙酰基取代度,每脱水葡萄糖单元具有 0 到 1.00 的丁酰基取代度的羧甲基纤维素乙酸丙酸酯。

44. 权利要求 19 的羧基 C_1-C_3 烷基纤维素酯,其中每脱水葡萄糖单元的羟基取代度是 0.10 到 0.90,以及乙酰基的取代度是 1.95 到 2.68。

45. 权利要求 19 的羧基 C_1-C_3 烷基纤维素酯,其中每脱水葡萄糖单元的羟基取代度是 0.10 到 0.90,以及乙酰基的取代度是 1.34 到 2.02。

46. 权利要求 45 的羧基 C_1-C_3 烷基纤维素酯,其中比浓对数粘度是 0.07 到 0.13dL/g。

47. 权利要求 45 的羧基 C_1-C_3 烷基纤维素酯,其中数均分子量 M_n 是 1,500 到 5,000。

48. 涂料组合物,它包括:

(a) 按涂料组合物中的 (a) 和 (b) 的总重量计,0.1 到 50wt%根据权利要求 1 的羧基 C_1-C_3 烷基纤维素酯;

(b) 按组合物中的 (a) 和 (b) 的总重量计,50 到 99.9wt%的至少一种选自聚酯、聚酯-酰胺、纤维素酯、醇酸树脂、聚氨酯、环氧树脂、聚酰胺、丙烯酸树脂、乙烯基聚合物、多异氰酸酯和蜜胺中的树脂;和

(c) 至少一种溶剂,其选自丙酮,甲基乙基酮,甲基异丁基酮,甲基戊基酮,甲基丙基酮,2-丙氧基乙醇,2-丁氧基乙醇,3-乙氧基丙酸乙酯,乙醇,甲醇,异丙醇,双丙酮醇,乙二醇单丁基醚乙酸酯,乙酸乙酯,乙酸丙酯,乙酸异丙酯,乙酸丁酯,乙酸异丁酯,二甘醇乙醚,丙二醇甲基醚乙酸酯,乙二醇丁基醚乙酸酯,丙二醇单甲醚,二甘醇甲醚,丙二醇单丁基醚,二甘醇乙醚,丙二醇单丙基醚,乙二醇单丙基醚,乙二醇单丁基醚,N-甲基吡咯烷酮,3-乙氧基丙酸乙酯,和通常用于涂料组合物的其它挥发性惰性溶剂;

其中 (a) 和 (b) 的总重量是 (a)、(b) 和 (c) 的总重量的 5 到 85wt%。

49. 根据权利要求 48 的涂料组合物,按组合物的总重量计,进一步包括 0.1 到 15wt%的一种或多种涂料添加剂,该涂料添加剂选自流变剂;消光剂;颜料分散剂;表面活性剂;紫外线 UV 吸收剂;UV 光稳定剂;调色颜料;去泡剂;增稠剂;抗结皮剂;防浮剂;杀真菌剂;腐蚀抑制剂;增稠剂;或聚结剂。

50. 根据权利要求 48 的涂料组合物,其中羧烷基纤维素酯的比浓对数粘度是 0.07 到 0.11dL/g。

51. 涂料组合物,它包括:

(a) 按涂料组合物中的 (a) 和 (b) 的总重量计,0.1 到 50wt% 根据权利要求 38 的羧烷基纤维素酯;

(b) 按组合物中的 (a) 和 (b) 的总重量计,50 到 99.9wt% 的至少一种选自聚酯、聚酯-酰胺、纤维素酯、醇酸树脂、聚氨酯、环氧树脂、聚酰胺、丙烯酸树脂、乙烯基聚合物、多异氰酸酯和蜜胺中的树脂;和

(c) 至少一种溶剂,其选自丙酮,甲基乙基酮,甲基异丁基酮,甲基戊基酮,甲基丙基酮,2-丙氧基乙醇,2-丁氧基乙醇,3-乙氧基丙酸乙酯,乙醇,甲醇,异丙醇,双丙酮醇,乙二醇单丁基醚乙酸酯,乙酸乙酯,乙酸丙酯,乙酸异丙酯,乙酸丁酯,乙酸异丁酯,二甘醇乙醚,丙二醇甲基醚乙酸酯,乙二醇丁基醚乙酸酯,丙二醇单甲醚,二甘醇甲醚,丙二醇单丁基醚,二甘醇乙醚,丙二醇单丙基醚,乙二醇单丙基醚,乙二醇单丁基醚,N-甲基吡咯烷酮,3-乙氧基丙酸乙酯,和通常用于涂料组合物的其它挥发性惰性溶剂;

其中 (a) 和 (b) 的总重量是 (a)、(b) 和 (c) 的总重量的 5 到 85wt%。

52. 根据权利要求 51 的涂料组合物,按组合物的总重量计,进一步包括 0.1 到 15wt% 的一种或多种涂料添加剂,该涂料添加剂选自流变剂;消光剂;颜料分散剂;表面活性剂;紫外线 UV 吸收剂;UV 光稳定剂;调色颜料;去泡剂;增稠剂;抗结皮剂;防浮剂;杀真菌剂;腐蚀抑制剂;增稠剂;或聚结剂。

53. 根据权利要求 51 的涂料组合物,其中所述纤维素酯的比浓对数粘度是 0.07 到 0.11dL/g。

54. 用权利要求 8 的羧基 C_1-C_3 烷基纤维素酯涂布的成型制品。

55. 用权利要求 51 的组合物涂布的成型制品。

56. 颜料分散体,它包括:

根据权利要求 1 的羧基 C_1-C_3 烷基纤维素酯;和
20 到 50wt% 的颜料。

57. 权利要求 56 的颜料分散体,其中该颜料由氧化铝或云母组成。

58. 含有根据权利要求 1 的羧基 C_1-C_3 烷基纤维素酯的辐射固化性涂料。

59. 含有根据权利要求 38 的羧基 C_1-C_3 烷基纤维素酯的辐射固化性涂料。

60. 含有根据权利要求 1 的羧基 C_1-C_3 烷基纤维素酯的粉末涂料。

61. 含有根据权利要求 38 的羧甲基纤维素酯的粉末涂料。

62. 含有根据权利要求 1 的羧基 C_1-C_3 烷基纤维素酯的油墨组合物。

63. 含有根据权利要求 38 的羧甲基纤维素酯的油墨组合物。

64. 水基涂料组合物,它包括:

(a) 以 (a) 和 (b) 的总重量为基准计,0.1 到 50wt% 的根据权利要求 1 的羧基 C_1-C_3 烷基纤维素酯,其中至少 25% 的羧基已用氨或胺中和;

(b) 以 (a) 和 (b) 的总重量为基准计,至少 50wt% 的选自聚酯、聚酯-酰胺、纤维素酯、醇酸树脂、聚氨酯、环氧树脂、聚酰胺、丙烯酸树脂、乙烯基聚合物、聚氨酯和蜜胺类中的相容的水溶性或水分散性树脂;

(c) 水 ;和

(d) 有机溶剂,其选自 2- 丁酮,甲基戊基酮,甲醇,乙醇,3- 乙氧基丙酸乙酯,乙二醇单乙醚,乙二醇单丙基醚,和乙二醇单丁基醚 ;

其中 (a) 和 (b) 的总重量是总组合物的 5-50wt % 和有机溶剂低于组合物总重量的 20wt %。

65. 水基涂料组合物,它包括 :

(a) 以 (a) 和 (b) 的总重量为基准计,0.1 到 50wt % 的根据权利要求 38 的羧甲基纤维素酯,其中至少 25 % 的羧基已用氨或胺中和 ;

(b) 以 (a) 和 (b) 的总重量为基准计,至少 50wt % 的选自聚酯、聚酯 - 酰胺、纤维素酯、醇酸树脂、聚氨酯、环氧树脂、聚酰胺、丙烯酸树脂、乙烯基聚合物、聚氨酯和蜜胺类中的相容的水溶性或水分散性树脂 ;

(c) 水 ;和

(d) 有机溶剂,其选自 2- 丁酮,甲基戊基酮,甲醇,乙醇,3- 乙氧基丙酸乙酯,乙二醇单乙醚,乙二醇单丙基醚,和乙二醇单丁基醚 ;

其中 (a) 和 (b) 的总重量是总组合物的 5-50wt % 和有机溶剂低于组合物总重量的 20wt %。

低分子量羧烷基纤维素酯及其在涂料组合物中作为低粘度 粘结剂和改性剂的用途

[0001] 相关申请

[0002] 本申请要求 2003 年 3 月 14 日提出的 US 临时专利申请 No. 60/455, 033 的优先权。

[0003] 技术领域

[0004] 本发明属于纤维素化学领域,更具体地说,属于作为低粘度粘结剂树脂和流变改性剂可用于涂料和油墨组合物的低分子量羧烷基纤维素酯。

[0005] 背景技术

[0006] 纤维素酯是可用于许多塑料、薄膜、涂料和纤维应用的有价值的聚合物。纤维素酯 (CE) 通常使用相应羧酸作为稀释剂和产物溶剂通过纤维素与对应于所需一种或多种酯基的一种或多种酸酐的反应来合成。这些酯基的一些之后能够水解,获得部分酯化产物。与它们的完全酯化对应物相反,这些部分取代的纤维素酯具有重大商业价值,并且可用于涂料,其中它们的溶解性和与共用树脂的相容性以及可获得的羟基官能团 (有利于交联) 受到重视。

[0007] 获取适合的纤维素酯的一个重要方面传统上是在酯化过程中保持分子量。分子量的损失与低劣的塑料性能和脆性薄膜有关;柔性薄膜是期望的目标。因此,很早就认识到,为了获得适合的氯仿可溶性 (三乙酸) 纤维素酯,乙酰化方法一定不要导致纤维素的显著的降解,或分子量降低。例如参见 US 专利 No. 1, 683, 347。

[0008] 当发现这些早期的三乙酸酯可以通过乙酸酯基的部分水解来改性,从而获得丙酮可溶性乙酸纤维素时,在水解过程中保持适合的分子量仍然是重要的。例如参见 US 专利 No. 1, 652, 573。早在二十世纪三十年代就认识到,在酯部分水解过程中存在于反应混合物中的盐酸的量必须小心控制,以避免乙酸纤维素的水解或破坏。例如参见 US 专利 No. 1, 878, 954。

[0009] 同样, US 专利 No. 2, 129, 052 建议,在严格条件比如高温或高催化剂浓度下的水解引起了纤维素的降解,所得产物由于强度低而不适于商业应用。US 专利 No. 2, 801, 239 涉及氯化锌作为酯化催化剂的用途,作为优点列举了该方法将纤维素破坏的速率减到最小。US 专利 No. 3, 518, 249 认为,极低聚合度的纤维素酯没有显示什么价值。最近证实,纤维素酯的水解速率通过温度、催化剂浓度以及较轻程度上的水量来控制,以及较高的含水量轻微增加了水解速率和“有助于将降解减到最小”。Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 第四版,第 5 卷,第 496-529 页,509 (1993), John Wiley & Sons, New York, New York。

[0010] 当用于涂料组合物时,普通纤维素酯提供了许多益处,包括改进的硬度,改进的薄片取向,高透明度,高光泽,降低的指触干燥时间,改进的流动和流平,改进的抗再溶解性,降低的成坑和降低的粘连。然而,普通纤维素酯的操作特性伴有粘度的增高,这必须通过增加溶剂用量来抵消。由于近来对涂料组合物中的 VOC 水平的关注,需要提供了普通纤维素酯的益处,同时在不添加有机溶剂的情况下提供了仅适度的粘度增高的纤维素酯产品。显然,提供具有普通纤维素酯的操作特性,当引入到涂料组合物时粘度没有过度增高的

纤维素酯在本领域中是一个进步。

[0011] 虽然在酯化和部分水解过程中保持纤维素酯的分子量很早就被认为对于获取适合的产品是很重要的,但是,在文献中偶尔提到了低分子量纤维素酯。

[0012] 例如,US 专利 No. 3,386,932 披露了用催化剂比如三氟化硼降低纤维素三乙酸酯的分子量的方法,所得双官能化、低分子量纤维素三乙酸酯然后用于生产线性嵌段共聚物。该公开物强调了保持在三乙酸酯的 2-,3- 和 6- 位上的酯取代的重要性,即,其中纤维素的基本上所有的羟基被酯化,使得形成线性嵌段共聚物所需的羟基官能团优选仅仅出现在聚合物链的末端上。

[0013] US 专利 No. 3,391,135 披露了一种方法,其中使用卤化氢来降低纤维素衍生物的分子量。实施例描述了甲基纤维素粉料和甲基-羟丙基纤维素与氯化氢反应来降低分子量,这通过粘度的降低来证明。

[0014] US 专利 No. 3,518,249 描述了寡糖三丙酸酯,具有大约 4 到大约 20 的平均聚合度和低水平的羟基,可用作增塑剂和制造泡沫塑料的控制剂。寡糖三丙酸酯通过在酸催化剂的存在下降解丙酸纤维素来制备。专利权所有人认为,本领域中有一个目标是提供防止纤维素酯降解为低粘度寡糖酯的方法。

