



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104619430 A

(43) 申请公布日 2015. 05. 13

(21) 申请号 201380016404. 3

代理人 郭先彬

(22) 申请日 2013. 02. 14

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

B05D 1/02(2006. 01)

61/598, 372 2012. 02. 14 US

C08K 5/00(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 09. 25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/026083 2013. 02. 14

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/123149 EN 2013. 08. 22

(71) 申请人 艾默罗德卡拉玛化学品公司

地址 美国华盛顿州卡拉玛市西北第三大街
1296 号

(72) 发明人 威廉姆·D·阿伦特

艾默莉·麦克布莱德

(74) 专利代理机构 江苏圣典律师事务所 32237

权利要求书2页 说明书23页 附图13页

(54) 发明名称

在聚合分散体中可用作塑化剂 / 聚结剂的单
苯甲酸酯

(57) 摘要

一种独特的可用作聚合物分散体的塑化剂或聚结剂的单苯甲酸酯,所述聚合物分散体包括但不限于建筑和其它涂料、油漆、OEM 涂料、专用涂料、罩光涂料、油墨、指甲油、地板油等等。所述单苯甲酸酯包括 3- 苯基苯甲酸丙酯,一种用作调味和香味剂,但迄今为止未曾用作聚合物应用的塑化剂或聚结剂的单苯甲酸酯。本发明的单苯甲酸酯提供了一种合适的非邻苯二甲酸酯型、较低 VOC 的替代塑化剂或聚结剂,其与种类众多的聚合物相容。

1. 一种在油漆和其它聚合物基涂料中可用作较低 VOC 的塑化剂 / 聚结剂的单苯甲酸酯, 包含 : 3- 苯基苯甲酸丙酯。
2. 一种聚合物基涂料组合物, 包含塑化剂, 所述塑化剂为 3- 苯基苯甲酸丙酯, 其中所述 3- 苯基苯甲酸丙酯相比采用传统的塑化剂 / 聚结剂赋予可比的或更好的膜形成、光泽、硬度、耐水性、抗粘连性和抗刮擦性。
3. 一种丙烯酸油漆配方, 包含塑化剂 / 聚结剂, 所述塑化剂 / 聚结剂为 3- 苯基苯甲酸丙酯。
4. 一种用于水性罩光涂料和油墨的单苯甲酸酯聚结剂, 包含 3- 苯基苯甲酸丙酯。
5. 一种罩光涂料组合物, 包含聚合物分散体和聚结剂, 所述聚结剂为 3- 苯基苯甲酸丙酯。
6. 一种水性罩光涂料组合物, 包含 :
 - a. 聚合物分散体 ; 和
 - b. 低 VOC 聚结剂, 所述聚结剂为 3- 苯基苯甲酸丙酯, 其存在量的范围为约 2% 至约 8% 湿。
7. 根据权利要求 5 或 6 所述的组合物, 其中所述聚合物分散体包括苯乙烯化的丙烯酸聚合物。
8. 一种水性油墨组合物, 包含聚合物分散体和低 VOC 聚结剂, 所述聚结剂为 3- 苯基苯甲酸丙酯。
9. 一种水性油墨组合物, 包含 :
 - a. 聚合物分散体 ;
 - b. 低 VOC 聚结剂, 所述聚结剂为 3- 苯基苯甲酸丙酯 ; 和
 - c. 颜料其中所述聚结剂以范围为约 2% 至约 8% 湿的量存在。
10. 根据权利要求 8 或 9 所述的组合物, 其中所述聚合物分散体包括苯乙烯化的丙烯酸聚合物。
11. 一种用于水性聚合物组合物中的单苯甲酸酯塑化剂 / 聚结剂, 所述组合物包含 : 聚醋酸乙烯酯、醋酸乙烯酯乙烯、丙烯酸乙烯酯、甲基丙烯酸酯、苯乙烯丙烯酸酯、聚氨酯、氯乙烯共聚和三元共聚物、叔碳酸的乙烯酯, 或它们的混合物, 其中所述单苯甲酸酯为 3-PPB。
12. 一种用于非水基聚合物组合物的单苯甲酸酯塑化剂 / 聚结剂, 所述组合物包含 : 丙烯酸树脂、聚醋酸乙烯酯、醋酸乙烯酯乙烯、甲基丙烯酸酯、苯乙烯丙烯酸酯、环氧树脂、聚酰胺、硝化纤维、氯乙烯或它们的混合物, 其中所述单苯甲酸酯为 3-PPB。
13. 一种用于聚合物涂料的塑化剂 / 聚结剂共混物, 包含 : 与高至 C5 的邻苯二甲酸酯、高至 C4 的对苯二甲酸酯、磷酸酯、聚酯、柠檬酸酯、异丁酸盐、磺酰胺、磺酸酯、环氧树脂塑化剂、苯甲酸酯, 或它们的混合物组合的 3-PPB。
14. 一种用于聚合物涂料的塑化剂 / 聚结剂共混物, 包含与固体塑化剂组合的 3-PPB, 所述固体塑化剂为 : 蔗糖苯甲酸酯、二环己基邻苯二甲酸酯、磷酸三苯酯、甘油三苯甲酸酯、1, 4- 环己烷二甲醇 (CHDM) 二苯甲酸酯、季戊四醇四苯酯、烷基乙二醇酯, 或它们的混合物。
15. 一种指甲油组合物, 包含聚合物分散体和 3-PPB。
16. 一种改善油漆、罩光涂料、油墨和其它涂料的膜形成性能的方法, 包括单独添加

3- 苯基苯甲酸丙酯或与其它塑化剂一起添加 3- 苯基苯甲酸丙酯的步骤。

在聚合分散体中可用作塑化剂 / 聚结剂的单苯甲酸酯

技术领域

[0001] 本发明涉及在各种聚合物应用中用作塑化剂或聚结剂的非邻苯二甲酸酯型单苯甲酸酯 (monobenzoate)。所述聚合物应用包括但不限于建筑涂料、工业涂料、OEM 涂料、油漆、瓷釉、食品容器涂料、油墨、罩光涂料 (“OPVs”)、其它涂料、抛光剂等等。具体地,本发明涉及在涂料应用中采用单苯甲酸酯 3- 苯基苯甲酸丙酯 (3-phenyl propyl benzoate) 来提供相容性、较低的 VOC 含量和优异的成膜性能。根据涂料应用,本发明提供组合物,所述组合物相比传统的塑化剂或聚结剂,除其它优点外,具有可比的或更好的流变、粘度稳定性、相容性、可加工性、光泽、硬度、抗刮擦和耐擦洗性、耐水和碱性、附着性 (adhesion)、色密度和成膜性。

[0002] 本发明还涉及包含本发明的单苯甲酸酯的聚合物组合物,如建筑涂料、工业涂料、油漆、OEM 涂料、专用涂料、罩光涂料、油墨、指甲油、地板油和其它聚合物涂料。

背景技术

[0003] 在聚合物基涂料组合物中,成膜助剂,即聚结剂,是一种非常重要的成分。聚结剂相比没有聚结剂的聚合物可使成膜在更低的温度下发生。通常,约 4°C 是聚结剂必须将聚合物最低成膜温度 (MFFT) 降低至的温度。在聚合物已经具有低 MFFT 的情况下,聚结剂相比没有该聚结剂提供具有改进性能的膜的形成。在聚合物具有高玻璃转化温度 (T_g) 的情况下,聚结剂使膜形成发生在理想的环境条件下,而若没有聚结剂,此类聚合物的连续膜不会形成。

[0004] 聚结剂分配给 (partition to) 聚合物并软化分散的颗粒,从而使它们融合或形成连续膜。随后,基于聚结剂,其部分或全部地从膜中挥发出来,从而使膜重新获得其原有的物理性能。用作聚结剂的塑化剂较少挥发且从膜中出来较慢。

[0005] 除了在较低温度下有利于连续膜的形成,选用改善油漆 / 涂料膜性能的聚结剂,如光泽、耐刮擦性和抗粘连性 (block resistance)。聚结剂还基于各种性能进行选择,包括但不限于挥发性、混溶性、稳定性、相容性、方便使用性和成本。

[0006] 在乳胶漆和其它涂料中,塑化剂已知并使用多年,主要是由于它们优异的聚结性能。在一些情形中,还需要它们在高水平使用时的塑化剂作用。典型的塑化剂使聚合物软化并使其更易使用。塑化剂能改善油漆的性能特性,如泥裂 (mud cracking)、湿边 (wet edge) 和晾置时间 (open time) 是公知的。

[0007] 在选择涂料组合物用塑化剂 / 聚结剂时尤其关注的是在获得的膜中塑化剂 / 聚结剂的 VOC 含量。根据其性质,“逸出的”或“挥发的”聚结剂显著贡献膜的 VOC,这从聚结相开始并随后持续一段时间。因此,这可能影响膜周围的空气质量,并已证明是一种令人不愉快的气味。传统的聚结剂高度易挥发并显著影响油漆或涂料的 VOC 含量,且具有突出的环境和健康劣势。VOC 容易气化或蒸发进入空气中,并在空气中可与其它元素或化合物反应生成臭氧。而臭氧进而引起空气污染和一大堆的健康问题,包括呼吸问题、头痛、发热、眼睛流泪和恶心,这仅仅列出了几个。

[0008] 在油漆和涂料工业含 VOC 产品的制造和应用过程中 VOC 是尤其关注的。在油漆和涂料的制造过程中采用 VOC 导致工厂空气质量差和工人暴露于有害的化学药品中。暴露于 VOC 的人员可能遭受许多健康问题,包括但不限于几种癌症、大脑功能受损、肾功能障碍以及其它的健康问题。

[0009] 类似地,经常暴露于有害的 VOC 气体的含 VOC 漆和涂料的油漆工和其它使用者可能遭受健康问题。含 VOC 的产品在变干时将有害的 VOC 释放至空气中,且在室内应用中变得特别浓集。室内 VOC 的水平通常比室外水平高 10 倍且在刚涂后可达到高 1000 倍。另外,尽管在涂布期间或涂布后不久 VOC 水平是最高的,它们会继续渗出好几年。事实上,在第一年中,仅有 50% 的 VOC 被释放。因此,具有高 VOC 含量的油漆和涂料被认为是健康和环境公害,已经实施了法规以保护制造工人和最终用户。

[0010] 水性罩光涂料(OPV)和油墨是平面艺术工业中具有重要作用的特定涂料。罩光涂料为印刷媒体提供最后润色(finishing touch),保护油墨和印刷物用于多种应用,包括但不限于书、杂志、包装材料和其它印刷物。这些透明的涂层除了保护下面的油墨免受损害,还提供视觉效果。

[0011] 多种罩光涂料和油墨以范围广泛的组合物存在。罩光涂料和油墨基于采用的印刷工艺和使用的体积而选择使用。罩光涂料最常见地包括三种形式:水性的、可 UV 固化的聚合物分散体或其它溶液(溶剂)聚合物。水性罩光涂料皆基于具有多种组合物和玻璃转变温度(Tg)的聚合物分散体。用于聚合物分散体(如罩光涂料)的一种传统的聚合物为硬质苯乙烯丙烯酸(styrene acrylic),其具有优异的光泽和耐久特性。

[0012] 罩光涂料在加工和使用过程中通常暴露于严酷的环境,但在最终展出时必须看起来完美。因此,罩光涂料可包含多种其它的添加剂以赋予耐擦性、耐刮性和耐磨性。还可选择其它的添加剂以促进有效的水、油或其它污物屏障的形成,以及改善耐热性。添加剂的选择可基于想要的采用罩光涂料准备的平面艺术媒体的最终使用情况以及预期使用的量。

[0013] 在平面艺术工业中使用多种类型的油墨来适应各种印刷工艺。像罩光涂料一样,水性油墨通常包含聚合物分散体。油墨常常用罩光涂料进行“涂覆”或保护。

[0014] 与建筑涂料(油漆)和工业涂料一样,达到合适性能的连续膜的形成在平面艺术应用中是重要的。水性罩光涂料和油墨皆是可能需要塑化剂/聚结剂以获得合适膜性能的涂料。用于罩光涂料的较老一代的聚合物体系(system)具有非常高的玻璃转变温度。这些较老一代的体系虽然在室温下未必是膜形成物,但其提供针对不同应用的优异的性能。为了帮助在这些较硬的体系中获得使用性能(performance properties),平面艺术工业使用聚结剂来帮助在水性罩光涂料和油墨中形成膜。这些聚结剂一直以来通常也是较易挥发的类型。虽然其发挥作用良好,但这些类型的涂料也存在 VOC 含量问题。

[0015] 用于罩光涂料和油墨的新一代聚合物乳液看来遵循了在其它涂料中发现的同样的趋势。这些体系更软且在其使用条件下未必需要任何聚结剂或塑化剂来形成膜。在平面艺术中,可采用热和/或空气流动来帮助聚结。然而,这些聚结方法可导致差的使用性能,因此,其使用受到限制。

[0016] 传统的油漆用聚结剂包括传统工业标准的成膜助剂,2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯(2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol monoisobutyrate, TXMB)。在不同的涂料工业分部选用的其它聚结剂包括乙二醇醚类。所有的这些根据 EPA 24D2869 挥发性实验

(一种用于油漆和其它涂料体系的 VOC 确定方法) 都一成不变地为 100% 挥发。单苯甲酸酯, 苯甲酸乙基己酯 (2-ethyl hexyl benzoate), 一直在罩光涂料和水性油墨中用作聚结剂并发挥作用, 但它仍然具有相当高的 VOC 含量。

[0017] 消费者正需要更安全的替代物, 且涂料配方设计师一直面对降低 VOC 但同时又要提供具有所需性能特性涂料的挑战。最经常地是, 配方设计师减少涂料中采用的最易挥发的成分的量或将它们用较低 VOC 含量的组分替代, 这两者都在某些程度上减少了对 VOC 的担心, 但可能导致性能受损。其它的方法是采用没有聚结剂的软聚合物 (在一些情况下有性能牺牲)、减少或消除用于防冻和加工 (tooling) 用的乙二醇类或采用低 VOC 塑化剂或聚结剂。

[0018] 由于具有低 VOC 贡献, 塑化剂对于水性体系是有用的聚结剂。然而, 它们赋予更大的持久性, 即其从膜中离开较慢, 因而更不易挥发。在一些情况下, 塑化剂的持久性可能是有害因素。在使用塑化剂作为聚结剂时, 在较大的持久性 (因而较低的 VOC) 和良好的最终薄膜性能之间必须达成平衡。理想地, 低 VOC 含量的油漆或涂料应在最低程度上具有与较高 VOC 含量的油漆或涂料相当的性能。朝着该目标, 原材料供应商持续开发不使性能受损的新的、较低 VOC 的产品以用于油漆和涂料。

[0019] 传统上用于涂料工业 (包括平面艺术应用) 的塑化剂包括邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)、邻苯二甲酸二异丁酯 (DIBP) 或邻苯二甲酸丁苄酯 (BBP)。当需要真正的塑化剂时, 使用这些塑化剂 (如具有高 T_g 的聚合物用于一种应用或其它应用的情形)。DBP 和 DIBP 比传统的聚结剂具有更低的 VOC 含量, 在仍有点挥发性, 而 BBP 具有非常低的 VOC 含量。但是, 除了 VOC 含量, 邻苯二甲酸酯的使用具有一些缺点, 特别是如 DBP 和 BBP 的使用, 由于监管方面的担忧, 其使用是受限的。

[0020] 二苯甲酸酯 (dibenzoate) 在涂料中具有众所周知的效用。二苯甲酸酯性质上为非邻苯二甲酸酯且没有与邻苯二甲酸酯相关的限制或健康担忧。苯甲酸酯是平面艺术工业的历史性替代物。用作聚结剂的传统二苯甲酸酯包括 DPGDB 以及 DEGDB 和 DPGDB 的共混物。苯甲酸酯的商业例子包括 (除其它以外) **K-FLEX[®] DP** (DPGDB)、**K-FLEX[®] 500** (DEGDB/DPGDB 共混物)、**K-FLEX[®] 850S** (更新级别的 DEGDB/DPGDB 共混物) 以及 **K-FLEX[®] 975P** (包含 DEGDB/DPGDB/1, 2-PGDB 的新型三混物)。

[0021] 已知的可用作塑化剂的单苯甲酸酯包括: 苯甲酸异癸酯 (IDB)、苯甲酸异壬酯 (INB) 以及苯甲酸乙基己酯 (EHB)。例如, 苯甲酸异癸酯在授予 Arendt 的美国专利号 5236987 中已被描述为可用作油漆组合物的聚结剂。在与 DEGDB 和苯甲酸二甘醇酯的共混物中苯甲酸乙基己酯的使用在授予 Arendt 等的美国专利号 6689830 中进行了描述。苯甲酸的异壬酯在组合物, 如乳胶漆、混凝土、灰泥、粘合剂以及抛光剂中用作成膜剂在授予 Grass 等的美国专利号 7638568 中进行了描述。

[0022] “半酯”单苯甲酸酯包括作为二苯甲酸酯生产中的副产品的苯甲酸双丙甘醇酯和苯甲酸二甘醇酯, 但在大多数时间, 它们并非生产的目标产物。半酯为高溶合剂并不为人所知, 且相比对应的二苯甲酸酯, 其在 PVC 中更不相容。然而, 半酯与乳液聚合物, 如通常用于油漆和涂料应用的丙烯酸和 / 或乙烯基酯聚合物相容。

[0023] 对于用于涂料应用的非邻苯二甲酸酯型、低 VOC 塑化剂和聚结剂仍存在需求。此

类替代物在用于传统上需要塑化剂和 / 或聚结剂的涂料应用时,应与宽广范围的聚合物相容,并具有低的 VOC 含量和可比的或更好的使用性能。考虑到与许多传统的塑化剂和聚结剂相关的环境、健康和安全问题,非邻苯二甲酸酯型、低 VOC 的替代物是尤其需要的。

[0024] 已经发现一种完全不同的单苯甲酸酯,3- 苯基苯甲酸丙酯 (3-PPB) 是相比 TXMB、IDB、INB 用于包括但不限于油漆和其它涂料,罩光涂料和油墨的聚合物应用的令人惊奇有效的低 VOC 塑化剂替代物。除了较低的 VOC 外,该单苯甲酸酯的优点在于其优异的健康、安全和环境性以及处理性能,这些都好于大多数先前使用的二苯甲酸酯和单苯甲酸酯。该新型单苯甲酸酯在任何危险等级下都不被归为有危险的,且不需要标记要素。

[0025] 所述单苯甲酸酯,3-PPB,在过去还未曾用于本申请中所讨论的类型的聚合物应用。它一直被用于并继续被用于调味和增香应用。其也已用作某些个人护理产品(如美国专利公布 2005/0152858 中描述的)中的某些活性或功能性有机化合物的助溶剂。

[0026] 虽然本发明集中于在油漆和其它涂料中的本发明塑化剂的用途,本发明的单苯甲酸酯的其它应用包括塑溶胶、粘合剂、密封剂、填缝剂,这些都是共同未决申请的主题。

[0027] 本发明的一个目的是提供一种非邻苯二甲酸酯型塑化剂 / 聚结剂,该塑化剂 / 聚结剂与宽广范围的聚合物具有优异的相容性且相比传统的塑化剂或聚结剂具有更低的 VOC 含量,以单独使用或以与其它塑化剂 / 聚结剂结合使用于其中传统上需要塑化剂和凝结核剂的油漆、建筑涂料、工业涂料、OEM 涂料、专用涂料、食品容器涂料、瓷釉、罩光涂料、油墨、抛光剂和其它聚合物涂料中。

[0028] 本发明的又一目的是提供一种在聚合物分散体(如罩光涂料和油墨)中可用作聚结剂的单苯甲酸酯,其相比传统的聚结剂具有更低的 VOC 含量并达到了可比的或更好的性能,包括但不限于相容性、光泽、硬度、耐水和碱性、附着性、指压干燥时间、色密度和膜形成。

[0029] 本发明的另一目的是提供一种在聚合物分散体中可用作聚结剂的单苯甲酸酯,其相比传统的聚结剂具有更低的 VOC 含量并达到了可比的或更好的性能,包括但不限于当使用于传统的乳液或其它的聚合物涂料中时的功效和相容性。

[0030] 本发明的再一目的是提供一种相比现有的低 VOC 乳胶涂料具有低 VOC 含量和改进的使用性能,包括但不限于粘度、硬度、光泽、抗粘连性、抗刮擦性、抗化学性、干燥时间、晾置时间 / 湿边、抗泥裂性和热老化稳定性的聚合物乳胶涂料。

[0031] 本发明的又一目的是提供一种环保、处理安全和不需要监管控制的低 VOC 聚合物乳胶涂料。

[0032] 本发明的再一目的是提供一种可单独用作塑化剂或以塑化剂共混物的形式用于油漆或其它聚合物涂料,相比传统的聚结剂具有较低 VOC 含量和可比的或更好的性能的单苯甲酸酯塑化剂。

[0033] 本发明的其它目的根据本申请的描述将显而易见。

发明内容

[0034] 本发明涉及一种可用作聚合物分散体(除其它以外,如建筑涂料(漆)、工业涂料、罩光涂料、油墨以及抛光剂)的聚结剂的非邻苯二甲酸酯型塑化剂。具体地,本发明涉及一种新的单苯甲酸酯,3- 苯基苯甲酸丙酯 (3-PPB),一种此前不知道或未用作涂料应用的塑

化剂或聚结剂的组分的用途。

[0035] 以与传统的塑化剂 / 聚结剂相同或相似的量使用本发明的单苯甲酸酯的结果是相比采用传统的塑化剂或聚结剂所获得的可达成可比的或更好的性能以及处理特性。本发明的单苯甲酸酯具有低毒性, 且没有与传统邻苯二甲酸酯塑化剂或聚结剂相关的环境、健康和安全问题。

[0036] 在一个实施例中, 本发明为一种非邻苯二甲酸酯型聚结剂, 3-PPB, 其可用于涂料应用中来帮助膜形成和改善性能, 如粘度、光泽、抗粘连性、抗刮擦和抗擦洗性、抗化学性、干燥时间、晾置时间 / 湿边、抗泥裂性和热老化稳定性。在另一个实施例中, 本发明为包含 3-PPB 的建筑涂料、工业涂料、OEM 涂料、专用涂料、食品容器涂料、瓷釉、罩光涂料、油墨、指甲油或地板油。

[0037] 在再一个实施例中, 本发明为包含 3-PPB 的各种水性或非水性聚合物组合物。

[0038] 在另一个实施例中, 本发明为用于油漆、罩光涂料、水性油墨、着色剂和其它涂料的 3-PPB 与其它塑化剂和聚结剂的共混物, 包括固态塑化剂。

附图说明

[0039] 图 1 示出了针对评估的净塑化剂 (neat plasticizer) 确定的挥发特性, 采用 ASTM D2369, 110°C 下 1 小时。

[0040] 图 2 示出了针对评估的净塑化剂确定的挥发特性, 采用 TGA 等温扫描, 110°C 下 1 小时。

[0041] 图 3 图示了包含各种塑化剂 / 聚结剂的两组分共混物的粘度响应。

[0042] 图 4 示出了将粘度减小至 150mPa · s (用于比较的标称粘度) 所需的水量。

[0043] 图 5 示出了塑化剂 / 聚结剂为 4% (湿) 时的二元共混物的最低成膜温度 (MFFT)。

[0044] 图 6 示出了塑化剂 / 聚结剂为 4、6 和 8% (湿) 时的二元共混物的最低成膜温度 (MFFT)。

[0045] 图 7 示出了获得的具有 4% 塑化剂 / 聚结剂、1 天老化时的 OPV 粘度响应。

[0046] 图 8 示出了包含各种塑化剂 / 聚结剂的 OPV 的指触干燥 (dry to touch) 时间。

[0047] 图 9 示出了获得的包含各种塑化剂 / 聚结剂的 OPV 的光泽数据 (在 3B Leneta 基底上的 20° 光泽)。

[0048] 图 10 示出了获得的包含各种塑化剂 / 聚结剂的 OPV 的康尼格硬度 (Konig hardness) 数据。

[0049] 图 11 示出了针对评估的塑化剂 / 聚结剂半光丙烯酸 1 天 (室温以及 120 °F) 时的抗粘连性结果。

[0050] 图 12 示出了针对评估的塑化剂 / 聚结剂半光丙烯酸 7 天 (室温以及 120 °F) 时的抗粘连性结果。

[0051] 图 13 示出了针对评估的塑化剂 / 聚结剂的半光丙烯酸的抗刮擦结果。

[0052] 图 14 示出了针对评估的塑化剂 / 聚结剂的半光丙烯酸的晾置时间 / 湿边结果。

[0053] 图 15(a) 和 (b) 示出了针对评估的塑化剂 / 聚结剂的半光丙烯酸的热老化稳定性数据, 分别为 Δ 粘度和 ΔE 色移 (Color shift)。

[0054] 图 16 示出了针对评估的塑化剂 / 聚结剂的半光丙烯酸的抗泥裂性。

- [0055] 图 17 示出了针对评估的塑化剂 / 聚结剂的半光丙烯酸的低湿润色结果。
- [0056] 图 18 示出了针对评估的塑化剂 / 聚结剂的乙烯丙烯酸消光漆的 7 天（室温以及 120 °F）抗粘连性。
- [0057] 图 19 示出了针对评估的塑化剂 / 聚结剂的乙烯丙烯酸消光漆的抗刮擦结果。
- [0058] 图 20 示出了针对评估的塑化剂 / 聚结剂的乙烯丙烯酸消光漆的晾置时间 / 湿边结果。
- [0059] 图 21(a) 和 (b) 示出了针对评估的塑化剂 / 聚结剂的乙烯丙烯酸消光漆的热老化稳定性数据, 分别为 Δ 粘度和 ΔE 色移结果。
- [0060] 图 22 示出了针对评估的塑化剂 / 聚结剂的乙烯丙烯酸消光漆的抗泥裂性结果。
- [0061] 图 23 示出了针对评估的塑化剂 / 聚结剂的乙烯丙烯酸消光漆的低湿润色结果。

具体实施方式

[0062] 本发明涉及可用作水基和非水基聚合物涂料的初级或次级塑化剂 / 聚结剂的单苯甲酸酯塑化剂。所述聚合物涂料包括但不限于建筑涂料（漆）、工业涂料、OEM 涂料、专用涂料、罩光涂料（OPV）、油墨和抛光剂。本发明的苯甲酸酯塑化剂包含 3- 苯基苯甲酸丙酯（3-PPB），一种已知的调味和香味组分，但此前不知道或未用作聚合物涂料的塑化剂或聚结剂。

[0063] 本发明的单苯甲酸酯塑化剂一般与众多聚合物分散体一起用作初级塑化剂、在与其它塑化剂的共混物中用作次级塑化剂或聚结剂，通常用作具有较高挥发性有机物（VOC）含量的常规塑化剂 / 聚结剂的替代物或备选物。任何可按配方制成建筑涂料（漆）、工业涂料、OEM 涂料、专用涂料、指甲油、罩光涂料、油墨、地板油或其它类似的聚合物涂料的已知聚合物可与本发明的单苯甲酸酯一起使用以根据本发明制备低 VOC 含量组合物。

[0064] 本申请中讨论的可用于制备聚合物分散体的聚合物是本领域已知的。本发明的组合物预期对多种聚合物有用。所述聚合物包括水基聚合物和非水基聚合物两者。合适的聚合物包括但不限于下列物质：各种乙烯基聚合物，如聚氯乙烯及其共聚物、醋酸乙烯酯、乙烯丙烯酸酯、氯乙烯共聚物和三元共聚物、偏二氯乙烯、富马酸二乙酯、马来酸二乙酯；各种聚氨酯及其共聚物；硝化纤维；聚醋酸乙烯酯及其共聚物；各种聚丙烯酸酯及其共聚物以及各种叔碳酸的酯。