[0015] US 专利 No. 4,532,177 描述了底涂料组合物,它包括选自醇酸树脂、聚酯、丙烯酸树脂和聚氨酯树脂中的成膜树脂组分,1.0-15.0wt% 颜料和 2.0-50.0wt% 的纤维素酯材料。该'177 专利提出该纤维素酯材料的溶液粘度为 0.05-0.005 秒,丙酰基含量为 0.1-0.8wt%,丁酰基含量 36.0-40.0wt%,和 1.0-2.0wt% 的游离羟基含量。然而,该专利的实施例使用具有 0.01 的溶液粘度的纤维素酯,这大致等于约 0.25 到约 0.30dL/g 的这种酯的比浓对数粘度 (IV),在苯酚/四氯乙烷 (PM95) 的 60/40 (wt/wt) 溶液在 25°C 下测定。

[0016] WO 91/16356 描述了制备低分子量、高羟基纤维素酯的方法,包括用三氟乙酸,无机酸,和酰基或芳基酸酐在适当的羧酸溶剂中处理纤维素聚合物,随后任选就地水解。根据该公开物获得的纤维素酯据说具有大约 0.01×10^5 (大约 1,000) 到大约 1.0×10^5 (大约 100,000) 的数均分子量 (Mn),以及大约 0.2 到大约 0.6 的 IV (比浓对数粘度),用 0.25g 样品在 100ml 的苯酚/四氯乙烷的 60/40 重量比溶液在 25°C 的温度下测定。

[0017] 日本 Kokai 专利公开 No. 51-119089 描述了制备低分子量纤维素混合的有机酸酯的方法,该方法包括在酸催化剂的存在下加热乙酸纤维素与 ≥ 3 个碳原子 (丙酰或更高级) 的饱和或不饱和有机酸,同时从反应混合物中出去所产生的乙酸,获得低分子量纤维素混合的有机酸酯。该方法的起始原料是乙酸纤维素。

[0018] 在相同发明人名下的另一专利文件,日本 Kokai 专利公开 No. 51-119088 公开了制造低分子量纤维素有机酸酯的方法,包括在高于 30°C 的温度下在阳离子交换树脂的存在下加热乙酸纤维素与饱和或不饱和有机酸,所得酯具有比起始原料更低的分子量。所公开的方法的起始原料是乙酸纤维素。

[0019] 这两篇参考文献教导了低分子量混合纤维素酯。该方法使用乙酸纤维素作为起始原料,以及在水解纤维素骨架的同时进行酯交换,高度混合的酯的引入量是相对低的。

[0020] US 专利 No. 6,303,670 公开了紫外线固化性纤维素涂料组合物,它包含乙酸纤维素,二环氧化合物,和光阳离子聚合催化剂。可用于这些组合物的乙酸纤维素是低分子量乙

酸纤维素,具有 1,500–5,000 的数均分子量,以及通过水解由三乙酸纤维素制备。根据该公开物,羟基的取代度必须是 1–3,因为小于 1 的羟基值据说在最终涂料组合物中导致了不充分的交联。

[0021] 虽然人们力图通过分步添加脱水葡萄糖单元制备寡糖,但这些方法据信没有获得适于涂料应用的纤维素衍生物。此外,此类方法的成本是巨大的。例如参见 Nishimura, T.; Nakatsubo, F. “Chemical Synthesis of Cellulose Derivatives by a Convergent Synthetic Method and Several of Their Properties”, *Cellulose*, 1997, 4, 109。还参见 Kawada, T.; Nakatsubo, F.; Umezawa, T.; Murakami, K.; Sakuno, T. “Synthetic Studies of Cellulose XII: First Chemical Synthesis of Cellooctaoxose Acetate”, *Mokuzai Gakkaishi* 1994, 40 (7), 738。

[0022] 还制备和使用除了普通纤维素酯以外的纤维素衍生物。保持分子量一般也是在保持这些酯的理想操作特性的一个重要方面。

[0023] 例如, US 专利 No. 4,520,192 描述了制备每脱水葡萄糖单元具有 0.2–2.5 的羧烷基取代度 (DS) 和 0.5–2.8 的乙酰基 DS 的羧烷基乙酰基纤维素以及这些材料的金属盐的方法。鉴于它们在有机溶剂中的溶解性,这些材料据说可用作肠溶衣剂。

[0024] US 专利 No. 3,435,027 描述了用于在 70–85% 丙酮非溶剂介质中用乙酸酐、丙酸酐、乳酸酐或硬脂酸酐部分酯化羧甲基纤维素(钠盐形式)的碱催化(氢氧化钠)方法。该方法获得了具有低酯取代度的产物。

[0025] USSR 专利 612933 描述了制备乙酸纤维素醚的方法,其中碱活化的纤维素(12% 氢氧化钠)用一氯乙酸醚化,随后用乙酸酐在硫酸催化剂的存在下酯化。该方法局限于低 DS 的羧甲基取代。

[0026] US 专利 No. 3,789,117 公开了由有机溶剂可溶性纤维素衍生物制备肠溶衣药剂的方法。纤维素衍生物的取代具有 0.3–1.2 的羧甲基 DS 范围,还有剩余羟基的至少一个被醚化或酯化。酯基包括乙酰基,丙酰基,丁酰基,硝酸,或高级脂肪酸。高级脂肪酸酯衍生物比如羧甲基纤维素硬脂酸酯衍生物据说是优选的。

[0027] RO 96929 描述了具有 0.5–3.0 的羧甲基取代度,0.4–2.9 的乙酰基 DS, 和 150–1500cP 的粘度的羧甲基纤维素(CMC) 乙酸酯。该材料据说可用作碱悬浮稳定剂,溶液增稠剂,和碱性介质粘结剂。

[0028] US 专利 No. 5,008,385 报道了纤维素衍生物,它能够通过在含有 LiCl 的二甲基乙酰胺和 / 或 N-甲基吡咯烷酮中的均匀反应来合成,并且具有至少 400 的聚合度。在它们的实例中包括了 CMC 乙酸酯(羧甲基 DS 0.13–0.23, 乙酰基 DS 2.54–2.15)。这些材料被试验用于生产纤维、长丝或膜。

[0029] *Carbohydrate Research*, 13, 第 83–88 页 (1970) 描述了通过 CMC (0.07 的羧甲基 DS) 的硫酸催化的乙酰化来制备 CMC 乙酸酯的方法,水解(乙酰化和水解工序取自 Malm, *Ind. Eng. Chem.*, 38 (1946) 77), 以及该材料在用于反渗透的膜中的评价。

[0030] *Holzforschung*, 27 (2), 第 68–70 页 (1973) 描述了乙酸纤维素在氢氧化钠的存在下的羧甲基化和去乙酰化的速率。该著作显示,去乙酰化和羧甲基化同时发生,去乙酰化的速率快于羧甲基化的速率。所获得的最高羧甲基 DS 低于 0.1。

[0031] GB 2,284,421 公开了“轻度羧甲基化”,即每脱水葡萄糖单元具有小于 0.2 的取代

度的羧甲基纤维素链烷酸酯。所得产品据说可用作纸和造纸的涂布剂或非织造织物的粘结剂,或者可以挤出成长丝或薄膜,或者能够用于生产成型制品或海绵。这些产品可溶于氢氧化钠水溶液中,但专利权所有人提醒,高浓度的氢氧化钠往往可以降解纤维素,导致所需机械性能的降低。

[0032] US 专利 Nos. 5,668,273 和 5,792,856 公开了高级酸的羧甲基纤维素酯。它具有在 25℃ 下在苯酚 / 四氯乙烷的 60/40 (wt/wt) 溶液中测定的 0.20-0.70 dL/g, 优选 0.35-0.60 dL/g 的比浓对数粘度,可作为粘结剂树脂和流变改性剂用于涂料组合物。

[0033] US 专利 No. 5,994,530 公开了高级酸的羧甲基纤维素酯。它具有在 25℃ 下在苯酚 / 四氯乙烷的 60/40 (wt/wt) 溶液中测定的 0.20-1.7 dL/g 的比浓对数粘度,可用于颜料水分散体。

[0034] WO 02/036637 公开了羧甲基纤维素乙酸丁酸酯用于改进在涂布的纤维素纤维板基材上的保持性的用途。

[0035] WO 01/035719 公开了羧甲基纤维素乙酸丁酸酯在木材着色配制料中用于在面漆下提供良好附着力的用途。

[0036] 在本领域中,对于可为涂料组合物等提供适合的性能,不过度增高组合物的粘度,并且此外可分散于水中的纤维素酯存在需求。

[0037] 本发明的概述

[0038] 根据本发明的羧烷基纤维素酯具有低的分子量,具有高的最高取代度(高度可取代的),并且提供了高固体分、低粘度涂料组合物,没有通常与低分子量纤维素酯有关的缺陷,比如脆性薄膜的形成。当与一种或多种树脂结合用作涂料添加剂时,本发明的酯本身不过度增高组合物的粘度,提供了普通纤维素酯的优点,没有通常与它们的用途有关的缺陷,比如为了保持所需粘度的有机溶剂水平的不希望增高。根据本发明的羧烷基纤维素酯可分散于水中,为涂料配制者提供了更宽范围的溶剂选择。

[0039] 这些新型羧烷基纤维素酯具有高的最高取代度(DS)/在完全酯化或部分水解形式的纤维素骨架上的脱水葡萄糖单元,通常具有不高于大约 1.0 (< 1.0 DS 羟基)的羟基 DS。本发明的羧烷基纤维素酯的每脱水葡萄糖单元的最高取代度是大约 3.08 到大约 3.50。这些新型酯可溶于各种各样的有机溶剂,为涂料配制者提供了宽范围的溶剂选择。它们对高固体分涂料的溶液和喷雾剂粘度具有最小的影响。这些材料显示了优异的相容性,当与其它涂料树脂共混时,从而与普通纤维素酯相比,可以与更多的涂料树脂形成透明薄膜。

[0040] 本发明的详细说明

[0041] 申请人出乎意料地发现,预计缺乏提供普通分子量羧烷基纤维素酯的性能特性所需的性能的相对低分子量羧烷基纤维素酯能够引入到涂料组合物中,不会过度增高粘度,以及无需在制备含有普通 CMCAB 的水基涂料组合物中通常必需的高溶剂水平。还令人惊奇的是,当施涂和固化涂料组合物时,所得涂层的性能在许多方面比得上使用普通分子量羧烷基纤维素酯制备的那些。

[0042] 通过参考以下本发明的详细说明和其中包含的实施例可以更容易地理解本发明。

[0043] 在公开和说明本发明的物质组合物和方法之前,应该理解的是,除非另有规定,本发明不限于特定合成方法或特定配制料,照此,可以不同于公开内容。还应该理解的是,所用术语仅用来说明特定实施方案,不用来限制本发明的范围。

[0044] 单数形式包括复数指示物,除非文中明显另有规定。

[0045] 任选的或任选地是指随后描述的事件或情况可以发生或不发生。该描述既包括发生了该事件或情况的例子,也包括了不发生的例子。

[0046] 范围在本文中 can 表示为从“大约”一个特定值,和 / 或到“大约”另一特定值。当表示这种范围时,应该理解的是,另一个实施方案是从一个特定值和 / 或到该另一个特定值。

[0047] 在整个申请中,如果参考了专利或出版物,那么这些参考文献的全部公开内容意图引入本申请供参考,以便更充分说明本发明所涉及的现有技术状态。

[0048] 在整个公开物中使用的 CMCAB 是指羧甲基纤维素乙酸丁酸酯;CMCAP 是指羧甲基纤维素乙酸丙酸酯;CMCA 是指羧甲基纤维素乙酸酯;HS-CMCAB 是指根据本发明的发明高固体分羧甲基纤维素乙酸丁酸酯,具有高的最高取代度,低聚合度,低特性粘度(IV)和低分子量;CAB 是指纤维素乙酸丁酸酯;以及 CAP 是指纤维素乙酸丙酸酯。

[0049] 在一个方面,本发明涉及每脱水葡萄糖单元具有大约 3.08 到大约 3.50 的最高取代度的羧基(C_1-C_3)烷基纤维素酯,并且具有下列取代:每脱水葡萄糖单元具有大约 0.20 到大约 1.2 的羧基(C_1-C_3)烷基的取代度,每脱水葡萄糖单元具有大约 0 到大约 1.0 的羟基的取代度,每脱水葡萄糖单元具有大约 0 到大约 3.30 的 C_3-C_4 酯的取代度,以及每脱水葡萄糖单元具有 0 到大约 3.30 的乙酰基的取代度;并且表现了在 25°C 下在苯酚 / 四氯乙烷的 60/40(wt/wt) 溶液中测定的大约 0.05 到大约 0.18dL/g,或大约 0.05 到大约 0.15dL/g 的比浓对数粘度;大约 1,000 到大约 7,000 的数均分子量(M_n);大约 1,500 到大约 23,000 的重均分子量(M_w);以及大约 1.20 到大约 7.0 的多分散性。在与本申请一起提交的待审查申请中单独研究了缺乏羧基烷基官能团的类似纤维素酯。

[0050] 在根据本发明的各种实施方案中,羧基(C_1-C_3)烷基纤维素酯可以是羧甲基纤维素乙酸丁酸酯,并且可以包括大约 0 到大约 0.69,或大约 0.66 到大约 1.20,或大约 1.15 到大约 1.76,或大约 1.68 到大约 2.38,或大约 2.27 到大约 2.52,或大约 2.52 到大约 3.20 的取代度的丁酰酯取代。