[0065] 用于各种应用的丙烯酸类聚合物组合物也可与本发明的单苯甲酸酯一起使用并包括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；或各种芳香类甲基丙烯酸酯，如甲基丙烯酸苄酯或苯乙烯丙烯酸酯；或各种丙烯酸烷基酯，如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯，或丙烯酸乙基己酯；或各种丙烯酸，如甲基丙烯酸和其它苯乙烯化丙烯酸（styrenated acrylics）。

[0066] 本发明的单苯甲酸酯可用作其塑化剂的其它聚合物包括环氧树脂、聚酰胺和硝化纤维。尽管如此，对本领域的技术人员来说，其它的聚合物是显然的。

[0067] 本发明的单苯甲酸酯的应用不局限于任何特定的聚合物。虽然本发明主要针对油漆、OPV 和油墨应用进行描述，但本发明并不受限于此。其它需要塑化剂和 / 或聚结剂和 / 或其中传统上采用塑化剂和 / 或聚结剂的聚合物基涂料组合物对本领域的技术人员来说是已知的。本发明的新型单苯甲酸酯可用作各种传统的聚合物分散体的低 VOC 替代物或备

选物。

[0068] 用于任何特定聚合物分散体中的本发明的单苯甲酸酯总量根据特定聚合物、该聚合物的特性以及其它组分、工艺、应用或用途以及期望的结果而将具有宽广的范围。塑化剂 / 聚结剂的示例性的量包括在实例中并在此做进一步的一般性描述。

[0069] 通常, 聚合物分散体所需的聚结剂的量基于基础聚合物的最低成膜温度 (MFFT) 且其采用的量可足以在室温下形成膜。聚合物越硬 (MFFT 和 T_g 越高), 需要的塑化剂 / 聚结剂的量越多。

[0070] 在油漆或涂料中, 基于特定的聚合物, 使用的塑化剂 / 聚结剂的量可高至体系中聚合物固体的 20%。

[0071] 在罩光涂料和油墨中, 基于罩光涂料或油墨的总重量, 使用的聚结剂的量可高至 20 重量%。示例性的量的范围可从约 2 至约 8% (湿 (wet))。

[0072] 3-PPB 的可用量在实例中给出。对于其它应用, 预料本领域的技术人员基于预期用途和特定聚合物应用需要的性能应能够得出其它可接受的量。

[0073] 本发明的单苯甲酸酯的其它应用包括指甲油、地板油、OEM 涂料以及专用涂料。具体地, 对于指甲油产品, 邻苯二甲酸酯已至少使用了十年, 而某些二苯甲酸酯也已经使用了好几年, 其中可归因于本申请中讨论的聚结剂的优点是期望的。

[0074] 本发明的 3-PPB 可 (但不要求) 与各种其它的常规塑化剂混合以增强或增加粘合剂组合物的性能。常规的塑化剂在本申请中已进行过描述且包括但不限于高至 C5 的邻苯二甲酸酯、磷酸酯、聚酯、柠檬酸酯、异丁酸酯、磺酰胺、磺酸酯、高至 C4 的对苯二酸酯、环氧树脂塑化剂、苯甲酸酯, 包括二苯甲酸酯和单苯甲酸酯, 或它们的混合物。

[0075] 本发明的单苯甲酸酯还可与固体塑化剂混合, 如蔗糖苯甲酸酯、二环己基邻苯二甲酸酯、磷酸三苯酯、甘油三苯甲酸酯、1, 4- 环己烷二甲醇 (CHDM) 二苯甲酸酯、季戊四醇四苯酯、烷基乙二醇酯, 或其混合物。

[0076] 基于特定的涂料应用, 本发明的单苯甲酸酯还可与各种含量的常规添加剂组合或包含这些常规添加剂, 如油类、稀释剂、抗氧化剂、消泡剂、表面活性剂、热稳定剂、阻燃剂、表面活性剂、蜡、溶剂等等。添加剂的量通常可在宽广范围内变化, 且通常的范围为每 100 重量份的涂料组合物从约 0.1 至约 75 份。

[0077] 举例而言, 传统的罩光涂料, 除了聚结剂, 还包括高 T_g ($> 10^{\circ}\text{C}$) 聚合物的分散体, 蜡分散体、各种高 T_g 树脂、表面活性剂、消泡剂和水。传统的油墨, 除了聚结剂, 还包含类似于罩光涂料的成分, 但带有添加的着色颜料。

[0078] 其它可用于各种聚合物应用的其它成分对本领域的技术人员来说是已知的。示例性的简单基本罩光涂料、油墨和油漆配方在实例中给出。

[0079] 本发明的单苯甲酸酯相比很多传统的聚结剂提供更低的 VOC 含量替代物, 且基于应用, 除其它优点外, 提供可比的或更好的相容性、粘度稳定性、流变、膜形成、光泽、耐水和碱性、指压干燥时间、晾置时间、抗刮擦性、色密度、附着性、剥离强度和硬度。在许多情况下, 不管 VOC 含量, 本发明的单苯甲酸酯的表现超过工业标准的聚结剂, 包括传统的和较新的二苯甲酸酯共混物。当在多种低 VOC 配方中考虑用较硬的聚合物作为较软聚合物的替代物时, 该单苯甲酸酯尤其可用作聚结剂。

[0080] 本发明通过本申请中给出的实例作进一步描述。

[0081] 实例

[0082] 塑化剂 / 聚结剂的评估由多个实验组成。首先,确定所选用的纯塑化剂 / 聚结剂的 VOC。然后,相对于该塑化剂,采用简单的二元共混物确定与传统聚合物在一起的聚结剂的有效性和效果。

[0083] 在另一部分中,准备起始基本 OPV 配方来评估新塑化剂在实际 OPV 中的效果。而在另一部分中,对在简单水性典型油墨配方中的该聚结剂表现进行了评估。然后油墨用实验的 OPV 涂覆并进行评估。

[0084] 其它评估涉及本发明的单苯甲酸酯在粘合剂和塑溶胶中的用途并在下面给出。

[0085] 实例 1-4---OPV 和油墨

[0086] 所选的用于 OPV/ 油墨实例的聚合物为传统的、高 Tg 苯丙乳液 (styrene acrylic emulsion), 平面艺术工业中的一个标准, 尽管预期本发明的聚结剂将可用于该工业使用的大量聚合物分散体。这些聚合物对本领域的技术人员来说将是已知的。该聚合物用于下面给出的所有简单起始配方中。

[0087] 选用下面的塑化剂 / 聚结剂在实例中 (全部或部分) 进行评估:

● 2, 2, 4- 三 甲 基 -1, 3- 戊 二 醇 单 异 丁 酸 酯 (2, 2, 4-trimethyl-1, 3-pentanediol monoisobutyrate) (TMPDMB)。该聚结剂历史上为油漆和其它涂料中的传统聚结剂选择, 但在 OPV 中或油墨中并不是必须的

● 苯甲酸乙基己酯 (2-EHB)。该聚结剂几年前被引入作为新的低 VOC 型聚结剂

● Butyl Carbitol™ 二甘醇一丁醚 (diethylene glycol monobutyl ether) (BC)

● Carbitol™ 二甘醇一甲基醚 (diethylene glycol monomethyl ether) (C)

● Butyl Cellosilve™ 乙二醇一丁醚 (ethylene glycol monobutyl ether) (BCL)

● 二丙二醇一甲基醚 (Dipropylene glycol monomethyl ether) (DPM)

● 二甘醇二苯甲酸酯 (Diethylene glycol dibenzoate) (DEGDB)

● 邻苯二甲酸二丁酯 (Di-n-butyl phthalate) (DBP)

● 邻苯二甲酸丁苄酯 (Butyl benzyl phthalate) (BBP)

● 二甘醇二苯甲酸酯和二丙二醇二苯甲酸酯的传统二混物 (CB1)

● K-Flex® 975P (X-20), 一种二苯甲酸酯三混物, 包含规定比例的 DEGDB、DPGDB 和 PGDB (80 重量%的 4:1 的 DEGDB:DPGDB 以及 20%重量的 PGDB)

● K-Flex® 850S (X-250), 一种较新的 DEGDB 和 DPGDB 的二苯甲酸酯的二混物

● X-613, 本发明的单苯甲酸酯, 3- 苯基苯甲酸丙酯 (3-PPB)。

[0088] 所述塑化剂 / 聚结剂和 TMPDMB 不溶于水但 DPM、BCL 和 C 全部或部分地溶于水。预期不溶于水的塑化剂 / 聚结剂将分配给分散体中的聚合物。

[0089] 下面的原材料用于为实例 1-4 准备的配方中:

[0090] 原材料

描述	商品名	制造商
高 Tg 苯丙乳液 (Styrene Acrylic emulsion)	Joncryl™ 89	巴斯夫 (BASF)
高 Tg 树脂溶液, 34%	Joncryl 60	巴斯夫
润湿表面活性剂	Efka™ 3580	巴斯夫
消泡剂	Efka 2580	巴斯夫
蓝颜料分散体, 48%固体	通用型	几家
PE 蜡分散体, 26%固体	Joncryl Wax 26	巴斯夫
X-20、X-250、X-613 商用二元二苯甲酸酯共混物、DEGDB	实验的或K-Flex®	艾默罗德卡拉玛化学品公司 (Emerald Kalama Chemical, LLC)
2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯	各种	多家
二丙二醇一甲基醚	Dowanol™	陶氏 (DOW)
二甘醇一丁醚	Butyl Carbitol™	陶氏
二甘醇一甲基醚	Carbitol™	陶氏
乙二醇一丁醚	Butyl Cellosilve™	陶氏
二甘醇二苯甲酸酯	K-Flex® DE	艾默罗德卡拉玛化学品公司

[0091] 采用的实验 – 采用了下面的实验

●对于净塑化剂 –EPA 24、ASTM D2389 挥发性实验, 110℃下 1 小时 ;以及 110℃下 TGA 等温扫描。

●对于二元聚合物乳液 / 聚结剂共混物 –MFFT、具有聚结剂的基础乳液的粘度响应和粘度减小。

●对于 OPV– 粘度、MFFT、光泽、耐水性、耐碱性、硬度、指触干燥。

●对于油墨 – 抗擦洗性、附着性、光泽、光密度和油墨粘度。

[0092] 实验方法 – 实验方法的具体细节描述如下 :

[0093] 挥发性 :采用 ASTM D2369。还采用 110℃下空气中的 1 小时等温热重分析 (TGA)。

[0094] 粘度响应 :测量了起始和 24 小时粘度两者。粘度采用 Brookfield RVT 在 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 下以 20 转 / 分 (RPM) 的转速旋转 10 圈进行测量。

[0095] MFFT (最低成膜温度) :MFFT 采用 Rheopoint MFFT 90 在空气中用 ASTM D2354-10 测量。

[0096] 光泽 :基板或油漆的光泽采用 Micro-TRI-Gloss II 测量仪在 20℃和 60℃下依 ASTM D523 进行测量。

[0097] 耐水性:将两滴蒸馏水施用至印记,用表面玻璃覆盖,并计时 2、5、10 分钟。在分配的时间后,用折叠的无尘纸 (kimwipe) 将水轻轻移除。对印记和 kimwipe™的组织进行检验和评级。评级为:5- 无效果;4- 轻微导色;3- 导色;2- 部分断裂;1- 膜全部断裂。

[0098] 耐碱性:将两滴碱溶液 (Clorox® 配方 409) 施用至印记,用表面玻璃覆盖,并计时 2、5、10 分钟。在分配的时间后,用折叠的无尘纸 kimwipe™将溶液轻轻移除。对印记和 kimwipe™进行检验和评级。评级为:5- 无效果;4- 轻微导色 (blush);3- 导色;2- 部分断裂;1- 膜全部断裂。

[0099] 耐擦性:采用 5 层粗棉布 (cheesecloth) 在 1 公斤重量下评估耐擦性。用粗棉布和所述重量擦油墨或 OPV 覆盖的油墨 100 次。然后对粗棉布进行评估和评级。评级为 5- 无效果;4- 轻微导色;3- 导色;2- 部分断裂;1- 膜全部断裂。

[0100] 硬度:将 OPV 采用 3 密尔抹刀 (mil drawdown) 涂敷在铝板上。然后将试样干燥 4 小时并用 König 摆杆硬度计 (König Pendulum Tester) 进行测量。试样在制备后 4 小时、24 小时、3 天和 7 天进行测试。采用 ASTM D4368。

[0101] 对印记的附着性:将透明胶带紧紧压到印记表面,然后尽快地以 90° 角拉离,同时将印记保持注。ASTM D3359-9。

[0102] 光密度和油墨颜色:采用 X-Rite Color i7 分光光度计测量印记的光密度 (光强)。采用 ASTM D2066。

[0103] 油墨粘度:用 TA AR2000ex 流变计确定制备的油墨的粘度。25℃下采用间隙为 100 微米的两厘米板。剪切率为 100 秒⁻¹。

[0104] 基本制备 / 应用 - 在评估中采用的方法和技术在下面更详细地描述。

[0105] 配方制备

[0106] 二混物配方:采用装备有 Jiffy 叶片的高速搅拌机通过在 500 转 / 分 (RPM) 将聚结剂慢慢加入到乳液中制备。一旦加入聚结剂,将速度提高至 750 转 / 分,总搅拌时间为 30 分钟。

[0107] 基本 OPV 配方:通过将各个组分按顺序加入到混合容器中,同时在 500 转 / 分 (RPM) 采用装备有 Jiffy 叶片的高速搅拌机进行搅拌。聚结剂为最后加入者。在加入最后一个组分后,将该混合物在 500 转 / 分下搅拌总共 5 分钟,然后搅拌机的速度提高至 750 转 / 分,另外搅拌 5 分钟。

[0108] 酞青蓝 (Phthalol blue) 弹性印刷分散体油墨:各个成分慢慢地按顺序加到一起,而蜡分散体最后加入。将油墨在 500 转 / 分 (RPM) 采用装备有 Jiffy 叶片的高速搅拌机搅拌 5 分钟。