[0051] 类似地,在各种实施方案中,羧基(C_1-C_3)烷基纤维素酯可以是具有大约 0 到大约 0.69,或大约 0.66 到大约 1.20,或大约 1.15 到大约 1.76,或大约 1.68 到大约 2.38,或大约 2.27 到大约 2.52,或大约 2.52 到大约 3.20 的取代度的具有丙酰酯取代的羧甲基纤维素乙酸丙酸酯。

[0052] 羧基(C_1-C_3)烷基纤维素酯同样可以是羧甲基纤维素乙酸酯,每脱水葡萄糖单元具有大约 0 到大约 0.69,或大约 0.66 到大约 1.20,或大约 1.15 到大约 1.76,或大约 1.68 到大约 2.30,或大约 2.27 到大约 2.52,或大约 2.52 到大约 3.20 的乙酰基取代度。

[0053] 本发明的酯的羧基烷基官能团可以为本发明的酯提供大约 40 到大约 200mg KOH/g 样品,或在这两个值之间的各种范围,比如大约 40 到大约 75mg KOH/g 样品,或大约 75 到大约 105mg KOH/g 样品,或大约 105 到大约 135mg KOH/g 样品,或大约 135 到大约 200mg KOH/g 样品的酸值。

[0054] 在优选的实施方案中,羧基(C_1-C_3)烷基纤维素酯是羧甲基纤维素酯。

[0055] 在一个方面,该酯是每脱水葡萄糖单元具有 0.10 到 0.90 的羟基取代度,1.10 到 2.55 的丁酰基取代度,和大约 0.10 到 0.90 的乙酰基取代度的羧甲基纤维素酯。

[0056] 在一些实施方案中,该酯是每脱水葡萄糖单元具有 0.00 到 0.90,或 0.10 到 0.80,或 0.10 到 0.70 的羟基取代度的羧甲基纤维素酯。

[0057] 在一些实施方案中,本发明的酯的比浓对数粘度是 0.07 到 0.13dL/g。在一些实施方案中,这些酯的数均分子量 (Mn) 是 1,500 到 5,000。

[0058] 在某些实施方案中,每脱水葡萄糖单元的羟基取代度是 0.10 到 0.80,丁酰基的取代度是 1.10 到 2.55,以及乙酰基取代度是 0.10 到大约 0.90。在其它实施方案中,羧基 (C₁-C₃) 烷基纤维素酯是每脱水葡萄糖单元具有大约 0.05 到大约 3.30 的丙酰基取代度,0 到大约 2.00 的乙酰基取代度,以及 0 到大约 1.00 的丁酰基取代度的羧甲基纤维素 乙酸丙酸酯。

[0059] 在本发明一个优选实施方案中,羧基 C₁-C₃ 烷基纤维素酯是羧甲基纤维素酯,和其中 C₃-C₄ 酯包括取代度为 0.01 到 0.66 的丁酰基。

[0060] 在本发明另一个优选实施方案中,羧基 C₁-C₃ 烷基纤维素酯是羧甲基纤维素酯,和其中 C₃-C₄ 酯包括取代度为 0.58 到 1.15 的丁酰基。

[0061] 在本发明另一个优选实施方案中,羧基 C₁-C₃ 烷基纤维素酯是羧甲基纤维素酯,和其中 C₃-C₄ 酯包括取代度为 1.00 到 1.69 的丁酰基。

[0062] 在本发明另一个优选实施方案中,羧基 C₁-C₃ 烷基纤维素酯是羧甲基纤维素酯,和其中 C₃-C₄ 酯包括取代度为 1.45 到 2.27 的丁酰基。

[0063] 在本发明另一个优选实施方案中,羧基 C₁-C₃ 烷基纤维素酯是羧甲基纤维素酯,和其中 C₃-C₄ 酯包括取代度为 2.20 到 3.25 的丁酰基。

[0064] 在本发明另一个优选实施方案中,羧基 C₁-C₃ 烷基纤维素酯是羧甲基纤维素酯,和其中 C₃-C₄ 酯包括取代度为 0.01 到 0.66 的丙酰基。

[0065] 在本发明另一个优选实施方案中,羧基 C₁-C₃ 烷基纤维素酯是羧甲基纤维素酯,和其中 C₃-C₄ 酯包括取代度为 0.58 到 1.15 的丙酰基。

[0066] 在本发明另一个优选实施方案中,羧基 C₁-C₃ 烷基纤维素酯是羧甲基纤维素酯,和其中 C₃-C₄ 酯包括取代度为 1.00 到 1.69 的丙酰基。

[0067] 在本发明另一个优选实施方案中,羧基 C₁-C₃ 烷基纤维素酯是羧甲基纤维素酯,和其中 C₃-C₄ 酯包括取代度为 1.45 到 2.27 的丙酰基。

[0068] 在本发明另一个优选实施方案中,羧基 C₁-C₃ 烷基纤维素酯是羧甲基纤维素酯,和其中每脱水葡萄糖单元具有乙酰基的取代度为 1.95 到 2.68。

[0069] 在本发明另一个优选实施方案中,羧基 C₁-C₃ 烷基纤维素酯是羧甲基纤维素酯,和其中每脱水葡萄糖单元具有乙酰基的取代度为 1.34 到 2.02。

[0070] 在本发明另一个优选实施方案中,羧基 C₁-C₃ 烷基纤维素酯是羧甲基纤维素酯,和其中每脱水葡萄糖单元具有乙酰基的取代度为 2.65 到 3.25。

[0071] 本发明还涉及涂料组合物,比如包括下列组分的那些:a) 大约 0.1 到大约 50wt% 根据权利要求 1 的羧基 (C₁-C₃) 烷基纤维素酯;b) 按组合物中的 (a) 和 (b) 的总重量计,大约 50 到大约 99.9wt% 的至少一种选自聚酯、聚酯-酰胺、纤维素酯、醇酸树脂、聚氨酯、环氧树脂、聚酰胺、丙烯酸树脂、乙烯基聚合物、多异氰酸酯和蜜胺中的树脂;和 c) 至少一种溶剂;其中 (a) 和 (b) 的总重量是 (a)、(b) 和 (c) 的总重量的大约 5 到大约 85wt%。按组合物的总重量计,这些涂料组合物可以进一步包括大约 0.1 到大约 15wt% 的一种或多种涂料

添加剂,选自流平剂,流变剂和流动控制剂;消光剂;颜料润湿和分散剂;表面活性剂;紫外线(UV)吸收剂;UV光稳定剂;调色颜料;去泡和消泡剂;抗沉降剂,抗流挂和增稠剂;抗结皮剂;防泛剂和防浮剂;杀真菌剂和防霉剂;腐蚀抑制剂;增稠剂;或聚结剂。本发明还涉及用此类涂料组合物涂布的成型制品,以及辐射固化性涂料组合物。

[0072] 本发明进一步涉及包含本发明羧基(C_1-C_3)烷基纤维素酯和一种或多种颜料比如氧化铝或云母的颜料分散体。本发明还涉及含有本发明羧基(C_1-C_3)烷基纤维素酯的粉末涂料组合物。该酯还可用于油墨组合物以及通常如在本文中进一步定义的水基涂料组合物。

[0073] 除非另有规定:HS-CMCAB-64是指具有高的最高取代度,低聚合度,低IV,低分子量,中等丁酰基含量(mid-butyryl,大约35到大约45wt%)和大约40到大约75的酸值的发明高固体分羧甲基纤维素乙酸丁酸酯。HS-CMCAB-94是指具有高的最高取代度,低聚合度,低IV,低分子量,中等丁酰基含量(mid-butyryl,大约35到大约45wt%)和大约75到大约105的酸值的发明高固体分羧甲基纤维素乙酸丁酸酯。HS-CMCAB-124是指具有高的最高取代度,低聚合度,低IV,低分子量,中等丁酰基含量(mid-butyryl,大约35到大约45wt%)和大约105到大约135的酸值的发明高固体分羧甲基纤维素乙酸丁酸酯。HS-CMCAB-184是指具有高的最高取代度,低聚合度,低IV,低分子量,中等丁酰基含量(mid-butyryl,大约35到大约45wt%)和大约135到大约200的酸值的发明高固体分羧甲基纤维素乙酸丁酸酯。

[0074] 除非另有规定:HS-CMCAB-62是指具有高的最高取代度,低聚合度,低IV,低分子量,低丁酰基含量(low-butyryl,大约15到大约25wt%)和大约40到大约75的酸值的发明高固体分羧甲基纤维素乙酸丁酸酯。HS-CMCAB-92是指具有高的最高取代度,低聚合度,低IV,低分子量,低丁酰基含量(low-butyryl,大约15到大约25wt%)和大约75到大约105的酸值的发明高固体分羧甲基纤维素乙酸丁酸酯。HS-CMCAB-122是指具有高的最高取代度,低聚合度,低IV,低分子量,低丁酰基含量(low-butyryl,大约15到大约25wt%)和大约105到大约135的酸值的发明高固体分羧甲基纤维素乙酸丁酸酯。HS-CMCAB-182是指具有高的最高取代度,低聚合度,低IV,低分子量,低丁酰基含量(low-butyryl,大约15到大约25wt%)和大约135到大约200的酸值的发明高固体分羧甲基纤维素乙酸丁酸酯。

[0075] 类似地,除非另有规定:HS-CMCAB-63是指具有高的最高取代度,低聚合度,低IV,低分子量,低-中等丁酰基含量(low-mid butyryl,大约25到大约35wt%)和大约40到大约75的酸值的发明高固体分羧甲基纤维素乙酸丁酸酯。HS-CMCAB-93是指具有高的最高取代度,低聚合度,低IV,低分子量,低-中等丁酰基含量(low-mid butyryl,大约25到大约35wt%)和大约75到大约105的酸值的发明高固体分羧甲基纤维素乙酸丁酸酯。HS-CMCAB-123是指具有高的最高取代度,低聚合度,低IV,低分子量,低-中等丁酰基含量(low-mid butyryl,大约25到大约35wt%)和大约105到大约135的酸值的发明高固体分羧甲基纤维素乙酸丁酸酯。HS-CMCAB-183是指具有高的最高取代度,低聚合度,低IV,低分子量,低-中等丁酰基含量(low-mid butyryl,大约25到大约35wt%)和大约135到大约200的酸值的发明高固体分羧甲基纤维素乙酸丁酸酯。

[0076] 此外,除非另有规定:HS-CMCAB-65是指具有高的最高取代度,低聚合度,低IV,低分子量,高丁酰基含量(high-butyryl,大约45到大约55wt%)和大约40到大约75的酸值

的发明高固体分羧甲基纤维素乙酸丁酸酯。HS-CMCAB-95 是指具有高的最高取代度,低聚合度,低 IV,低分子量,高丁酰基含量 (high-butyryl, 大约 45 到大约 55wt%) 和大约 75 到大约 105 的酸值的发明高固体分羧甲基纤维素乙酸丁酸酯。HS-CMCAB-125 是指具有高的最高取代度,低聚合度,低 IV,低分子量,高丁酰基含量 (high-butyryl, 大约 45 到大约 55wt%) 和大约 105 到大约 135 的酸值的发明高固体分羧甲基纤维素乙酸丁酸酯。HS-CMCAB-185 是指具有高的最高取代度,低聚合度,低 IV,低分子量,低丁酰基含量 (high-butyryl, 大约 45 到大约 55wt%) 和大约 135 到大约 200 的酸值的发明高固体分羧甲基纤维素乙酸丁酸酯。

[0077] 此外,除非另有规定:HS-CMCAB-61 是指具有高的最高取代度,低聚合度,低 IV,低分子量,低丁酰基含量 (low butyryl, 大约 0.1 到大约 15wt%) 和大约 40 到大约 75 的酸值的发明高固体分羧甲基纤维素乙酸丁酸酯。HS-CMCAB-91 是指具有高的最高取代度,低聚合度,低 IV,低分子量,低丁酰基含量 (low butyryl, 大约 45 到大约 55wt%) 和大约 75 到大约 105 的酸值的发明高固体分羧甲基纤维素乙酸丁酸酯。HS-CMCAB-121 是指具有高的最高取代度,低聚合度,低 IV,低分子量,低丁酰基含量 (low butyryl, 大约 45 到大约 55wt%) 和大约 105 到大约 135 的酸值的发明高固体分羧甲基纤维素乙酸丁酸酯。HS-CMCAB-182 是指具有高的最高取代度,低聚合度,低 IV,低分子量,低丁酰基含量 (low butyryl, 大约 45 到大约 55wt%) 和大约 135 到大约 200 的酸值的发明高固体分羧甲基纤维素乙酸丁酸酯。