[0109] 测试板试样制备条件

[0110] 对光泽、耐水性、耐碱性、耐擦性、对印记的附着力的评估在印刷品开始制备好时以及老化 3 天后进行。采用 #6 迈耶缠绕棒 (Mayer wound rod) 在 3B Leneta 卡上、粘土涂覆的板上或在 3B Leneta 卡上的蓝色弹性印刷油墨上、氧化的聚丙烯薄膜上或粘土涂覆的板上沉积约 15 μm 湿膜。

[0111] 人工打样制备:

[0112] 采用带有 180 角锥形巢室的网纹辊的 Flexo 手工印校样器 (hand-proofer) 将油墨施用到 3B Leneta 卡上、粘土涂覆的板上和处理过的聚丙烯薄膜上。将油墨空气干燥,然

后 70℃下在炉中干燥三次,30 秒。

[0113] OPV 覆层油墨 (OPV Over Ink) 制备:

[0114] 如上将 OPV 施用到人工打样上并空气干燥,然后 70℃下在炉中干燥三次,30 秒。在每种情况下,使每一 OPV 与对应的油墨相匹配。

[0115] 实例 1- 净塑化剂 / 聚结剂的 VOC/ 挥发性

[0116] 图 1 和 2 示出了确定的被评估的净塑化剂 / 聚结剂的挥发特性。传统的醚类聚结剂肯定是挥发性的。所评估的塑化剂挥发性都低,因此,在典型的使用水平,将不会显著影响配方的总体 VOC。相反,100%挥发的聚结剂将显著影响总的 VOC 释放。

[0117] 在评估的苯甲酸酯聚结剂中,TGA 扫描数据表明,除了 2-EHB,本发明的单苯甲酸酯,X-613 (3-PPB) 是最易挥发的。但是,X-613 相比较老的传统高 VOC 聚结剂,VOC 含量要低很多。相比醚类、TMPDMB 和 2-EHB,所评估的所有塑化剂 / 聚结剂的挥发性都比上述物质低远超 20%。

[0118] 实例 2- 聚结剂和聚合物的二元共混物

[0119] 对于这个实例,所评估的二元共混物如下所示。

二元共混物

原材料	水平,百分比
聚合物分散体,乳液, $T_g = 94^\circ\text{C}$	100、96、94 或 92
聚结剂 / 塑化剂	0、4、6 或 8

[0120] 以在基础起始 OPV 配方中的使用水平 (4%) 将聚结剂加入到基础乳液中以观察仅聚结剂对基础聚合物的影响。评估聚结剂如何影响聚合物的重要的试验为:粘度响应 (表示相互作用和聚合物的溶胀)、最低成膜温度 (MFFT) 和水减 (water reduction)。

[0121] 粘度响应

[0122] 基础乳液的粘度响应表明实验的不溶于水的聚结剂的相容性。图 3 示出了包含各种塑化剂 / 聚结剂的二元共混物的粘度响应。除了 TMPDMB, 所有的不溶于水的聚结剂都有优异的粘度响应。TMPDMB 的结果表明其不具有与在共混物中使用的苯乙烯化丙烯酸聚合物的完全相容性。

[0123] 水减

[0124] 由于 OPV 的粘度通常减小到一定值以允许在同样的粘度下施用,获得所需的粘度需要的水量示于图 4 中。图 4 示出了将粘度减小至 150mPa. s (一种比较用的标称粘度) 所需的水量。在每一种中所需的水量如基于起始浓度所预期的,并推导出对于采用的塑化剂 / 聚结剂可达到的水稀释。

[0125] MFFT

[0126] 图 5 示出了具有加入的 4% (湿) 塑化剂 / 聚结剂的二元共混物的 MFFT。注意该低水平的塑化剂对基础聚合物 MFFT 的降低具有非常积极的效果,但没有将其带至室温附近。这是因为评估的是简单的二元共混物,其还不是完整的配方。

[0127] 由于二元共混物的 MFFT 远高于室温,决定制备具有 6% 和 8% (湿) 塑化剂水平的共混物并确定它们的 MFFT。实验的结果示于图 6 中。

[0128] 研发的数据非常有趣且有些出乎意料。如可能会预料到的,单苯甲酸酯和二苯甲酸酯显著降低了 MFFT。有趣的是,采用 TMPDMB 配制的膜在所有的聚结剂水平相比于其它膜具有显著更高的 MFFT。还注意到 TMPDMB 膜由于 TMPDMB 与乙烯化的丙烯酸聚合物乳液的相容性差引起的斑驳的膜质量,在 MFFT 条形图 (MFFT bar) 上读取数据特别困难。由于该明显的不相容性,在该评估剩余部分不再继续使用 TMPDMB。Carbitol 和 Butyl Cellusolve 既未提高也未降低 MFFT。这表示与基础聚合物一定程度的不相容性。X-20 (二苯甲酸酯三混物) 看起来与 X-613 (本发明的单苯甲酸酯) 一样在 MFFT 抑制方面尤其有效。该效果在其它聚合物中已被注意到。

[0129] 该评估的下一步是看实验的塑化剂 / 聚结剂在二元共混物中以实验的水平在基本起始配方中是否如所需要的进行表现。

[0130] 实例 3- 罩光涂料

[0131] 粘度响应

[0132] 将塑化剂 / 聚结剂 (使用水平为 4%) 加入到表 1 中列出的基本起始配方中。确定粘度响应和干膜性能。

表 1: 基本罩光涂料配方

成分	无聚结剂 (%)	聚结剂 (%)
苯丙乳液	64	60
PE 蜡分散体, 26% 的固体	4	4
树脂溶液, 34%, 高 Tg	20	20
润湿表面活性剂	4	4
消泡剂	0.1	0.1
水	7.9	7.9
塑化剂	0	4

[0133] 基础乳液的粘度响应表明实验的塑化剂 / 聚结剂的相容性。图 7 示出了获得的 4% 塑化剂 / 聚结剂的老化 1 天时的 OPV 粘度响应。二苯甲酸酯 OPV 的粘度都在预期的范围内 --- 三混物 X-20、本发明的单苯甲酸酯 X-613 和二混物 X-250 可比于 DEGDB、2-EHB 和 BC (二甘醇一丁醚) (在 100-150mPa 范围内)。DPM 的粘度响应较低。该聚结剂是水溶性的, 且不与聚合物分开 (至少不是完全地分开)。

[0134] 在 OPV 配方中选择二苯甲酸酯聚结剂为 6% 而不是 4% 的粘度响应也进行了测定。X-250OPV 和 X-200PV 两者具有 250mPa. s 的粘度, 证明对于这些类型的塑化剂 / 聚结剂, 相当低的增加量 (2% 的增加) 对 OPV 的粘度具有显著的影响。

[0135] MFFT

[0136] 表 2 列出了就 OPV 配方获得的 MFFT。在室温条件下所有的配方成膜良好。水溶性聚结剂在 MFFT 抑制方面更有效。由于二苯甲酸酯相比于醚类在 MFFT 抑制方面要小一些,

对于添加 6%湿的上面讨论的两种二苯甲酸酯共混物 (X-250 和 X-20) 的 OPV 的 MFFT 进行了确定。这些结果也列于表 2 中, 并表明为获得与醚类似的结果, 少于另外的 2% 是需要的。最可能的是, 为获得需要的全部性能特征, 2% 的另外的塑化剂将不是必须的。

表 2: 最低成膜温度

OPV 聚结剂	温度℃	
	4%	6%
无聚结剂	31	31
X-20	7.2	-4
X-250	7.2	-5
DEGDB	6.1	---
X-613	8.6	-5
2-EHB	7.2	---
BC	-1.0	---
DPM	-1.0	---

[0137] 干燥时间

[0138] 对于使用真正的塑化剂而不是挥发性聚结剂要处理的一个问题是对参数的影响, 如干燥时间。对 OPV 的指触干燥时间进行了确定并示于图 8 中。注意没有观察到在挥发性和非挥发性塑化剂或聚结剂之间在干燥时间上有显著区别。

[0139] 光泽

[0140] 图 9 给出了获得的 OPV 的光泽数据。在含有和不含有聚结剂的配方之间, 20° 的光泽值没有多少差别。这可能是由于溶液树脂的采用和它对整个配方的光泽的贡献以及聚结剂 / 塑化剂的水平。

[0141] 耐水性和耐碱性

[0142] 表 3、4 和 5 列出了评估的 OPV 的耐水性和耐碱性。Leneta 3B charts 上 OPV 起始 1 天的耐水性远非老化 3 天的那样好。苯甲酸酯塑化的膜的起始耐水性不如可能期望的好, 因为塑化剂通常改善膜的耐水性。配方中的其它因素看来在 OPV 中发挥作用 (come to bear)。3 天后, 耐水性得到改善。在粘土涂布的板上, 苯甲酸酯膜具有良好的起始耐水性。

[0143] 就耐碱性而言, 适当聚结的膜看来表现得比没有聚结剂或塑化剂的膜要稍微好一些。

表 3: 耐水性 - Leneta 3B 基底 (substrate)

Leneta 3B 基底	干燥 1 天			干燥 3 天		
	2 分钟	5 分钟	10 分钟	2 分钟	5 分钟	10 分钟
无聚结剂	5	5	4	5	5	5
X-20	4	4	2	5	5	5
X-250	4	3	2	5	5	5
DEGDB	4	3	3	5	5	5
X-613	4	4	5	5	4	5
2-EHB	4	4	4	5	4	5
BC	5	4	3	5	5	5
DPM	5	4	4	5	5	5

评级系统 -5 最好 ;1 最差

表 4 :耐水性 - 粘土涂布的板基底

OPV 中的 聚结剂	干燥 1 天			干燥 3 天		
	2 分钟	5 分钟	10 分钟	2 分钟	5 分钟	10 分钟
无聚结剂	4	3	3	3	3	2
X-20	5	5	4	5	4	3
X-613	5	4	4	4	4	3
DPM	4	3	3	3	3	3
BC	4	3	3	3	2	2
X-250	5	4	4	4	4	3

表 5 :耐碱性 - 粘土涂布的板基底

OPV 中的 聚结剂	干燥 1 天			干燥 3 天		
	2 分钟	5 分钟	10 分钟	2 分钟	5 分钟	10 分钟
无聚结剂	2	2	2	2	1	1
X-20	3	2	3	2	2	1
X-250	3	2	2	2	2	2

DEGDB	3	2	2	2	2	2
2-EHB	4	2	3	2	2	1
BC	3	2	2	2	2	1
DPM	3	3	2	2	2	1

[0144] 硬度

[0145] 图 10 示出了获得的 OPV 的硬度数据。在涂料中塑化剂通常口碑差,其中相信的是,因为它们比聚结剂更持久,其将保留并过度软化薄膜,导致性能低劣。图 10 中展示的数据与“太软”的说法相反,证明这个通常持有的观点是错误的。在满足聚结剂期望的适当配制的涂料中,低 VOC 塑化剂 / 聚结剂将未必使软化过度。6%塑化剂膜一定程度上较软,但它们有所过渡聚结。更少是较好的,可接受的。4%的 OPV 都与特别更易挥发的聚结 OPV 相似。

[0146] 实例 4- 水性油墨

[0147] 基本地,水性油墨为一种添加颜色的 OPV。基于每种聚结剂 / 塑化剂采用下表 6 中给出的基本配方制备油墨。

表 6 :基本蓝色水性油墨配方

成分	无聚结剂 (%)	有聚结剂 (%)
苯丙乳液, 高 Tg	43.1	39.1
树脂溶液, 34%, 高 Tg	14	14
润湿表面活性剂	2	2
消泡剂	0.1	0.1
水	2.5	2.5
塑化剂	0	4
蓝颜料分散体, 48%固体	37.1	37.1
PE 蜡分散体, 26%固体	1.2	1.2

[0148] 油墨在具有相同的聚结剂 / 塑化剂类型的 OPV 的下面使用。在每种情况下,塑化剂 / 聚结剂在油墨和 OPV 中都以 4%存在。该实例的焦点在本发明的单苯甲酸酯 X-613 上。

[0149] 获得的“无聚结剂”油墨的粘度为 317mPa.s ;X-613 油墨的粘度为 758mPa.s ;DPM 油墨的粘度为 411mPa.s ;C 油墨的粘度为 251mPa.s。再一次地,注意到具有水溶性聚结剂的油墨具有较低的粘度。

[0150] 实验在由手工校样器制备的印记上进行。油墨的光泽、抗擦性、附着性和色密度在 OPV 放置在油墨上面并干燥之后进行。

[0151] 光泽

[0152] 表 7 列出了在油墨上面的 OPV 上获得的光泽数据。塑化剂 / 聚结剂改善光泽。X-250 在这方面是塑化剂中最好的, 且类似于醚类聚结剂。

表 7 : 油墨和 OPV 的 20° 光泽 -Leneta 3B 基底

油墨和 OPV 中的聚结剂	干燥 1 天	干燥 3 天
空白卡	58.9	55.3
无聚结剂	84.4	77.9
X-613	87.3	80.3
DPM	90.5	89.2
C	85.0	86.3

[0153] 擦拭

[0154] 表 8 列出了获得的在 Leneta 3B 和聚丙烯薄膜上的油墨以及涂覆有 OPV 的油墨的擦拭数据。OPV 显著改善了膜的抗擦性。没有注意到评估油墨和 OPV 间在性能方面的显著差异。

表 8 : 擦拭实验

油墨和 OPV 中的聚结剂	Leneta 3B 基底		氧化聚丙烯	
	仅有油墨	OPV 覆盖的油墨	仅有油墨	OPV 覆盖的油墨
无聚结剂	3	4	2	4
X-613	2	4	3	4
DPM	2	4	2	4
C	3	4	2	4

[0155] 附着性

[0156] 表 9、10 和 11 列出了获得的 OPV / 油墨的粘胶牢度数据。在密封的基底上, 聚结膜看起来起始和干燥 3 天后都表现较好。老化膜在粘土涂布的原材料上表现良好。

表 9 : 在 Leneta 3B 基底上胶带对 OPV 和油墨的附着性

油墨和 OPV 中的聚结剂	新的, 干燥 3 小时		干燥 3 天后	
	评级	板失效	评级	板失效
无聚结剂	2A	No	3A	No
X-613	4A	No	5A	No
DPM	5A	No	4A	No
C	5A	No	5A	No

评级 :5A 最好 ;1A 最差

表 10 :在粘土涂布板基底上胶带对 OPV 和油墨的附着性

油墨和 OPV 中 的聚结剂	新的, 干燥 3 小时		干燥 3 天后	
	评级	板失效	评级	板失效
无聚结剂	2A	Yes	1A	Yes
X-613	2A	Yes	3A	Yes
DPM	3A	Yes	2A	Yes
C	1A	Yes	2A	Yes

表 11 :在氧化聚丙烯基底上胶带对 OPV 和油墨的附着性

油墨和 OPV 中 的聚结剂	新的, 干燥 3 小时	
	评级	板失效
无聚结剂	0B	No
X-613	3B	No
DPM	2B	No
C	2B	No

评级 :5B 最好 ;0B 最差

[0157] 色密度

[0158] 获得的油墨的 Dc 变化不大。对油墨上的 OPV 的评估, 它们的范围从 1.23 至 1.28。

[0159] 前面的实例示出了在二元共混物、OPV 和油墨中使用低 VOC 聚结剂 / 塑化剂的基本筛选 (screen)。本发明的二苯甲酸酯, X-613 已证明是一种极好的较低 VOC 的塑化剂 / 聚结剂。它也是一种非邻苯二甲酸酯型和非醚类塑化剂 / 聚结剂。

[0160] 在实验的对照聚结剂中, 显示出传统上使用的 TMPDMB 对这些类型的 OPV 和水性油墨而言不是一个好的选择, 因为它与使用的基础聚合物具有有限的相容性。BCL 和 C 在相容性方面和实用性方面也受到限制。

[0161] 实例 5 和 6- 涂料评估

[0162] 实验方法

[0163] 实验的涂料

[0164] 对半光丙烯酸 (Rhoplex™ SG-30) 和乙烯丙烯酸消光漆 (UCAR® 379G) 进行了实验。

[0165] 下面列出的是所述涂料的主要参数:

乙烯丙烯酸消光漆: 固体体积 = 34.8% 且 PVC = 58%

半光丙烯酸涂料: 固体体积 = 33.7% 且 PVC = 29.8%

[0166] 对下面的聚结剂 / 塑化剂进行了评估:

TMPDMB :2, 2, 4- 三甲基 -1, 3- 戊二醇单异丁酸酯

TEGDO- 双 (2- 乙基己酸) 三乙烯乙二醇酯 (Triethylene glycol di-2-ethyl hexanoate)

X-613- 本发明的单苯甲酸酯, 3-PPB

[0167] 油漆 / 涂料实验。油漆评估由下面的测定组成 :

[0168] 物理性质, 包括 WPG、pH、光泽、遮盖性 (Hide)。

[0169] 使用性能, 如抗粘连性、抗刮性、干燥时间、晾置时间 / 湿边、热老化稳定性、低温润色、低温孔隙度、抗泥裂性和冻融稳定性。

[0170] 实验方法的细节列于下表 12 中 :

表 12 : 采用的实验方法小结

实验	参考/方法
抗粘连性	ASTM D4946-3 密耳湿膜施加到 Leneta WB chart 上并将膜干燥 7 天。在环境温度和 120°F 下用在适当位置的 1kg 重量面对面测试粘连性。将试样分开并进行评级。

干粘着	ASTM D3359B-用刷子将涂料施用到干的老化的醇酸树脂并在通过漆膜胶带附着力划线实验（cross hatch tape adhesion）测试前干燥 7 天。
干燥时间	ASTM D1640-将 3 密耳湿膜施用到 Leneta 3B，固化到在环境中确定的可触情形。
液流和找平	ASTM D4062-使用 Leneta 实验刮刀施用油漆。对干燥的油漆进行评级。
冷冻/解冻	ASTM D2243-0℃冷冻，环境解冻，使用 3 个循环。
光泽和光彩	ASTM D2243-Leneta 3B chart 上的 3 密耳湿膜，干燥 5 天。
热稳定性	ASTM D1849-120°F 下测试两周。取初始和最终粘度。
ICI 粘度	ASTM D4287
低温聚结	油漆和设备在 40°F 下适应（conditioned）2 小时。将油漆用抹刀施用到 Leneta Form HK 至 6 密耳湿膜。将膜水平干燥 24 小时并评级（实验室评级:10=优异；0-非常差）
泥裂	采用 Leneta 抗流淌量器（Leneta Antisag meter）（14-60 毫升）在环境温度和 40°F 下将油漆施用到 HK char 上。干燥 24 小时后，注意无裂缝的最大密耳。
pH	ASTM E70
抗流淌	ASTM D4400
刮擦性（Scrubbability）	ASTM D2486-将 7 密耳湿膜施用到 Leneta P121-10N chart 上并在室温下干燥 7 天。使用带有摩擦介质（SC-2）的 10 垫片。在垫片处有连续的薄线为失败。
Stormer 粘度	ASTM D562
润色（Touch Up）	润色为采用制备的油漆测试颜色的可接受性。采用自带底漆的（Self-primed）Upsom 并在室温和 40°F 下采用 Linzer 2"刚毛和聚酯刷施用，干燥过夜。施用测试的油漆并对光彩均匀度和色差进行评级。
湿边/晾置时间	使用凹口抹棒将油漆施用到 Leneta WB chart 上。以 1 分钟的间

	隔将 1/4 的 1" 的刷子浸入油漆中沿线往返刷 10 次。用实验室系统对湿边进行评级。
WPG	ASTM D1475

[0171] 实例 5- 半光丙烯酸 (Semigloss Acrylic)

[0172] 下表 13 示出了采用上面提及的塑化剂 / 聚结剂和不采用塑化剂 / 聚结剂的半光丙烯酸的物理性能测定。

表 13 :物理性质, 半光丙烯酸

	TMPDMB	TEGDO	X-613	空白
WPG	10.46	10.46	10.46	10.47
pH	8.5	8.4	8.9	8.7
光泽 20°	44	51	53	44
光泽 60°	80	83	83	79
光泽 85°	96	96	95	96

[0173] 结果表明 3-PPB 相比包括工业标准的聚结剂和声称具有低 VOC 含量的聚结剂 (TEGDO) 的几种聚结剂的相当的 (equivalent) 性能。

[0174] 下表 14 示出了对于评估的不同的塑化剂 / 聚结剂半光丙烯酸的流变结果。

表 14 :流变, 半光丙烯酸

	TMPDMB	TEGDO	X-613	空白
Stormer 粘度 (KU)	119	122	121	109
ICI	2.1	2.0	2.2	2.1
水平	6	6	6	7
抗流淌	24	24	24	24

[0175] 再一次地, 结果表明 3-PPB 具有相当的性能。

表 15 :半光丙烯酸的遮盖性

	TMPDMB	TEGDO	X-613	空白
对比度	98	98	98	98
反射率	94	92	93	94

[0176] 表 15 示出半光丙烯酸的遮盖结果。遮盖结果反映涂层完全覆盖基底的能力。

[0177] 图 11 针对评估的塑化剂 / 聚结剂 1 天时 (室温和 120 °F 下) 半光丙烯酸的抗粘

连续性结果。在该试验中,3-PPB 表现得非常好,在测试的试样之间没有实际差别。3-PPB 相比 TMPDMB 是一种较低 VOC 含量的塑化剂 / 聚结剂,但高于 TEGDO。这些抗粘连性数据是重要的,因为它们反驳已有的范式 (paradigm),即被认为比挥发性材料具有高性能 (较低挥发性) 的塑化剂将软化并因此具有差的抗粘连性以及其它特性,如较低的 Konig 硬度。该数据证明该范式针对塑化剂的苯甲酸酯家族时是错误的。

[0178] 图 12 示出了针对评估的塑化剂 / 聚结剂 7 天时 (室温和 120 °F 下) 半光丙烯酸抗粘连性结果。3-PPB 展示出优异的表现,远好于 TMPDMB 和 TEGDO。

[0179] 图 13 示出了针对评估的塑化剂 / 聚结剂的半光丙烯酸的抗刮擦结果。结果显示 3-PPB 表现得非常好,至少与 TMPDMB (工业标准) 一样好,并稍好于 TEGDO。

[0180] 下表 16 示出了针对评估的塑化剂 / 聚结剂的半光丙烯酸的以分钟计的干燥时间。尽管较快是好的,但必须与晾置时间达成平衡。结果显示 3-PPB 表现得与其它被评估的塑化剂 / 聚结剂相似。

表 16 :干燥时间,半光丙烯酸

	TMPDMB	TEGDO	X-613	空白
干燥时间 (分钟)	8	9	10	9

[0181] 图 14 示出了针对评估的塑化剂 / 聚结剂的半光丙烯酸的晾置时间、湿边。结果显示 3-PPB 表现得至少和其它塑化剂 / 聚结剂一样好,且在一些情况下表现得更好。

[0182] 图 15(a) 和 (b) 分别示出了针对评估的塑化剂 / 聚结剂的半光丙烯酸的热老化稳定性结果,Δ 粘度和 ΔE (色移) 两者。在各种塑化剂 / 聚结剂之间在粘度变化或 Delta E 方面没有察觉到许多差异。

[0183] 图 16 示出了针对评估的塑化剂 / 聚结剂的半光丙烯酸的抗泥裂结果。针对环境中密封、环境中不密封、40 °F 下密封和 40 °F 下不密封对结果进行了报告。在任何评估的塑化剂 / 聚结剂之间没有基本差异。

[0184] 表 17 示出了针对评估的塑化剂 / 聚结剂的半光丙烯酸的低温膜形成 / 孔隙度结果。结果显示 3-PPB 的性能优势。

表 17 :低温膜形成 / 孔隙度,半光丙烯酸

	TMPDMB	TEGDO	X-613	空白
孔隙率	0.2	0.3	0.1	3.6

[0185] 图 17 示出了针对评估的塑化剂 / 聚结剂的半光丙烯酸的低温润色结果。基本地,在评估的各种塑化剂 / 聚结剂之间没有差异,尽管 TMPDMB 和 3-PPB 在颜色上相比 TEGDO 显示出稍微的优势。

[0186] 半光丙烯酸的冻融稳定性结果显示出在所有的试样中失败的冻融稳定性。

[0187] 实例 6- 乙烯丙烯酸消光漆 (Vinyl Acrylic Flat Paint)

[0188] 下表 18、19 (流变) 和 20 (遮盖) 示出了针对评估的塑化剂 / 聚结剂的乙烯丙烯酸消光漆的物理性能。结果显示在评估的各种塑化剂 / 聚结剂之间没有差异。

表 18 :物理性能,乙烯丙烯酸消光漆

	TMPDMB	TEGDO	X-613	空白
WPG	11.30	11.33	11.35	11.43
pH	8.87	8.85	8.91	8.85
20° 光泽	1.1	1.1	1.1	1.1
60° 光泽	1.8	1.8	1.9	1.8
60° 光泽	1.2	1.2	1.4	1.2

表 19 :流变, 乙烯丙烯酸消光漆

	TMPDMB	TEGDO	X-613	空白
Stormer 粘度	89	90	89	97
ICI	1.1	1.1	1.2	1.2
水平	5	5	9	9
抗流淌	14	14	14	12

表 20 :遮盖, 乙烯丙烯酸消光漆

	TMPDMB	TEGDO	X-613	空白
对比度	89	87	87	89
反射率	88	88	88	89

[0189] 图 18 示出了针对评估的塑化剂 / 聚结剂的乙烯丙烯酸消光漆的 7 天 ((室温和 120 °F 下) 抗粘连性结果。在评估的各种塑化剂 / 聚结剂之间没有差异。

[0190] 图 19 示出了针对评估的塑化剂 / 聚结剂的乙烯丙烯酸消光漆的抗刮擦性结果, 在各种塑化剂 / 聚结剂之间没有显著差异。

[0191] 下表 21 反映了针对评估的塑化剂 / 聚结剂的乙烯丙烯酸消光漆的干燥时间结果。虽然 3-PPB 具有较长的干燥时间, 但可能对于湿边 / 晾置时间结果是一个优势。

表 21 :干燥时间, 乙烯丙烯酸消光漆

	TMPDMB	TEGDO	X-613	空白
干燥时间 (分钟)	11	12	14	11

[0192] 图 20 示出了针对评估的塑化剂 / 聚结剂的乙烯丙烯酸消光漆的晾置时间 / 湿边结果。随时间推移 3-PPB 可能有一些湿边优势。

[0193] 图 21 (a) 和 (b) 分别示出了针对评估的塑化剂 / 聚结剂的乙烯丙烯酸消光漆的热老化稳定性结果, Δ 粘度和 ΔE (色移) 两者。结果显示 3-PPB 表现得可比于其它的塑化

剂 / 聚结剂。

[0194] 图 22 示出了针对评估的塑化剂 / 聚结剂的乙烯丙烯酸消光漆的抗泥裂结果。针对环境中密封、环境中不密封、40 °F 下密封和 40 °F 下不密封对结果进行了报告。结果显示所有的塑化剂 / 聚结剂相当。

[0195] 表 22 示出了针对评估的塑化剂 / 聚结剂的乙烯丙烯酸消光漆的低温膜形成 / 孔隙度结果。结果显示所有的塑化剂 / 聚结剂相比没有塑化剂表现得较好。3-PPB 表现良好，但相比其它试样不太好，表明其在乙烯丙烯酸消光漆的膜形成中不太有效。