[0078] 因此,在一个实施方案中,提供了羧基 (C_1-C_3) 烷基纤维素乙酸丁酸酯,优选羧甲基纤维素乙酸丁酸酯,具有大约 3.08 到大约 3.50 的最高取代度,每脱水葡萄糖单元 0.20 到 1.20 的羧基 (C_1-C_3) 烷基,优选羧甲基取代度,每脱水葡萄糖单元具有大约 0 到 1.0 的羟基取代度,每脱水葡萄糖单元具有大约 0 到大约 3.30 的丁酰基取代度,每脱水葡萄糖单元具有 0.00 到 3.30 的乙酰基取代度,并且具有在 25°C 下在苯酚 / 四氯乙烷的 60/40 (wt/wt) 溶液中测定的 0.05 到 0.18dL/g, 或 0.05 到 0.15dL/g 的比浓对数粘度。比浓对数粘度也可以是 0.07 到 0.13dL/g。每脱水葡萄糖单元具有羧甲基的取代度可以是 0.20 到 0.75, 每脱水葡萄糖单元具有羟基的取代度是 0.10 到 0.90, 每脱水葡萄糖单元具有丁酰基的取代度是 1.10 到 3.25, 以及每脱水葡萄糖单元具有乙酰基的取代度是 0.10 到 0.90。

[0079] 作为另一个实施方案,提供了羧基 (C_1-C_3) 烷基纤维素乙酸丙酸酯,优选羧甲基纤维素乙酸丙酸酯,具有大约 3.08 到大约 3.50 的最高取代度,每脱水葡萄糖单元大约 0.20 到大约 1.20 的羧甲基取代度,每脱水葡萄糖单元具有大约 0.00 到 1.0 的羟基取代度,每脱水葡萄糖单元具有大约 0.80 到大约 3.30 的丙酰基取代度,每脱水葡萄糖单元具有 0.00 到 2.00 的乙酰基取代度,并且具有在 25°C 下在苯酚 / 四氯乙烷的 60/40 (wt/wt) 溶液中测定的 0.05 到 0.18dL/g 的比浓对数粘度。比浓对数粘度也可以是 0.07 到 0.13dL/g。每脱水葡萄糖单元的羧甲基取代度可以是 0.20 到 0.50, 羟基的取代度是 0.10 到 0.90, 丙酰基的取代度是 1.10 到 3.25, 以及乙酰基的取代度是 0.10 到 0.90。

[0080] 作为另一个实施方案,提供了羧基 (C_1-C_3) 烷基纤维素乙酸酯,优选羧甲基纤维素乙酸酯,具有大约 3.08 到大约 3.50 的最高取代度,每脱水葡萄糖单元大约 0.20 到大约 1.20 的羧甲基取代度,每脱水葡萄糖单元具有大约 0.00 到 1.0 的羟基取代度,每脱水葡萄糖单元具有大约 0.80 到 3.30 的丙酰基取代度,每脱水葡萄糖单元具有 0.00 到 2.00 的乙酰基取代度,并且具有在 25°C 下在苯酚 / 四氯乙烷的 60/40 (wt/wt) 溶液中测定的 0.05 到 0.18dL/g 的比浓对数粘度。另外,比浓对数粘度也可以是 0.07 到 0.13dL/g。每脱水葡萄糖

糖单元的羧甲基取代度可以是 0.20 到 0.50, 羟基的取代度是 0.10 到 0.90, 以及乙酰基的取代度是 2.62 到 3.12。

[0081] 不同等级和来源的羧烷基纤维素可以获得, 并且可根据本发明使用, 尤其可以选自棉绒, 针叶木浆, 硬木纸浆, 玉米纤维和其它农业来源, 以及细菌纤维素。用于制备本发明的纤维素酯的羧烷基纤维素的来源对于提供具有适合的性能的产品是重要的。通常优选的是, 使用溶解级羧烷基纤维素作为制备本发明的羧烷基纤维素酯的原料。更优选的是, 溶解级羧烷基纤维素具有高于 94% 的 α -纤维素含量。本领域的那些技术人员还会认识到, 使用不同来源的羧烷基纤维素需要改变反应条件 (例如温度, 催化剂加量, 时间), 以便考虑到纤维素反应性的任何差别。

[0082] 本发明的羧烷基纤维素酯 (可以是羧基 (C_1-C_3) 烷基纤维素酯, 优选羧甲基纤维素酯) 可以通过多步方法来制备。在该方法中, 用含水硫酸将羧甲基纤维素转化为质子化形式, 然后用水洗涤, 从而除去硫酸。这之后用链烷酸比如乙酸溶剂交换来进行水置换, 随后用高级链烷酸 (丙酸或丁酸) 处理, 获得了用适当链烷酸润湿的活化羧甲基纤维素。应该指出的是, 不同等级和来源的溶解级羧甲基纤维素可供利用, 并且可以从棉绒, 针叶木浆和硬木木浆中选择。

[0083] 接下来, 活化羧甲基纤维素用所需酸酐在强酸催化剂比如硫酸的存在下处理, 获得具有较低分子量的完全取代的羧甲基纤维素酯。将最终溶液 (由水和链烷酸组成) 缓慢加入到无水“掺杂物”溶液中, 以便从羧甲基纤维素骨架上除去结合的硫。该最后添加使得缓慢过渡到无水点, 在反应介质中获得了低水浓度和高温 (作为水与过量酸酐反应的放热的结果) 的一段时间。这对于从羧甲基纤维素骨架上水解结合的硫来说是重要的。该产品然后使用硫酸水解, 从而提供部分取代的羧甲基纤维素酯。水解对于提供在有机溶剂中的无凝胶溶液以及提供与在涂料应用中的其它树脂更好的相容性是重要的。在水解过程中暴露的羟基也是在许多涂料应用中的重要交联位点。

[0084] 接下来, 在酯化或水解反应完成之后, 通过添加化学计算量的溶于水的碱金属或碱土金属链烷酸盐 (例如乙酸镁) 和链烷酸比如乙酸来中和硫酸。强酸催化剂的中和对于最终产品的最佳热和水解稳定性是重要的。

[0085] 最后, 通过以下方法分离完全取代或部分水解形式的羧甲基纤维素酯: 用等体积的乙酸稀释最终中和的“掺杂物”, 随后将稀释的“掺杂物”沉淀到其重量的大约 20-30 倍的水中, 获得了容易用去离子水洗涤, 从而有效除去残留有机酸和无机盐的颗粒。在许多情况下, 首先形成了相当粘的沉淀物。该沉淀物可以通过用新鲜水交换沉淀液体和将沉淀物静置来硬化。硬化的沉淀物然后可以容易地洗涤, 必要时进行研磨。

[0086] 本发明羧烷基纤维素酯的关键描述信息因此是羧烷基官能度 (和因此酸值), 各种酯基的取代度 (即, 一般使用取代度或 wt%, 并在本申请的其它部分中详细论述), 羟基水平, 以及聚合物骨架的大小, 后者可以由 IV、粘度和 GPC 数据推断)。影响这样生产的发明纤维素混合酯的所得组成的关键因素是: 起始原料的羧烷基水平, 乙酸酐水平, 乙酸水平, 丁酸酐 (或丙酸酐) 水平, 丁酸 (或丙酸) 水平, 水含量, 纤维素水平, 催化剂类型, 催化剂水平, 时间和温度。本领域的技术人员清楚, 在酯化过程中使用较高的催化剂加量、较高温度和 / 或较长反应时间来生产分子量低于普通酯的本发明纤维素酯。

[0087] 根据本发明的羧烷基纤维素酯可以具有大约 1,500 到大约 23,000; 优选大约

2,000 到大约 8,500 的重均分子量 M_w (通过 GPC 测定) 和大约 1,000 到大约 7,000 的数均分子量 M_n (通过 GPC 测定); 和大约 1.2 到大约 7, 优选大约 1.2 到大约 4.5, 更优选大约 1.2 到大约 3 的多分散性 (定义为 M_w/M_n)。

[0088] 传统上, 纤维素酯, 包括羧烷基纤维素酯在内, 被认为具有 3.0 的最高取代度。3.0 的 DS 表示在纤维素中具有可衍生化的 3.0 个反应性羟基。天然纤维素是具有 700-2,000 的聚合度的大型多糖, 因此最高 DS 是 3.0 的假设大致是恰当的。然而, 当聚合度降低时, 多糖骨架的端基变得相对更重要的。在根据本发明的羧烷基纤维素酯中, 通过改变在各种溶剂中的溶解度和与各种涂料树脂的相容性, 最大 DS 的这种变化影响了酯的性能。

[0089] 表 1 给出了各种聚合度的 DS_{Max} 。从算术上讲, 为了具有 3.00 的最高 DS, 需要 401 的聚合度。如表所示, 随 DP 降低而发生的 DS_{Max} 的增高是缓慢的, 并且在极大程度上, 假定 3.00 的最高 DS 是可接受的。然而, 一旦 DP 足够低, 例如 21 的 DP, 那么适当的是使用不同的最高 DS 用于所有计算。

[0090] 表 1

[0091]

DP	DS_{Max}		DP	DS_{Max}
1	5.00		16	3.13
2	4.00		17	3.12
3	3.67		18	3.11
4	3.50		19	3.11
5	3.40		20	3.10
6	3.33		21	3.10
7	3.29		22	3.09
8	3.25		23	3.09
9	3.22		24	3.08
10	3.20		25	3.08
11	3.18		50	3.04
12	3.17		75	3.03
13	3.15		100	3.02
14	3.14		134	3.01
15	3.13		401	3.00

[0092] 本发明因此提供了具有高取代度和低聚合度的羧烷基纤维素酯。

[0093] 不受任何理论制约, 我们认为, 本发明的羧烷基纤维素酯表现了羟基的相当无规的取代型式。我们认为该羟基的无规取代型式由在酯基水解之前的分子量降低步骤所导致。现有技术方法的低分子量纤维素酯产物据信表现了非无规取代型式, 尤其在非还原末端的 C-4 和在还原末端的 C-1 (RT1)。现有技术的产物一般在 C-4 具有羟基和在 C-1 (RT-1)

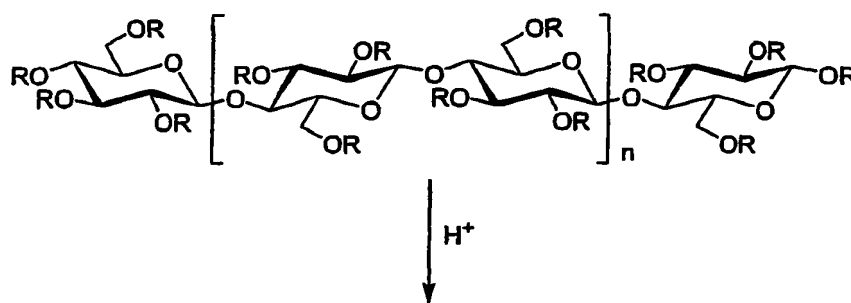
具有羟基或酯,取决于该方法是水解还是醋解反应。

[0094] 不受任何理论制约,在路线 1 中提供的广泛接受的机理可以有助于读者形象化以上陈述。在路线 1 中提供的建议机理描述了具有高聚合度的多糖的反应,在 C4 和 RT1 的基团的性质受所发生的裂解的量的影响。当越来越多的糖苷键被裂解时,在有意义的两个碳, C4 和 RT1 上的取代增加到高水平。路线 1 仅显示了被裂解的一个糖苷键,因此仅一个 C4 和一个 RT1 位置具有由现有技术产生的产物所显示的取代型式。当越来越多的位置被裂解时,在 C4 和 RT1 的取代型式的效果变得相对更重要。

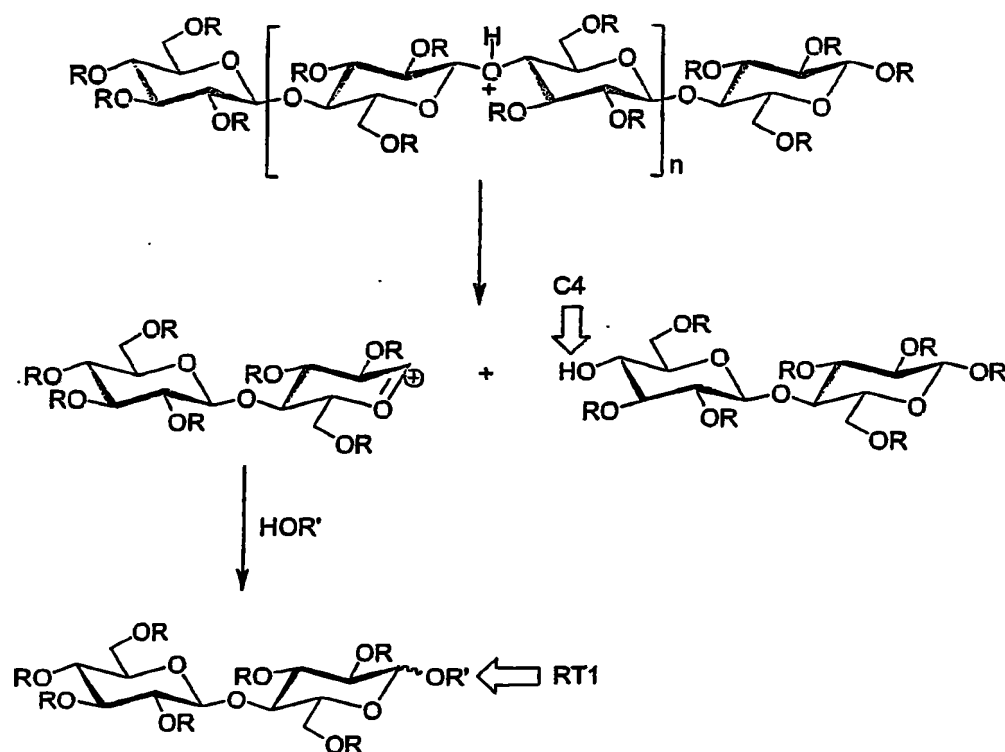
[0095] 用于制备本发明的产物的方法获得了大约具有所需聚合度的全酯化酯(不包括羧烷基化的位置),而反应混合物仍然是无水的(即在水解之前)。结果,在本发明的产物的制备过程中酯的水解据信产生了在整个纤维素骨架上基本无规分布的羟基。该看法部分是基于由根据本发明的酯所显示的独特溶解度分布。本领域的技术人员会认识到,在动态控制条件下,水解优选在某些位点发生(例如 $C6 \gg C2 > C3$)。在本发明中实施的该水解过程在热力学控制下(即,在平衡条件下)进行,这据信导致了羟基官能团在纤维素骨架上的更无规的分布。

[0096] 路线 1、建议的糖苷键的水解和醋解的机理

[0097]



[0098]



[0099] 本发明的羧烷基纤维素酯可通过用剪切将纤维素酯和颜料共混以分散颜料来用于颜料分散体。以这种方式,可以容易地将颜料分散于涂料配制料,从而使用最少量的颜料提供了高着色能力和良好的透明性。这种颜料分散体可以通过使用本发明的纤维素酯代替普通羧烷基纤维素酯来改进。

[0100] 本发明的羧烷基纤维素酯还为颜料分散体赋予了显著改进的润湿性能。可以制备大约 20 : 80 到 50 : 50 的颜料 : 酯重量比的羧烷基纤维素的 C_2 - C_4 酯和颜料的混合物。这些分散体可以用球磨机、Kady 磨机、砂磨机等制备。本发明的高 DS_{Max} , 低 DP 羧烷基纤维素酯与普通羧烷基纤维素酯相比具有优点,因为它们对粘度具有很小的影响,因此使得可以使用具有较高粘结剂加量的配制料。

[0101] 因此,本发明提供了颜料分散体,该分散体包含大约 20-77wt% 的颜料和相应大约 33 到 80wt% 的羧烷基纤维素的 C_2 - C_4 酯,后者具有在 25°C 下在苯酚 / 四氯乙烷的 60/40 (wt/wt) 溶液中测定的大约 0.05 到大约 0.15dL/g 的比浓对数粘度,以及大约 0.8 到大约 3.5 的 C_2 - C_4 酯的取代度 / 脱水葡萄糖单元。

[0102] 以上聚合物可容易地配制成喷漆或瓷漆涂料,其中它们用作流变改性剂和 / 或粘结剂组分,提供了改进铝薄片取向和改进的硬度。它们能够为各种基材,尤其金属和木材提供了透明如水、高光泽的防护涂层。

[0103] 与普通羧甲基纤维素乙酸丁酸酯 (CMCAB-641-0.5) 比较,本发明的羧烷基纤维素酯,尤其高 DS_{Max} , 低 DP 羧烷基纤维素乙酸丁酸酯表现了基本同等,通常改进的溶解度和相容性 (即,薄膜透明度) 特性。例如,HS-CMCAB-64 可溶于 DIBK (可溶是指在既定溶剂或溶剂共混物中在 10% 溶剂载量下完全溶解) 和 CMCAB-641-0.5 是不溶的。另外,HS-CMCAB-64 可溶于 Eastman C-11Ketone (饱和和不饱和的线性和环状酮的混合物),而 CMCAB-641-0.5 是仅部分可溶的。另外,HS-CMCAB-64 可溶于甲苯 / 乙酸乙酯 (70 : 30), MAK, 乙酸乙酯,丙

酸正丁酯,乙酸正丁酯,丙酸正丙酯,和 Eastman PP,而 CMCAB-641-0.5 在前述溶剂和溶剂共混物中产生了凝胶。

[0104] 本发明的某些酯在其中具有溶解性的典型溶剂的实例包括丙酮,甲基乙基酮,甲基异丁基酮,甲基戊基酮,甲基丙基酮,2-丙氧基乙醇,2-丁氧基乙醇,3-乙氧基丙酸乙酯,乙醇,甲醇,异丙醇,双丙酮醇,乙二醇单丁基醚乙酸酯,乙酸乙酯,乙酸丙酯,乙酸异丙酯,乙酸丁酯,乙酸异丁酯,二甘醇乙醚,Eastman PM acetate(丙二醇甲基醚乙酸酯),Eastman EB acetate(乙二醇丁基醚乙酸酯),Eastman PM Solvent(丙二醇单甲醚),Eastman DM Solvent(二甘醇甲醚),Eastman PB Solvent(丙二醇单丁基醚),Eastman DE Solvent(二甘醇乙醚),Eastman PP Solvent(丙二醇单丙基醚),Eastman EPSolvent(乙二醇单丙基醚),Eastman EB Solvent(乙二醇单丁基醚),Eastman 95% Tecsol C(乙醇与作为变性剂的甲醇,MIBK 和乙酸乙酯与 5%水),N-甲基吡咯烷酮,Eastman EEP Solvent(3-乙氧基丙酸乙酯),和通常用于涂料组合物的其它挥发性惰性溶剂。例如,本发明的酯的有机溶液可以通过添加 1-1000 份的溶剂/份的酯来制备;1.5-9 份的溶剂/份的酯是优选的。

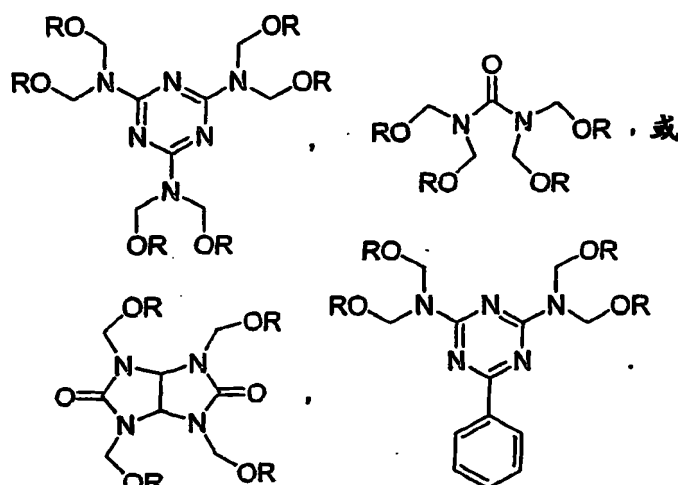
[0105] 本领域的技术人员会认识到,羧烷基纤维素的溶解度由许多因素来决定,包括羧烷基含量,羧酸官能团的中和度,酯的取代度,酯的性质,羟基的取代度,取代型式,和粘度。本发明的羧烷基纤维素酯可溶于各种各样的溶剂。

[0106] 本发明的羧烷基纤维素的 C_2-C_4 酯可用作流变改性剂。在低浓度(基于总配制料的 $< 5\text{wt}\%$)下,涂料混合物显示了随低至 $0.5\text{wt}\%$ 浓度的羧烷基纤维素的 C_2-C_4 酯的改变的指数粘度改变。这种快速粘度增高在高固体分喷涂应用中对于降低流动和流挂是特别有用的。该结果是出乎意料的,因为这些酯具有短骨架链长度,所以不能预期有足够的链缠结来提供效果。

[0107] 此外,本发明的酯是相对硬的聚合物,即大约 12 努普硬度单位(KHU),并且具有高的玻璃化转变温度。它们能够加入到其它树脂中,以便改进涂层硬度和改进性能比如滑爽性,抗流挂性,和耐磨损性。为了进一步改进韧性,可以添加交联剂比如蜜胺或异氰酸酯,以便与这些酯或其它树脂反应。

[0108] 本发明的酯可以具有游离羟基,因此可以与交联剂比如蜜胺类和异氰酸酯类一起使用。这些蜜胺优选是具有许多 $-N(\text{CH}_2\text{OR})_2$ 官能团的化合物,其中 R 是 C_1-C_4 烷基,优选甲基。一般,蜜胺交联剂可以选自下式的化合物,其中 R 独立地是 C_1-C_4 烷基:

[0109]



[0110] 在这方面,优选的交联剂包括六甲氧基甲基胺,四甲氧基甲基苯并胍胺,四甲氧基甲基脒,混合丁氧基/甲氧基取代蜜胺等。尤其优选的蜜胺交联剂是六甲氧基甲基胺。

[0111] 典型的异氰酸酯交联剂和树脂包括六亚甲基二异氰酸酯 (HMDI),异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI),和甲苯二异氰酸酯。

[0112] 本发明的羧烷基纤维素酯是高固体分涂料配制料的有效流动添加剂。将根据本发明的羧烷基纤维素酯加入到高固体分涂料配制料中一般导致了在固化/干燥时薄膜表面缺陷的消除(即,针眼和桔皮的消除)。与普通羧烷基纤维素酯相比,高 DS_{Max} ,低 DP 羧烷基纤维素酯所具有的显著优点是,这些新型酯在加入到高固体分涂料配制料中时对溶液和/或喷涂剂粘度具有最小的影响。相对于有机溶剂的固体百分率可以增高,因此降低了配制料的 VOC。普通羧烷基纤维素酯可以作为流动添加剂用于这些相同应用,但在许多情况下,固体分的降低通常必须伴有普通羧烷基纤维素酯的增加。也就是说,必须增高溶剂水平,以便保持所希望的粘度。

[0113] 因此,本发明还提供了涂料组合物,它包含 (a) 以所述组合物中的 (a) 和 (b) 的总重量为基准计,大约 0.1 到大约 50wt% 的羧基 (C_1-C_3) 烷基纤维素的 C_2-C_4 酯,该酯具有在 25°C 下在苯酚/四氯乙烷的 60/40 (wt/wt) 溶液中测定的大约 0.05 到大约 0.15dL/g 的比浓对数粘度,每脱水葡萄糖单元具有高于 0.2 到大约 0.75 的羧基 (C_1-C_3) 烷基的取代度,以及每脱水葡萄糖单元具有大约 1.5 到大约 3.30 的 C_2-C_4 酯的取代度;

[0114] (b) 以所述组合物中的 (a) 和 (b) 的总重量为基准计,大约 50 到大约 99.9wt% 的选自聚酯、聚酯-酰胺、纤维素酯、醇酸树脂、聚氨酯、环氧树脂、聚酰胺、丙烯酸树脂、乙烯基聚合物、多异氰酸酯和蜜胺类中的树脂;和

[0115] (c) 有机溶剂或溶剂混合物;

[0116] 其中 (a) 和 (b) 的总重量是 (a)、(b) 和 (c) 的总重量的大约 5 到 70wt%。

[0117] 在本发明的组合物中, (a), (b) 和 (c) 的总重量当然等于 100%。

[0118] 本发明的羧基 (C_1-C_3) 烷基纤维素酯还可以在水基涂料组合物中应用。例如,这些酯可以溶于有机溶剂,部分中和,以及分散于水中。此类溶剂的实例包括、但不限于 2-丁酮,甲基戊基酮,甲醇,乙醇,3-乙氧基丙酸乙酯,乙二醇单乙醚,乙二醇单丙基醚,和乙二醇单丁基醚等。本发明的改性羧基 (C_1-C_3) 烷基纤维素酯在水中的分散体可以通过用胺提供羧酸侧基的大约 25 到大约 100% 中和度来获得。典型的胺包括、但不限于氨,吡啶,4-乙基

吗啉,二乙醇胺,三乙醇胺,乙醇胺,三丁基胺,二丁基胺,二甲基氨基乙醇,和 2-氨基-2-甲基-1-丙醇。

[0119] 在这些实施方案的分散涂料组合物中的适合的含水溶剂的量可以是大约 50 到大约 90wt%,或者大约 75 到大约 90wt%的总涂料组合物。

[0120] 因此,作为本发明的另一个方面,提供了水基涂料组合物,它包含:

[0121] (a) 以所述组合物中的 (a) 和 (b) 的总重量为基准计,大约 0.1 到大约 50wt%的羧基 (C_1-C_3) 烷基纤维素的 C_2-C_4 酯,该酯具有在 25°C 下在苯酚/四氯乙烷的 60/40 (wt/wt) 溶液中测定的大约 0.05 到大约 0.15dL/g 的比浓对数粘度,每脱水葡萄糖单元具有高于 0.20 到大约 0.75 的羧基 (C_1-C_3) 烷基的取代度,以及每脱水葡萄糖单元具有大约 1.50 到大约 3.30 的 C_2-C_4 酯的取代度;其中在所述羧基 (C_1-C_3) 烷基纤维素的 C_2-C_4 酯上的一部分游离羧基用氨或胺中和;

[0122] (b) 以 (a) 和 (b) 的总重量为基准计,至少 50wt%的选自聚酯、聚酯-酰胺、纤维素酯、醇酸树脂、聚氨酯、环氧树脂、聚酰胺、丙烯酸树脂、乙烯基聚合物、聚氨酯和蜜胺类中的相容性水溶性或水分散性树脂;

[0123] (c) 水;和

[0124] (d) 有机溶剂;