表 22 :低温膜形成 / 孔隙度, 乙烯丙烯酸消光漆

	TMPDMB	TEGDO	X-613	空白
孔隙率	1.4	2.1	2.3	3.0

[0196] 图 23 示出了针对评估的塑化剂 / 聚结剂的乙烯丙烯酸消光漆的低温润色结果。结果显示在整个板上相似的表现。

[0197] 乙烯丙烯酸消光漆的冻融稳定性结果显示出在所有的试样中失败的冻融稳定性。

[0198] 前述的结果证明 3-PPB 为可行的低 VOC 替代物, 以在聚合物涂料应用中用作塑化剂 / 聚结剂。

[0199] 尽管根据专利法的规定, 本发明已经描述了最佳实施方式和优选的实施例, 但是本发明的保护范围并不局限于此, 而是由所附的权利要求书进行限定。

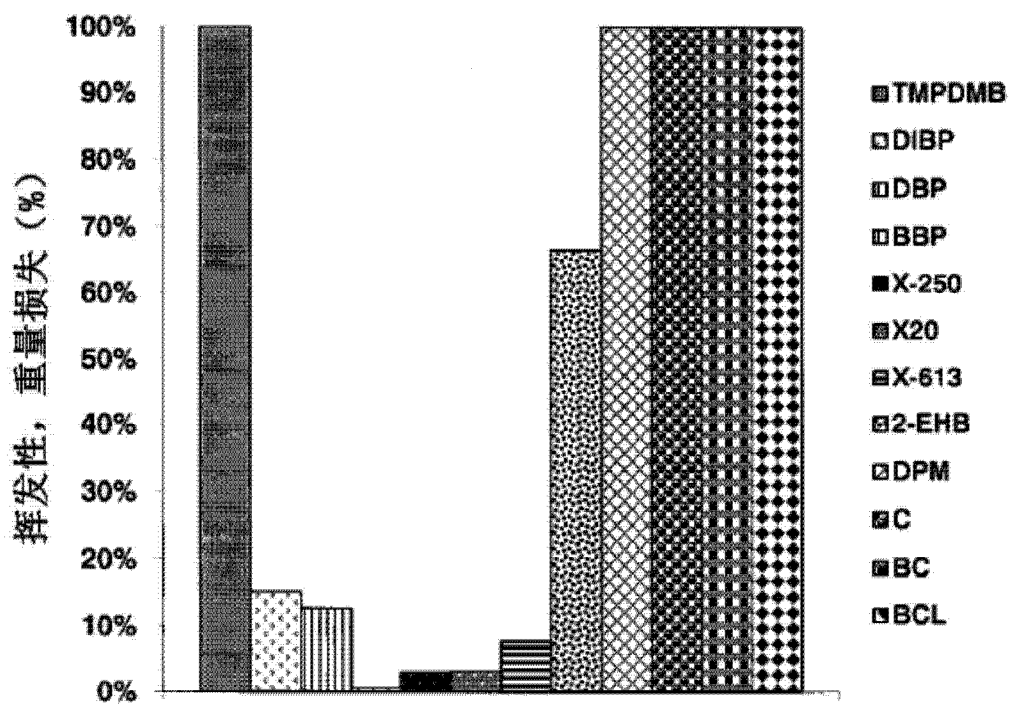


图 1 :ASTM D2369, 110°C 下 1 小时

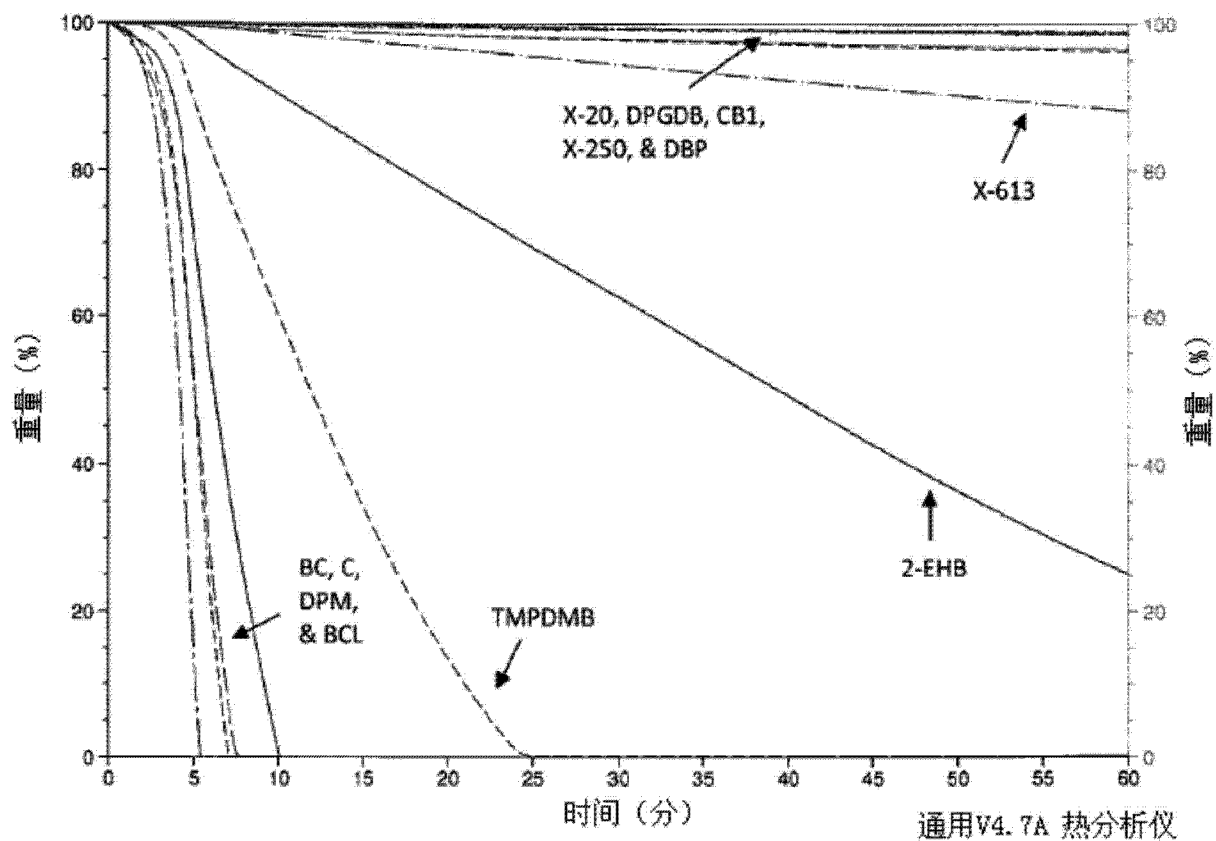


图 2 :TGA 等温扫描, 110°C 下 1 小时