[0125] 其中 (a) 和 (b) 的总重量是总组合物的 5-50wt%和有机溶剂占组合物总重量的低于 20wt%。

[0126] 作为本发明的另一个方面,以上组合物进一步包括一种或多种涂料添加剂。此类添加剂一般以组合物的总重量的大约 0.1-15wt%的量存在。此类涂料添加剂的实例包括流平剂,流变剂和流动控制剂比如聚硅氧烷,氟烃或纤维素;消光剂;颜料润湿和分散剂;表面活性剂;紫外线 (UV) 吸收剂;UV 光稳定剂;调色颜料;去泡和消泡剂;抗沉降剂,抗流挂剂和增稠剂;抗结皮剂;防泛剂和防浮剂;杀真菌剂和防霉剂;腐蚀抑制剂;增稠剂;或聚结剂。

[0127] 其它涂料添加剂的具体实例可以在由 the National Paint &Coating Association,1500 Rhode Island Avenue, N.W., Washington, D.C. 20005 出版的 Raw Material Index 中找到。

[0128] 消光剂的实例包括以 SYLOID™ 的商标购自 Davison Chemical Division of W. R. Grace & Company 的合成硅石;以 HERCOFLAT™ 的商标购自 Hercules Inc. 的聚丙烯;以 ZEOLEX™ 的商标购自 J. M. Huber Corporation 的合成硅酸盐;和聚乙烯。

[0129] 分散剂和表面活性剂的实例包括丁二酸双十三烷基酯磺酸钠,丁二酸二(2-乙基己基)酯磺酸钠,丁二酸二己酯磺酸钠,丁二酸二环己酯磺酸钠,丁二酸二戊基酯磺酸钠,丁二酸二异丁酯磺酸钠,异癸基磺基丁二酸二钠,磺基丁二酸的乙氧基化醇半酯二钠,烷基酰胺基聚乙氧基磺基丁二酸二钠,N-(1,2-二羧基-乙基)-N-十八烷基磺基丁二酰胺酸四钠,N-十八烷基磺基丁二酰胺酸二钠,硫酸化乙氧基化壬基苯酚,2-氨基-2-甲基-1-丙醇等。

[0130] 粘度、悬浮和流动控制剂的实例包括聚氨基酰胺磷酸盐,聚胺酰胺的高分子量羧酸盐,以及不饱和和脂肪酸的烷基胺盐,全部可以 ANTITERRA™ 的商标购自 BYK Chemie USA。其它实例包括聚硅氧烷共聚物,聚丙烯酸酯溶液,纤维素酯,羟乙基纤维素,疏水改性羟乙

基纤维素,羟丙基纤维素,聚酰胺蜡,聚烯烃蜡,羧甲基纤维素,聚丙烯酸铵,聚丙烯酸钠,和聚环氧乙烷。

[0131] 几种专利消泡剂可以市购,例如在 Buckman Laboratories Inc. 的商标 BRUBREAK 下,在 BYK Chemie, USA 的 BYK™ 商标下,在 Henkel Corp./Coating Chemicals 的 FOAMASTER™ 和 NOPCO™ 商标下,在 theDrew Industrial Division of Ashland Chemical Company 的 DREWPLUS™ 商标下,在 Troy Chemical Corporation 的 TROYSOL™ 和 TROYKYD™ 商标下,和在 Union Carbide Corporation 的 SAGTM 商标下。

[0132] 杀真菌剂、防霉剂和生物杀伤剂的实例包括 4,4-二甲基噁唑烷,3,4,4-三甲基-噁唑烷,改性偏硼酸钡,N-羟基-甲基-N-甲基二硫代氨基甲酸钾,2-(硫氰基-甲硫基)苯并噁唑,二甲基二硫代氨基甲酸钾,金刚烷,N-(三氯甲硫基)邻苯二甲酰亚胺,2,4,5,6-四氯间苯二腈,邻苯基苯酚,2,4,5-三氯苯酚,脱氢乙酸,环烷酸铜,辛酸铜,有机砷,氧化三丁基锡,环烷酸锌,和 8-羟基喹啉铜。

[0133] UV 吸收剂和 UV 光稳定剂的实例包括取代二苯甲酮,取代苯并三唑,位阻胺,和位阻苯甲酸酯(它们可以 Cyasorb UV 的购自 American Cyanamide Company,以及可以 TINUVIN 的商标购自 Ciba Geigy),以及膦酸二乙基-3-乙酰基-4-羟基-苄基酯,4-十二烷氧基-2-羟基二苯甲酮,和间苯二酚单苯甲酸酯。

[0134] 为了制备根据本发明的涂布制品,将含有本发明的羧烷基纤维素酯的配制涂料组合物施涂于基材,并进行干燥。该基材例如可以是木材;塑料;金属,比如铝或钢;纸板,玻璃;乙酸丁酸纤维素片材;和含有例如聚丙烯、聚碳酸酯、聚酯比如聚对苯二甲酸乙二醇酯,丙烯酸树脂片材的各种共混物以及其它固体基材。

[0135] 适用于根据本发明的涂料组合物的颜料是表面涂层领域的普通技术人员公知的典型有机和无机颜料,尤其在 the Society of Dyers and Colourists 与 the American Association of Textile Chemists and Colorists 出版的 the Colour Index(第三版,第二次修订,1982)中所述的那些。实例包括、但不限于以下:CI 颜料白 6(二氧化钛);CI 颜料红 101(红色氧化铁);CI 颜料黄 42, CI 颜料蓝 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4(酞菁铜);CI 颜料红 49:1;和 CI 颜料红 57:1。

[0136] 在本公开物中所述的普通乙酸丁酸纤维素是如下所示的出自 Eastman Chemical Company, Kingsport, Tennessee 的商品样品:CAB-171-15, CAB-381-0.1, CAB-381-0.5, CAB-381-20, CAB-551-0.01 和 CAB-551-0.2。市购 CMCAB(羧甲基纤维素乙酸丁酸酯)样品是出自 Eastman Chemical Company 的以下这些:CMCAB-641-0.5 和 CMCAB-641-0.2。Desmodur HL 作为在乙酸丁酯中的 60%溶液从 Bayer 获得。

[0137] 根据本公开物,CAB 是指纤维素乙酸丁酸酯;CAP 是指纤维素乙酸丙酸酯;CA 是指乙酸纤维素;CMCAB 是指羧甲基纤维素乙酸丁酸酯;CMCAP 是指羧甲基纤维素乙酸丙酸酯;CMCA 是指羧甲基纤维素乙酸酯;HS-CMCAB 是指根据本发明的发明高固体分羧甲基纤维素乙酸丁酸酯,它具有高的最高取代度,低聚合度,低 IV 和低分子量;HS-CMCAP 是指具有高的最高取代度,低聚合度,低 IV 和低分子量的发明高固体分羧甲基纤维素乙酸丙酸酯;HS-CMCA 是指具有高的最高取代度,低聚合度,低 IV 和低分子量的发明高固体分羧甲基纤维素乙酸酯。

[0138] 在本公开物中,以下术语具有以下给出的含义:

[0139] 渗吸是指由溶剂引起的底漆在清漆中的再溶解和通常导致了底漆颜料 / 金属薄片的斑点状或浑浊外观。

[0140] 高固体分涂料是在配制料中比传统涂料具有更高 % 固体的涂料, 这通常是指具有高于或等于 60 % 的 % 固体含量的涂料配制料。

[0141] 中固体分涂料是在配制料中比低固体分涂料具有更高的 % 固体的涂料, 这通常是指具有 40-60 % 的 % 固体含量的涂料配制料。

[0142] 低固体分涂料是在配制料中具有低 % 固体的涂料, 这通常是指具有低于 40 % 的 % 固体含量的涂料配制料。

[0143] 光泽是用于描述镜面样反射的相对量和性质的主观术语。

[0144] 桔皮现象是类似桔皮质地的漆表面外观。

[0145] 表面缺陷是不利影响涂层外观的涂层表面上的任何异常 ; 实例包括针眼, 凹坑和桔皮。

[0146] 针眼 (针孔) 是以在涂层中的小孔状缺点为特征的薄膜表面缺陷, 它完全贯穿涂层并具有针刺孔的一般外观。

[0147] 凹坑是在涂膜中其中心常常具有下降材料区并具有增高的环形边缘的小碗形凹陷。

[0148] 缩孔是在干燥之后持续存在的小碗形凹陷在湿涂膜中的形成。

[0149] 指触干燥时间是在施涂时间和不粘时间之间的间隔 (即, 涂层达到触摸干燥所需的时间的多少)。

[0150] 还原末端是指不具有在 C1 连接的其它糖的二糖、三糖、寡糖或多糖的末端糖。该 C1 能够用羟基或酯基官能化。

[0151] 非还原末端是指不具有在 C4 连接的其它糖的二糖、三糖、寡糖或多糖的末端糖。该 C4 能够用羟基或酯基官能化。

[0152] 醋解是指糖苷键在不存在水, 但存在催化剂和羧酸 (包括、但不限于乙酸) 的情况下的裂解。

[0153] 水解是指糖苷键在水和催化剂的存在下的裂解。

[0154] 水解还指纤维素酯的酯键在水和催化剂的存在下裂解, 从而在纤维素骨架上形成了游离羟基。

[0155] 闪色是指当观察角色差材料, 比如金属漆膜的角度从垂直改变为近水平时的颜色改变。有时称为闪光或几何条件等色。

[0156] 随角异色是指其中当以既定角度观察时两件不同的涂漆板材的颜色似乎具有良好的一致性, 但在所有其它角度下却是不同的。

[0157] 往复擦是充满溶剂的布在一次向前和向后的运动中在涂层表面上摩擦的作用。

[0158] 前面的一些定义取自 Coatings Encyclopedic Dictionary, ed. LeSota, S. ; 1995, Federation of Societies for Coatings Technology, Blue Bell, PA ; 该文献在本文引入供参考。

[0159] 实验

[0160] ¹NMR 结果使用在 400MHz 下操作的 JEOL Model GX-400NMR 分光计获得。样品管尺寸是 5mm。样品温度是 80 °C, 脉冲延迟是 5 秒以及各实验需要 64 次扫描。化学位移按

与四甲基硅烷相差的 ppm 来报道,用残留 DMSO 作为内参考。残留 DMSO 的化学位移设定为 2.49ppm。

[0161] 对于羧基 (C_1-C_3) 烷基纤维素酯,使用 GC 方法来测定乙酰基、丙酰基和丁酰基,而非 NMR,因为羧基 (C_1-C_3) 烷基的亚甲基不容易与纤维素骨架的环部分分开,使得用 NMR 很难进行绝对 DS 测量。DS 值通过将酸值转化为羧甲基%和使用这与乙酰基、丙酰基和丁酰基的 GC 重量百分率来计算。

[0162] 乙酰基、丙酰基和丁酰基重量百分率通过水解 GC 方法来测定。在该方法中,将大约 1g 的酯称量到称量瓶内,在真空烘箱中在 105℃ 下干燥至少 30 分钟。然后,将 0.500 ± 0.001 g 的样品称重到 250mLErlenmeyer 烧瓶内。向该烧瓶添加 50mL 的 9.16g 异戊酸 (99%) 在 2000mL 吡啶中的溶液。将该混合物加热到回流并保持大约 10 分钟,此后,添加 30mL 的氢氧化钾的异丙醇溶液。将该混合物在回流下加热大约 10 分钟。在搅拌下将该混合物冷却 20 分钟,然后添加 3mL 的浓盐酸。将该混合物搅拌 5 分钟,然后使之沉降 5 分钟。将大约 3mL 的溶液转移到离心管,再离心大约 5 分钟。该液体用具有 $1 \mu m$ FFAP 相的 25M $\times$ 0.53mm 熔凝硅石柱(分流进样和火焰电离检测器)通过 GC 来分析。

[0163] 酰基重量百分率如下计算,其中:

[0164] $C_i = I(\text{酰基})$ 的浓度

[0165] F_i = 组分 I 的相对响应系数

[0166] F_s = 异戊酸的相对响应系数

[0167] A_i = 组分 I 的面积

[0168] A_s = 异戊酸的面积

[0169] $R = (\text{异戊酸的克数}) / (\text{g 样品})$

[0170] $C_i = ((F_i * A_i) / (F_s * A_s)) * R * 100$

[0171] 使用该 GC 方法与 NMR 来测定乙酰基、丙酰基和丁酰基的 wt%,以及说明了所使用的方法。

[0172] 羧基 (C_1-C_3) 烷基纤维素酯的酸值通过滴定法如下所示来测定。将羧基 (C_1-C_3) 烷基纤维素酯的精确称重的等份试样 (0.5-1.0g) 与 50mL 的吡啶混合,并搅拌。向该混合物添加 40mL 的丙酮,随后搅拌。最后,添加 20mL 的水,再次搅拌混合物。采用玻璃/复合电极,用 0.1N 氢氧化钠水溶液来滴定法测量该混合物。还滴定法测量由 50mL 的吡啶,40mL 的丙酮和 20mL 的水组成的空白样品。如下计算酸值,其中:

[0173] E_p = 达到样品的终点的 NaOH 溶液 mL 数

[0174] B = 达到空白的终点的 NaOH 溶液 mL 数

[0175] N = NaOH 溶液 mL 当量浓度

[0176] W_t = 滴定的羧基 (C_1-C_3) 烷基纤维素酯的重量

[0177] 酸值 (mg KOH/g 样品) = $((E_p - B) * N * 56.1) / W_t$ 。

[0178] IV 试验方法

[0179] 除非另有规定,在本发明中所述的纤维素酯和羧基 (C_1-C_3) 烷基纤维素酯的比浓对数粘度 (IV) 通过在毛细管粘度计中测量已知聚合物浓度的溶液的流动时间和空白溶剂的流动时间,然后计算 IV 来测定。

[0180]

$$(n)_{0.50\%}^{25^{\circ}\text{C}} = \frac{\ln \frac{t_s}{t_o}}{C}$$

[0181] 其中：

[0182] (n) = 在 0.50g/100mL 溶剂的聚合物浓度下在 25℃ 下的比浓对数粘度

[0183] $\ln$ = 自然对数

[0184] t_s = 样品流动时间

[0185] t_o = 空白溶剂流动时间

[0186] C = 按 g/100mL 溶剂计的聚合物浓度 = 0.50。

[0187] 将样品制备成 0.50g/100mL 的溶剂 (60 % 苯酚和 40 % 1,1,2,2- 四氯乙烷, 或 “PM95”, 按重量计) 的浓度。将样品 (0.25g) 称量到含有搅拌棒的培养管中, 添加 50.0mL 的 60wt % 苯酚和 40wt % 1,1,2,2- 四氯乙烷 (在本申请中还被描述为 “PM95”)。将该混合物放入到加热器中, 在搅拌 (300rpm) 下加热到 125℃ (7 分钟达到目标温度和 125℃ 下保持 15 分钟)。使样品冷却到室温 (25℃), 然后过滤, 再引入到粘度计 (AVS500 型 -Schott America, Glass & Scientific Products, Inc., Yonker, NY) 中。IV 根据以上等式计算。

[0188] 分子量测定的 GPC 方法

[0189] 使用以下列举的两种方法之一通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定纤维素酯和羧基 (C_1 - C_3) 烷基纤维素酯的分子量分布。

[0190] 方法 1, THF : 如用 THF 作为溶剂通过 GPC 测试所得出的纤维素酯样品的分子量分布在环境温度下在流速为 1mL/min 的用 BHT 稳定的 Burdick and Jackson GPC- 级 THF 中测定。所有其它样品使用如在以下方法 2 中所述的用 NMP 作为溶剂的 GPC 测定。样品溶液通过将大约 50mg 的聚合物溶于 10ml THF 中, 再添加作为流速标记物的 10 μ l 甲苯来制备。使用自动取样器将 50 μ l 各溶液注射到由串联的 5 μ m 保护柱, Mixed-C [®] 和 Oligopore [®] 柱组成的 Polymer Laboratories PLgel [®] 柱组中。洗脱聚合物用保持在 30℃ 的检测池通过差示折射法来检测。检测信号通过 Polymer Laboratories Caliber [®] 数据获取系统记录, 再用 Eastman Chemical Company 开发的软件对色谱图求积分。校准曲线用十八种具有 266 到 3,200,000g/mol 的分子量的几乎单分散聚苯乙烯和 162g/mol 的 1- 苯基己烷测定。分子量分布和平均值作为当量聚苯乙烯值来报告, 或者作为用下列参数通过通用校准程序来计算的真实分子量来报告：

[0191] $K_{PS} = 0.0128$ $a_{PS} = 0.712$

[0192] $K_{CE} = 0.00757$ $a_{CE} = 0.842$

[0193] 方法 2, NMP : 没有另外指出的所有样品的分子量分布如下所示通过用 NMP 作为溶剂的 GPC 来测定。纤维素酯样品的分子量分布在流速为 0.8ml/min 的具有 1wt % 的 Baker 冰乙酸的 Burdick and Jackson N- 甲基吡咯烷酮中通过凝胶渗透色谱法在 40℃ 下来测定。样品溶液通过将大约 25mg 的聚合物溶于 10ml NMP 中, 再添加作为流速标记物的 10 μ l 甲苯来制备。使用自动取样器将 20 μ l 各溶液注射到由串联的 10 μ m 保护柱和 Mixed-C [®] 柱组成的 Polymer Laboratories PLgel [®] 柱组中。洗脱聚合物用保持在 40℃ 的检测池通过差示折射法来检测。检测信号通过 Polymer Laboratories Caliber [®] 数据获取系统记录, 再用 Eastman Chemical Company 开发的软件对色谱图求积分。校准曲线用十八种具有

580 到 3,200,000g/mol 的分子量的几乎单分散聚苯乙烯测定。分子量分布和平均值作为当量聚苯乙烯值来报告。

[0194] 本发明可以通过以下优选实施方案的实施例来进一步举例说明,但应该理解的是,除非另有特殊规定,否则这些实施例仅仅为了举例说明的目的而引入,不用来限制本发明的范围。

[0195] 实施例

[0196] 实施例 1

[0197] 通过将 100g 的 CMC-Na 加入到 2000g 的 10% 硫酸中,将由棉绒制备的羧甲基纤维素 (Na 盐形式,0.31-0.35DS 羧甲基) 转化为游离酸 (CMC-H)。在搅拌大约 10 分钟之后,过滤该淤浆,除去过量液体,再用软化水洗涤。水润湿的 CMC-H 然后首先与乙酸进行溶剂交换,然后与丁酸进行溶剂交换,获得丁酸润湿的 CMC-H。

[0198] 然后,将 150g 的丁酸润湿的 CMC-H (大约 40% 固体) 投入到 1L 反应釜内,再冷却到大约 15°C,添加 16g 乙酸酐,210g 丁酸酐和 3.02g 硫酸的 15°C 溶液,将该混合物在 25°C 下保持 1 小时。然后将反应混合物的温度升高到 60°C,再保持 1.67 小时。然后,添加 76g 水和 76g 乙酸的 60°C 溶液,使反应温度保持在 60°C,以及在该温度下保持 4 小时。然后,添加 7.3g 乙酸镁四水合物在 20g 水和 320g 乙酸中的溶液。将该混合物冷却到 50°C,再过滤。通过将溶液倒入其体积的大约 20 倍的水中来沉淀产物。过滤所得固体,用水洗涤至不含有有机酸,再在 60°C 下干燥。所得白色固体具有下列组成: $DS_{Bu} = 2.26$ (基于 43.25wt% 丁酰基的计算值); $DS_{Ac} = 0.47$ (基于 5.42wt% 乙酰基的计算值); $DS_{Pr} = 0.01$ (基于 0.19wt% 丙酰基的计算值); $DS_{羧甲基} = 0.32$ (基于 48.60 的酸值的计算值); $Mn = 4,700$; $Mw = 22,800$; 多分散性 = 4.85; $IV(PM95) = 0.14dL/g$; 和 48.60mE KOH/g 样品的酸值。

[0199] 实施例 2

[0200] 通过将 100g 的 CMC-Na 加入到 2000g 的 10% 硫酸中,将由棉绒制备的羧甲基纤维素 (Na 盐形式,0.31-0.35DS 羧甲基) 转化为游离酸 (CMC-H)。在大约 10 分钟之后,过滤该淤浆,除去过量液体,再用软化水洗涤。水润湿的 CMC-H 然后首先与乙酸进行溶剂交换,然后与丁酸进行溶剂交换,获得丁酸润湿的 CMC-H。

[0201] 然后,将 150g 的丁酸润湿的 CMC-H (大约 40% 固体) 投入到 1L 反应釜内,再冷却到大约 15°C,添加 16g 乙酸酐,210g 丁酸酐和 3.02g 硫酸的 15°C 溶液,将该混合物在 25°C 下保持 1 小时。然后将该混合物的温度升高到 60°C,再保持 2.5 小时。然后,添加 76g 水和 76g 乙酸的 60°C 溶液,使反应温度保持在 60°C,以及在该温度下保持 4 小时。然后,添加 7.3g 乙酸镁四水合物在 20g 水和 320g 乙酸中的溶液。将该混合物冷却到 50°C,再过滤。通过将溶液倒入其体积的大约 20 倍的水中来沉淀产物。过滤所得固体,用水洗涤至不含有有机酸,再在 60°C 下干燥。所得白色固体具有下列组成: $DS_{Bu} = 2.22$ (基于 42.89wt% 丁酰基的计算值); $DS_{Ac} = 0.46$ (基于 5.34wt% 乙酰基的计算值); $DS_{Pr} = 0.02$ (基于 0.30wt% 丙酰基的计算值); $DS_{羧甲基} = 0.31$ (基于 46.82 的酸值的计算值); $Mn = 4,600$; $Mw = 13,100$; 多分散性 = 2.81; $IV(PM95) = 0.11dL/g$; 和 46.82mg KOH/g 样品的酸值。

[0202] 实施例 3

[0203] 通过将 100g 的 CMC-Na 加入到 2000g 的 10% 硫酸中,将由棉绒制备的羧甲基纤维素 (Na 盐形式,0.31-0.35DS 羧甲基) 转化为游离酸 (CMC-H)。在大约 10 分钟之后,过滤该

淤浆,除去过量液体,再用软化水洗涤。水润湿的 CMC-H 然后首先与乙酸进行溶剂交换,然后与丁酸进行溶剂交换,获得丁酸润湿的 CMC-H。制备总共三批的丁酸润湿的 CMC-H。

[0204] 然后,将 153g 的丁酸润湿的 CMC-H(大约 40%固体)投入到 3 个各 1L 反应釜内,再冷却到大约 15℃,添加 20g 乙酸酐,205g 丁酸酐和 2.99g 硫酸的 15℃溶液,将这些混合物在 25℃下保持 1 小时。然后将这些混合物的温度升高到 60℃,再保持 2.5 小时。然后,添加 76g 水和 76g 乙酸的 60℃溶液,使反应温度保持在 60℃,以及在该温度下保持 4.5 小时。然后,将 7.2g 乙酸镁四水合物在 20g 水和 320g 乙酸中的溶液加入到各反应中。将这些混合物合并,冷却到 50℃,再过滤。通过将溶液倒入其体积的大约 20 倍的水中来沉淀产物。过滤所得固体,用水洗涤至不含有有机酸,再在 60℃下干燥。所得白色固体具有下列组成: $DS_{Bu} = 2.06$ (基于 42.01wt%丁酰基的计算值); $DS_{Ac} = 0.42$ (基于 6.24wt%乙酰基的计算值); $DS_{Pr} = 0.02$ (基于 0.29wt%丙酰基的计算值); $DS_{羧甲基} = 0.29$ (基于 43.49 的酸值的计算值); $M_n = 4,400$; $M_w = 11,000$; 多分散性 = 2.52; $IV(PM95) = 0.11dL/g$; 和 43.49mg KOH/g 样品的酸值。

[0205] 实施例 4

[0206] 按照实施例 1-3 的路线制备 HS-CMCAB-64, 获得具有下列组成的样品: $DS_{Bu} = 2.04$ (基于 41.78wt%丁酰基的计算值); $DS_{Ac} = 0.59$ (基于 7.24wt%乙酰基的计算值); $DS_{Pr} = 0.03$ (基于 0.45wt%丙酰基的计算值); $DS_{羧甲基} = 0.29$ (基于大约 45 的酸值的计算值); $M_n = 1074$; $M_w = 3174$; 多分散性 = 2.96; $IV(PM95) = 0.103dL/g$; 和大约 45mg KOH/g 样品的酸值。

[0207] 实施例 5-8

[0208] 在大约 22℃ (72°F) (室温下), 将如在表 2 中所述的根据实施例 2-4 制备的 HS-CMCAB 样品和市购 CMCAB 样品 (CMCAB-641-0.5 和 CMCAB-641-0.2, 购自 Eastman Chemical Company, Kingsport, TN) 以 10wt% 溶解在各种溶剂和溶剂共混物中 (参见表 3)。目测样品的溶解性, 评定为可溶-透明 (9), 可溶-稍浑浊 (7), 凝胶 (5), 部分可溶 (3), 和不溶 (1)。

[0209] 表 2HS-CMCAB 的性能

[0210]

样品 #	实施例 2	实施例 3	实施例 4
酯类型	HS- CMCAB	HS- CMCAB	HS- CMCAB
%乙酰基 (GC) 基	5.34	6.24	7.24
%丁酰基 (GC)	42.89	42.01	41.78
%丙酰基 (GC)	0.30	0.29	0.45
%羟基 (滴定)	2.12 *	2.19 *	0.27
DS 乙酰基	0.46 *	0.42 *	0.59 *
DS 丁酰基	2.22 *	2.06 *	2.04 *
DS CM	0.31 *	0.26 *	0.29 *
IV (PM 95)	0.11	0.11	0.103
M_n	4600	4400	1074
M_w	13100	11000	3174
M_w/M_n	2.85	2.5	2.96

[0211] * 如在实施例 1 和 2 中所述那样计算

[0212] 表 3、与市购 CMCAB 相比的 HS-CMCAB 的溶解性

[0213]

10wt %溶液的新型纤维素酯 的溶解性和相容性 1 = 不溶, 3 = 部分可溶, 5 = 凝胶, 7 = 可溶、浑浊, 9 = 可溶	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8
酯	HS-CMCAB 实 施 例 2 的 样 品, 表 2	HS-CMCAB 实 施 例 3 的 样 品, 表 2	C M C A B - 641-0.5	C M C A B - 641-0.2
溶剂				
共混物:				
甲苯 / 乙酸乙酯 70/30	9	9	5	5
甲苯 / 95% Tescol C80/20	9	9	9	9
Tescol C(95) / 乙酸乙酯 70/30	9	9	9	9
异丙醇 / 水 90/10	9	9	9	9
MEK/MPK/MAK/EEP/ 乙 酸 正 丁 酯 20/20/10/15/35	9	9	9	9
EB/MPK/IPA/H ₂ O 37.5/25/25/12.5	9	9	9	9
酮:				
丙酮	9	9	9	9
MEK	9	9	9	9
MPK	9	9	9	3
MAK	9	9	5	3
Eastman C-11 酮	9	9	3	3
DIBK	9	9	1	1
酯:				
乙酸乙酯	9	9	5	5
丙酸正丁酯	9	9	5	5
PM 乙酸酯	9	9	9	9
EB 乙酸酯	9	9	7	5
乙酸正丁酯	9	9	5	3
乙酸叔丁酯 (酯溶剂)	9	9	3	3
丙酸正丙酯	9	9	5	3

[0214] [0201] 表 3(续): 与市购 CMCAB 相比的 HS-CMCAB 的溶解性 (cont' d.)