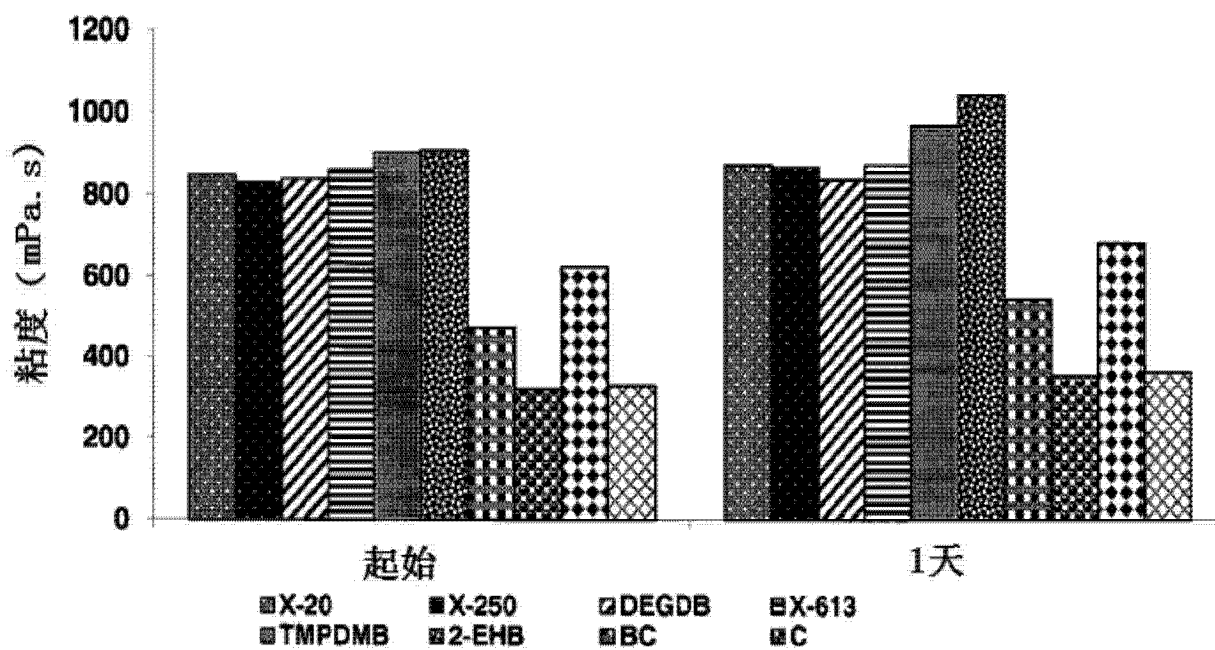


图3:粘度响应数据

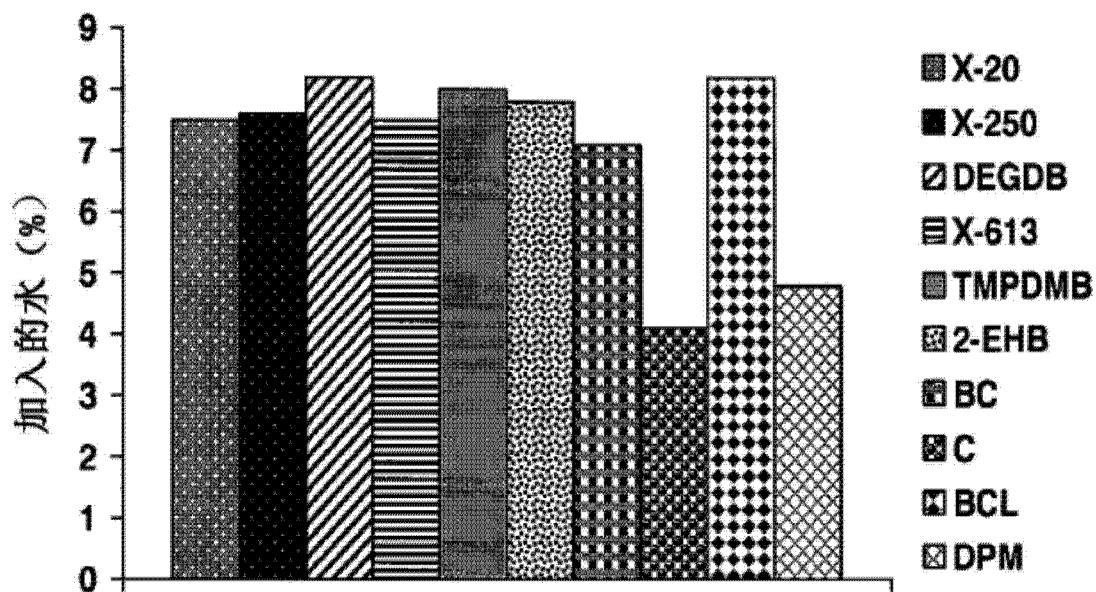


图4:粘度减少,至 150mPa.s 的水百分比

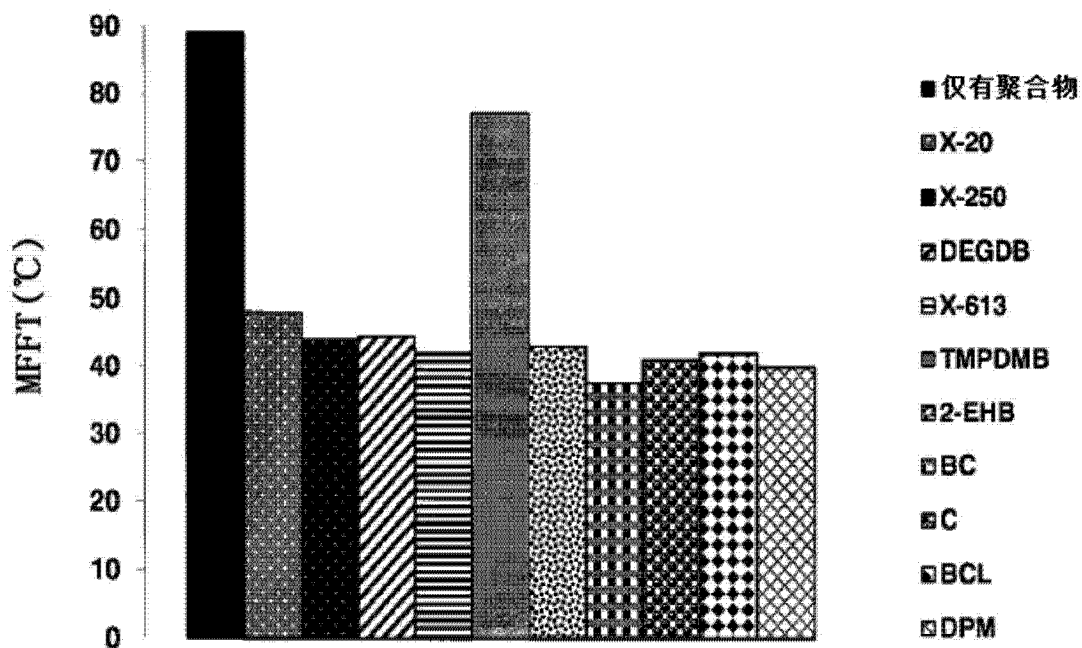


图 5 :二元共混物的 MFFT, 4% 塑化剂

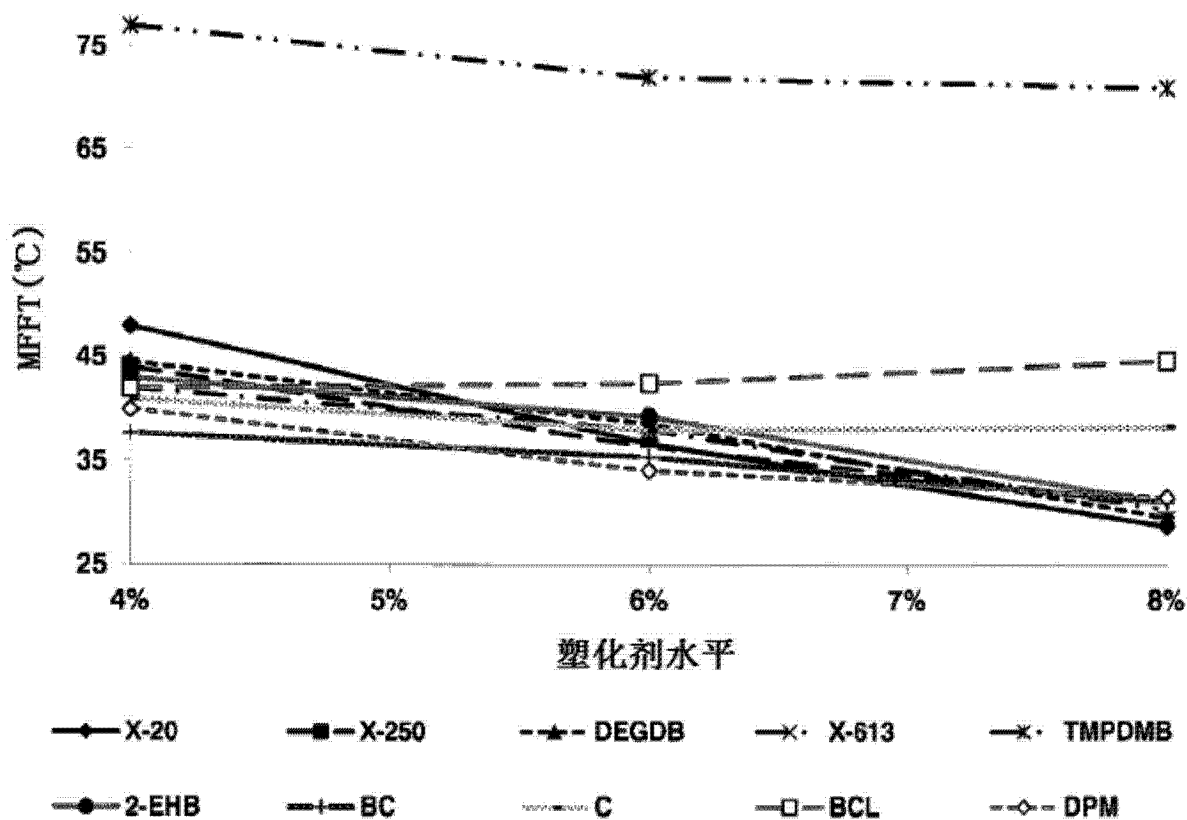


图 6 :在二元共混物中相对于塑化剂水平的 MFFT

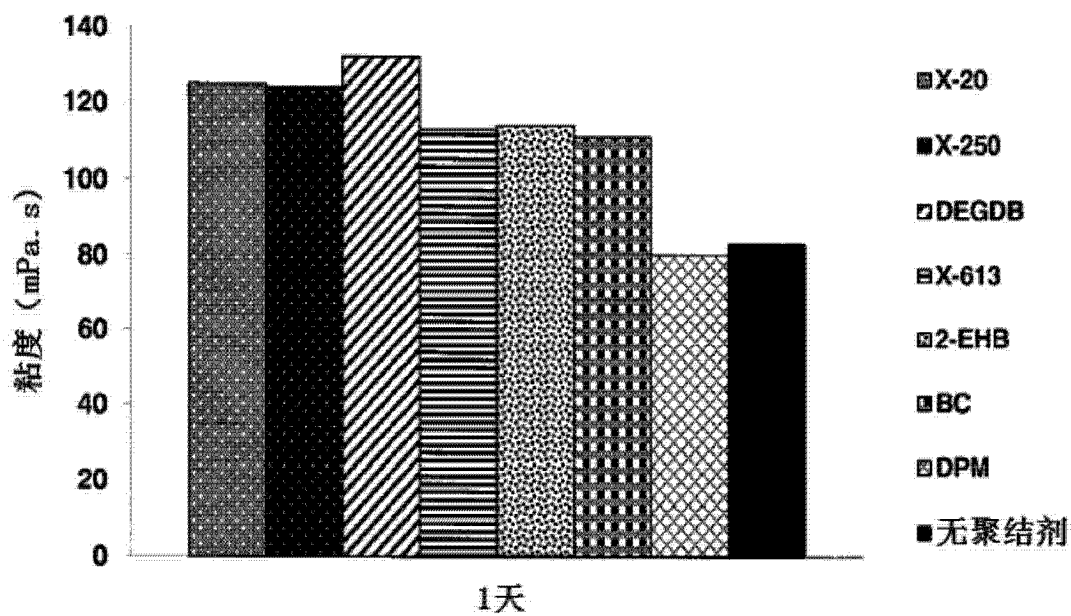


图 7:OPV 粘度,1 天老化,4%絮凝剂

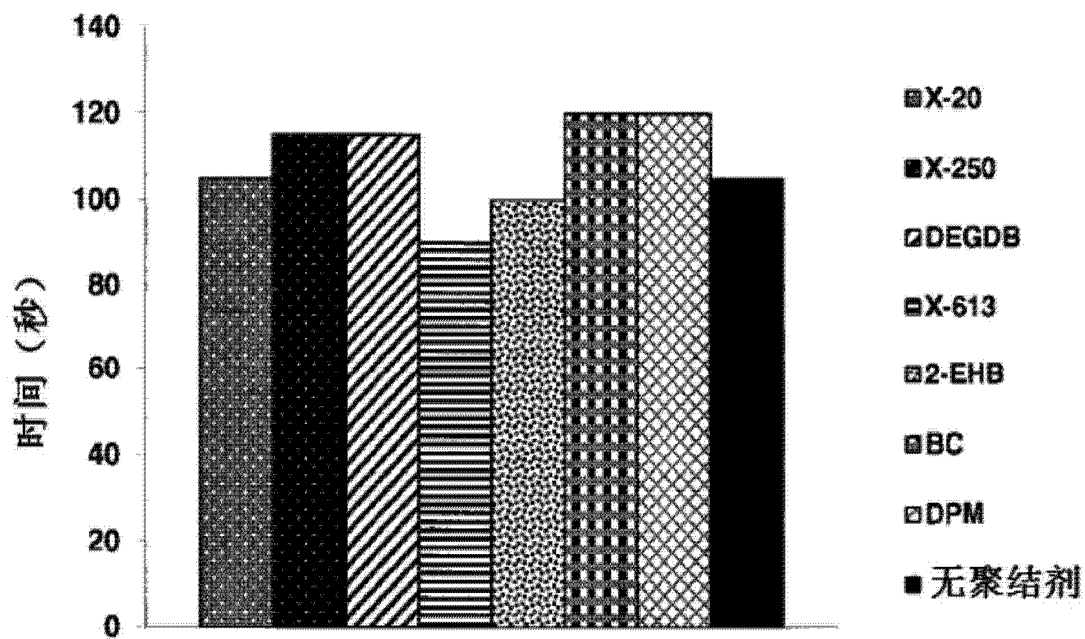


图 8:指触干燥时间

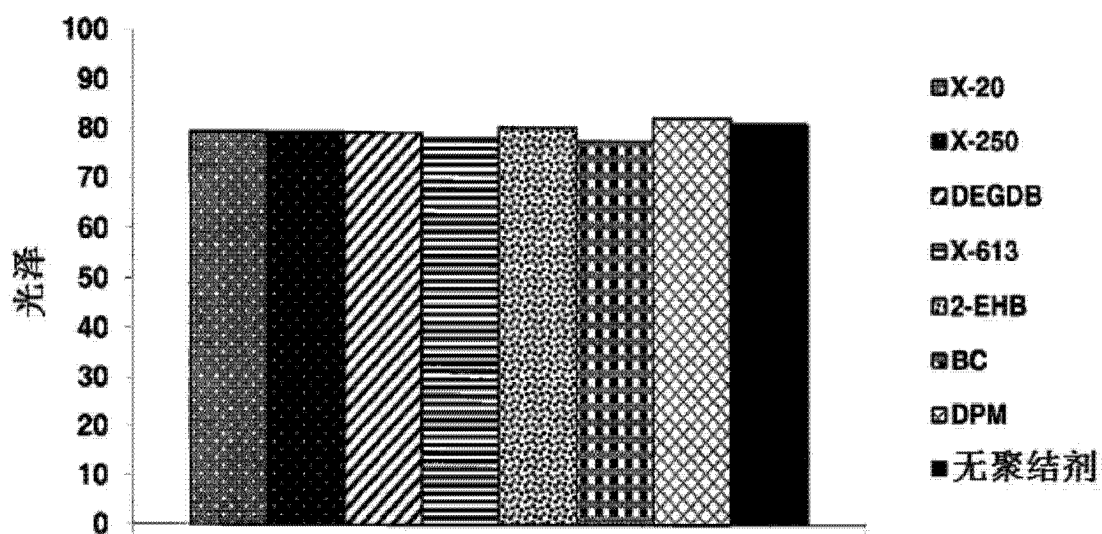


图 9 :20° 光泽 -Leneta3B 基底

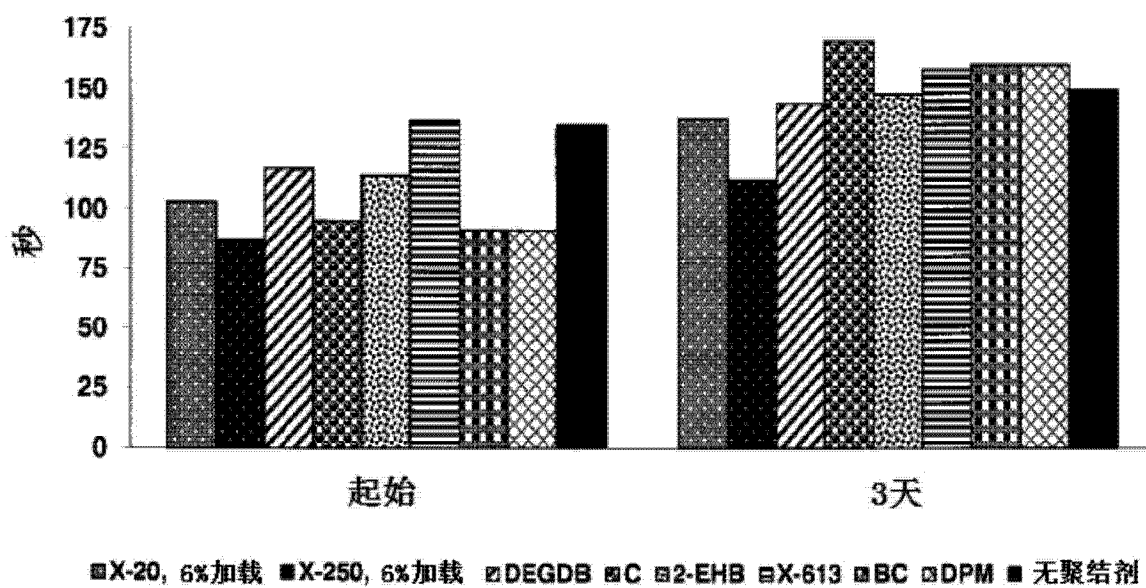