[0215]

10wt %溶液的新型纤维素酯的溶解性和相容性				
1 = 不溶, 3 = 部分可溶, 5 = 凝胶, 7 = 可溶、浑浊, 9 = 可溶	实施例 5	实施例 6	比较实施 例 7	实施例 8
酯	HS-CMCAB 实 施例 2 的样品, 表 2	HS-CMCAB 实 施例 3 的样品, 表 2	C M C A B - 641-0.5	C M C A B - 641-0.2
溶剂				
二醇醚:				
PM	9	9	9	9
DM	9	9	9	9
PB	5	7	9	9
DE	9	9	9	9
PP	9	9	5	3
EP	9	9	9	9
EB	9	9	9	9
醇:				
双丙酮醇	9	9	9	9
甲醇	9	9	9	9
Tecsol C(95)	9	9	9	9
异丙醇	7	7	3	3
其它:				
EEP	9	9	7	5
Exxate 600	9	9	3	3
NMP	9	9	9	9
VM&P Naptha	1	3	3	3
甲苯	3	3	3	3
二甲苯	3	3	3	3
二甲基氨基乙醇	NA	NA	NA	NA
二氯甲烷	NA	NA	NA	NA
吡啶	NA	NA	NA	NA

[0216] [0203] 如在这里使用的 MEK = 甲基乙基酮, MPK = 甲基丙基酮, MAK = 甲基戊基酮, PM 乙酸酯 = 丙二醇甲基乙酸酯, EB 乙酸酯 = 乙二醇丁基乙酸酯, PM = 丙二醇单甲醚, DM = 二甘醇甲醚, PB = 丙二醇单丁基醚, DE = 二甘醇乙醚, PP = 丙二醇单丙基醚, Eastman EP Solvent = 乙二醇单丙基醚, Eastman EB Solvent = 乙二醇单丁基醚, 95% Tecsol C = 乙醇与作为变性剂的甲醇、MIBK 和乙酸乙酯与 5% 水, NMP = N- 甲基吡咯烷酮, Eastman EEP Solvent = 3- 乙氧基丙酸乙酯, IPA = 异丙醇。实施例 9-10 和对比实施例 11-12 :HS-CMCAB 与涂料树脂的相容性和与市购 CMCAB-641-0.5 和 CMCAB-641-0.2 的比较

[0217] 在乙酸正丁酯 /MEK/MPK/EEP/MAK (35/20/20/15/10) 的混合物中使用 1/4, 1/1 和 4/1 的纤维素与改性树脂的比率以 10% 的固体含量制备溶液。以 10 密尔厚度在玻璃上流延薄膜。将薄膜风干 24 小时。按照下列分级标准 (chart) 在良好的室内光线下目测评价

所得薄膜的透明度(表4和5):0=透明、无浑浊;1=只有在强光下才能看见的非常轻微的浑浊;3=在室内的轻微浑浊;5=半透明;7=半透明和不相容区域;9=浑浊和不相容;10=不透明。数据显示了与普通CMCAB相比的HS-CMCAB的改进相容性。

[0218]

表4、相容性研究

纤维素酯:树脂 样品:	树脂类型	实施例9 HS-CMCAB	实施例10 HS-CMCAB	实施例11 CMCAB-641-0.5	实施例12 CMCAB-641-0.2
R&H Acryloid AT954 1:4	热固性丙烯酸树脂	0	0	1	0
1:1		0	0	1	1
4:1		0	0	1	1
R&H Acryloid B-44 1:4	丙烯酸清漆	0	0	1	1
1:1		0	0	1	0
4:1		0	0	7	7
R&H Peraloid A-21 1:4	丙烯酸清漆	0	0	7	7
1:1		0	0	1	1
4:1		0	0	1	1
Cytec CYMEL 303 1:4	六甲氧基甲基蜜胺	0	0	1	1
1:1		0	0	1	0
4:1		0	0	0	0
ELVACITE 2008 1:4	DUPONT 丙烯酸清漆	0	0	1	0
1:1	甲基丙烯酸甲酯(10MW)	0	0	1	1
4:1		0	0	1	1
Polymac HS220-2010 1:4	聚酯	0	0	1	0
1:1		0	0	0	0
4:1		0	0	0	0
BEEBLE 65 1:4	Cytec 聚-甲基丙烯酸	0	0	9	9
1:1		0	0	9	7
4:1		7	7	7	7
UCAR VYHD 1:4	氯乙烯/乙酸乙烯酯	9	9	9	9
1:1		9	9	9	9
4:1		7	7	9	9
CK-2103 1:4	UC PHENOLIC	0	0	0	0
1:1		0	0	0	0
4:1		0	0	0	0
R&H Peraloid WR97 1:4	RH WATER REDUCIBLE ACRYLIC	0	0	0	0
1:1		0	0	7	9
4:1		0	0	7	9

[0219]

表5、相容性研究

纤维素酯：树脂 样品	树脂类型	实施例9 HS-CMCAB	实施例10 HS-CMCAB	实施例11 CMCAB-641-0.5	实施例12 CMCAB-641-0.2
纯酯1:0	没有树脂的纤维素树脂	0	0	1	1
Rohm Acryfold AU603X 1:4	R&H Acrylic	0	0	0	0
1:1		0	0	0	0
4:1		0	0	0	0
EPON 1001F 1:4	DUPONT 环氧树脂	5	5	5	5
1:1		1	1	1	1
4:1		5	5	7	7
VERSANID 750 1:4	聚酰胺	9	9	9	9
1:1		9	9	9	9
4:1		9	9	9	9
Duracac 207-2706 1:4	EASTMAN 短链油, TOPA, 23% n-butac, 耐腐蚀剂	0	0	0	0
1:1		0	0	0	0
4:1		0	0	0	0
Duracac 5205 1:4	中桉油醇酸树脂, 40% 二甲苯, NC的增塑剂	0	0	1	1
1:1		0	0	1	1
4:1		0	0	9	9
Duracac 51-5135 1:4	EASTMAN 中油 SOYA 醇酸树 脂, 耐汽油, 40%MEP	5	5	7	7
1:1		5	5	7	7
4:1		0	0	7	7
Duracac 207-1405 1:4	EASTMAN SOYA 链终止醇 酸树脂, 50%NV	5	5	7	7
1:1		5	5	7	7
4:1		3	3	7	7
ELVACITE 2044 1:4	DuPont 甲基丙烯酸乙酯	0	0	1	1
1:1		0	0	7	7
4:1		0	0	7	7
Des N 3300 1:4	Bayer 聚合异氰酸酯	0	0	0	0
1:1		0	0	3	3
4:1		0	0	1	3

[0220] 实施例 13

[0221] HS-CMCAB 的粘度分布通过以 50%固体和 60%固体将 HS-CMCAB (实施例 4) 溶解在以下溶剂共混物 (Eastman EB 溶剂 / 甲基丙基酮 / 异丙醇 / 水 37.5/25/25/12.5 重量比) 中来测定。粘度使用布鲁克菲尔德粘度计在室温下测定, 并且表现了随固体含量增加的呈指数增高, 这是普通纤维素酯的典型特征, 但对于具有这种低分子量的羧烷基纤维素酯来说是出乎意料的。

[0222] 实施例 14 具有 HS-CMCAB 的烘烤型清漆配制料

[0223] 如在表 6 中所述制备含有 HS-CMCAB 的烘烤型清漆配制料。5 密尔膜厚度的薄膜干燥时是透明的, 没有显示可见表面缺陷。

[0224] 表 6

[0225]

	% NV	g	g 固体
在 EB/MPK/IPA/H ₂ O 中的 HS CMCAB 溶液 *	66.67	20	13.334
水		15	0
二甲基氨基乙醇		1.4	0
小计			
附加			
Cytec Cymel 327	90	36.4	32.76
Rohm and Haas WR97	70	136.24	95.368
二甲基氨基乙醇		4.15	
总计		213.19	141.462

[0226] *HS-CMCAB 溶剂体系是重量比为 45/30/30/15 的 Eastman EB/ 甲基丙基酮 / 异丙醇 / 水 (EB/MPK/IPA/H₂O)。

[0227] 实施例 15 烘烤型清漆

[0228] 按照表 7 制备含有 HS-CMCAB 的烘烤型清漆配制料。5 密尔膜厚度的薄膜干燥时是透明的,没有显示可见表面缺陷。

[0229] 表 7

[0230]

	% NV	g	g 固体
在 EB/MPK/IPA/H ₂ O 中的 HS CMCAB	50	35	17.5
Cytec Cymel 325	80	7.5	6
二甲基氨基乙醇		1.92	0
总计		44.42	23.5

[0231] [0218] 实施例 16 烘烤型清漆

[0232] 按照表 8 制备含有 HS-CMCAB 的烘烤型清漆配制料。5 密尔膜厚度的薄膜干燥时是透明的,没有显示可见表面缺陷。

[0233] 表 8

[0234]

	% NV	g	g 固体
在 EB/MPK/IPA/H ₂ O 中的 HS CMCAB	50	10.59	5.295
Eastman Reactol 175 (溶剂型丙烯酸树脂)	80	50	40
Cytec Cymel 327	80	21.19	16.952
二甲基氨基乙醇		0.4	0
水		40	0
总计		122.18	62.247

[0235] 实施例 17 着色涂料配制料

[0236] 按照表 9 制备含有 HS-CMCAB 的着色涂料配制料。薄膜干燥时是不透明的,没有显示可见表面缺陷。

[0237] 表 9

[0238]

	% NV	g	g 固体
在 EB/MPK/IPA/H ₂ O 中的 HS CMCAB	50	21.86	10.93
TiO ₂ 颜料粉末	100	10	10
Cytec Cymel 325	80	7.5	6
二甲基氨基乙醇		1.2	0
水		25.6	0
总计		66.16	26.93

[0239] 实施例 18 用于金属薄片漆的含 HS-CMCAB 的铝薄片分散体

[0240] 按照表 10 通过混合物料和搅拌来制备含有 HS-CMCAB 的铝薄片分散体。获得了没有块状物的平滑的铝薄片分散体。

[0241] 表 10

[0242]

	NV%	g	g 固体
Silberline Aquapaste 2700-A2B	60	15	9
在 EB/MPK/IPA/H ₂ O 中的 HS CMCAB	60	15	9

[0243] 实施例 19 铝薄片溶剂型底漆

[0244] 按照表 11 制备含有 HS-CMCAB 的铝薄片溶剂型底漆。获得了 48.65% 非挥发物的水平。

[0245] 表 11

[0246]

	% NV	g	g 固体
Silberline Aquapaste 2700-A2B	60	15	9
在 EB/MPK/IPA/H ₂ O 中的 HS CMCAB	60	15	9
二甲基氨基乙醇		0.99	
Rohm and Haas WR97	70	52.8	36.96
二甲基氨基乙醇		1.58	
MEK/PM 乙酸酯 /EEP (5/4/2)		30.17	0
总计		112.97	54.96
% NV = 48.22			

[0247] 实施例 20 铝薄片水基底漆

[0248] 按照表 12 制备含有 HS-CMCAB 的铝薄片溶剂型底漆。获得了 36.9% 非挥发物和 15.27 的随角异色指数的水平。

[0249] 表 12

[0250]

Silberline Aquapaste 2700-A2B	60	15	9
在 EB/MOK/IPA/H ₂ O 中的 HS CMCAB*	60	15	9
Rohm and Haas WR97	70	52.8	36.96
DMEA		2.57	0
Cymel 325	80	20.04	16.03
水		155.68	
% NV = 27.19		261.09	70.99
随角异色指数 = 15.27			

[0251] *HS-CMCAB 溶剂体系是重量比为 45/30/30/15 的 Eastman EB/ 甲基丙基酮 / 异丙醇 / 水 (EB/MPK/IPA/H₂O)。

[0252] 在附图和说明书中,已经公开了本发明的典型优选实施方案,虽然使用了特定术语,但它们仅以一般和说明的意义使用,不用于限制,本发明的范围在以下权利要求书中给出。