图 10 :König 硬度

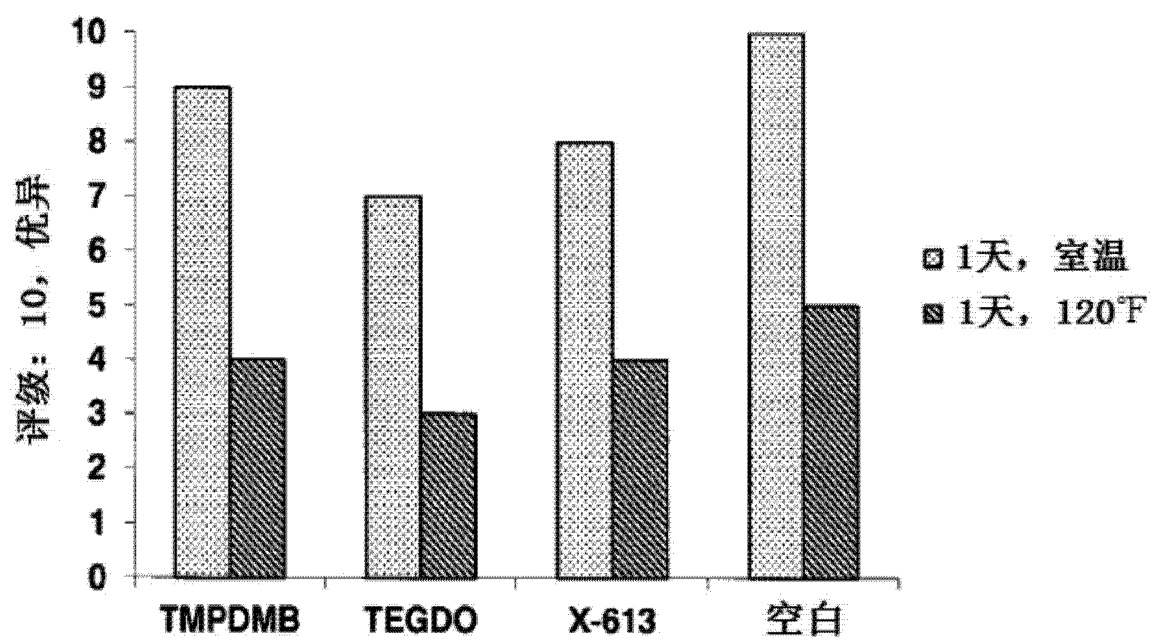


图 11 :抗粘连性,半光丙烯酸,1 天

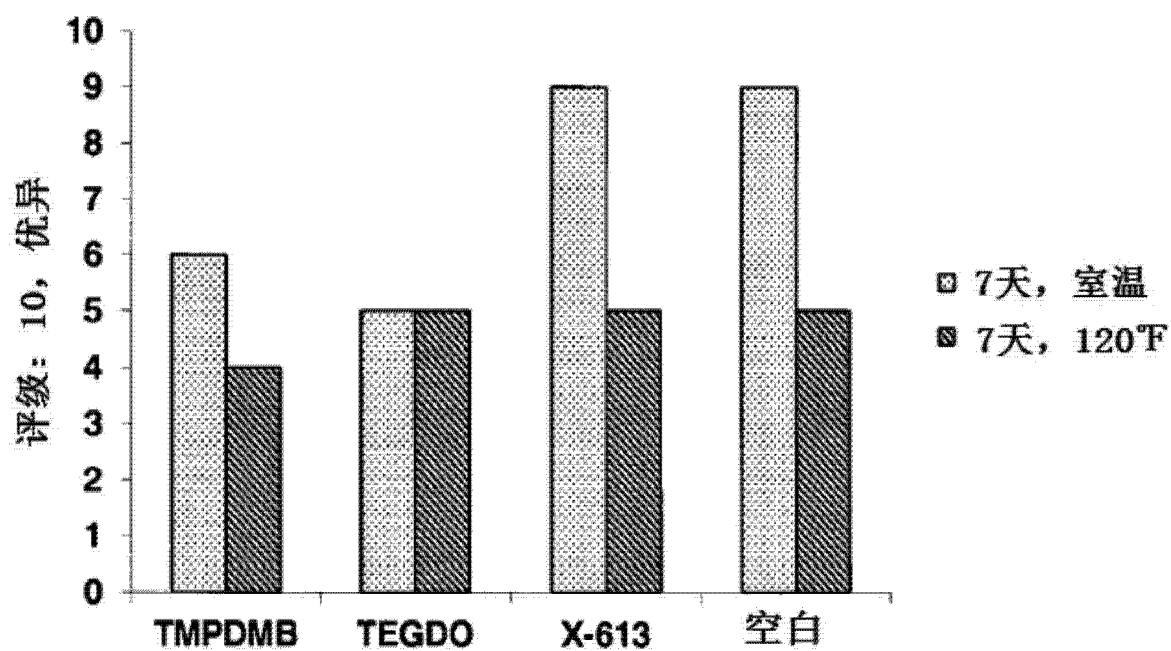


图 12 :抗粘连性,半光丙烯酸,7 天

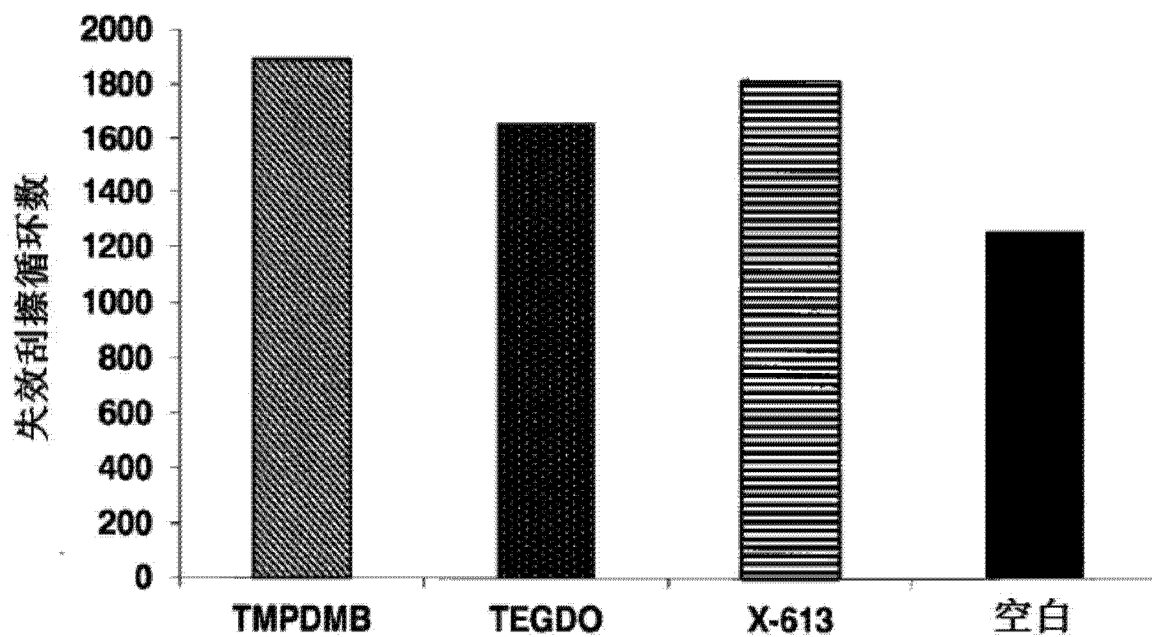


图 13 :抗刮擦性,半光丙烯酸

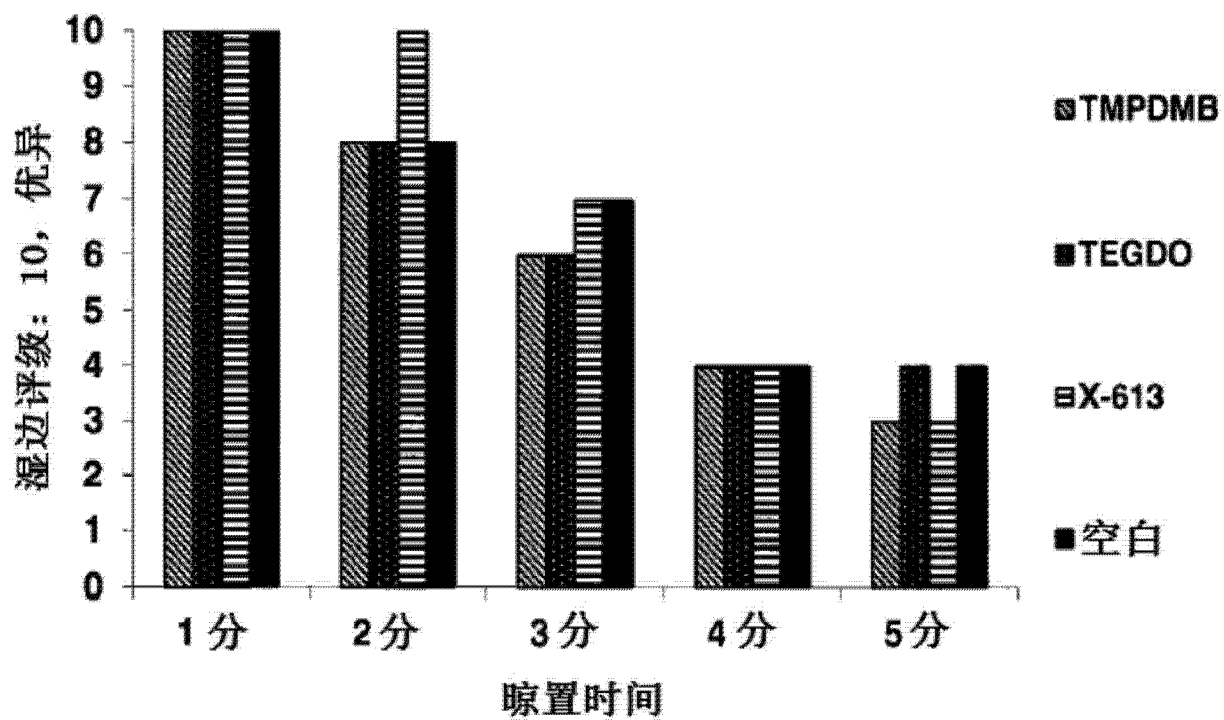
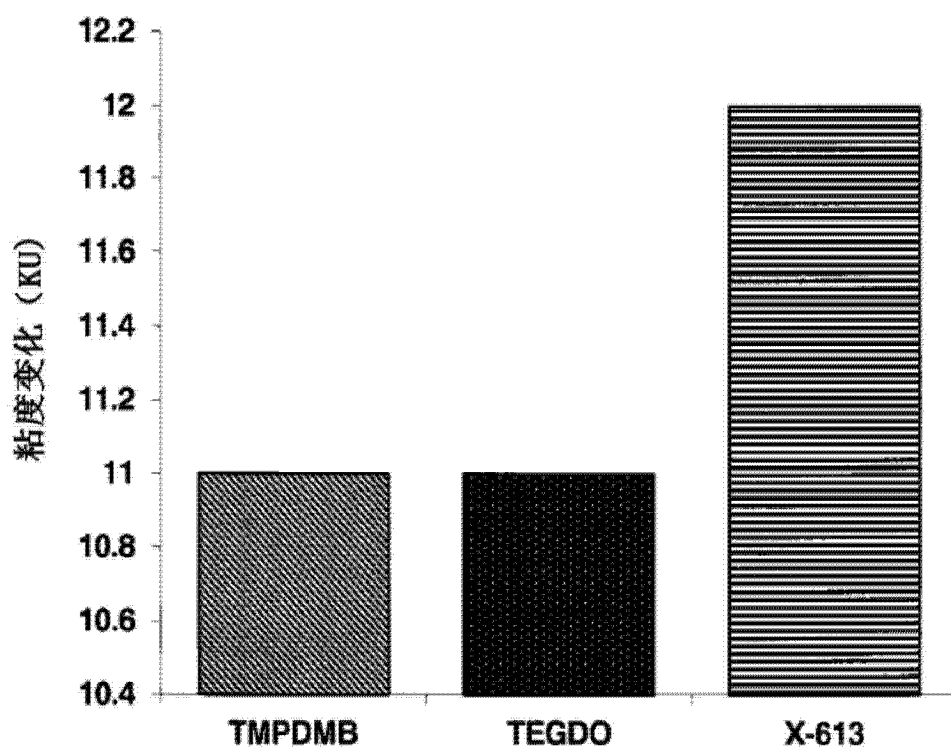
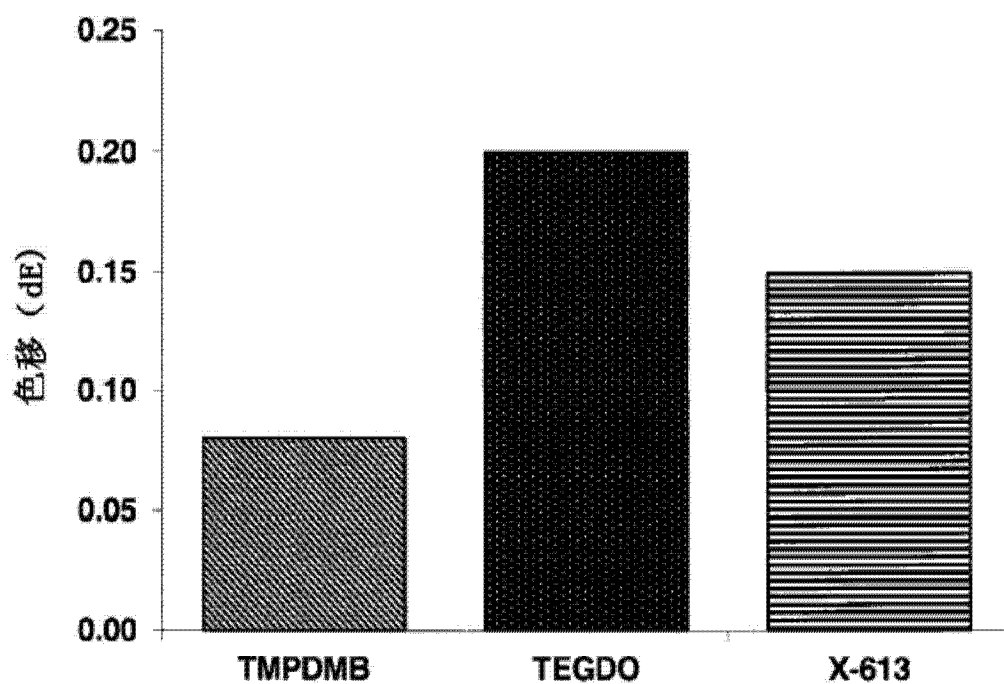


图 14 :晾置时间,湿边,半光丙烯酸

图 15a : Δ 粘度, 半光丙烯酸图 15b : ΔE , 色移, 半光丙烯酸

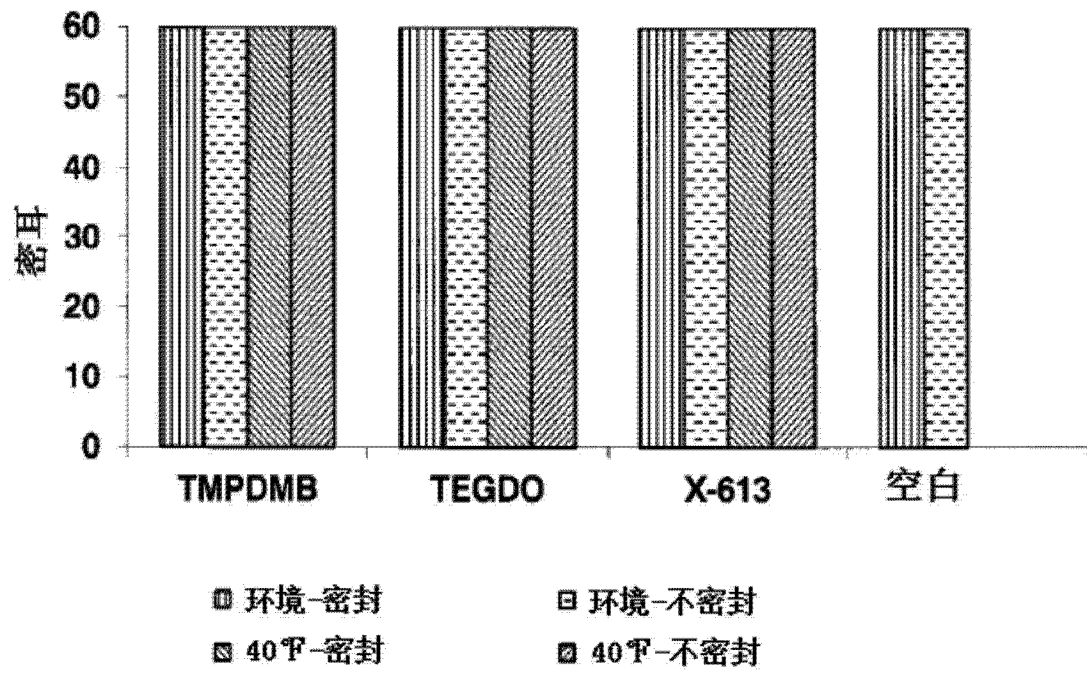


图 16 :抗泥裂性,半光丙烯酸

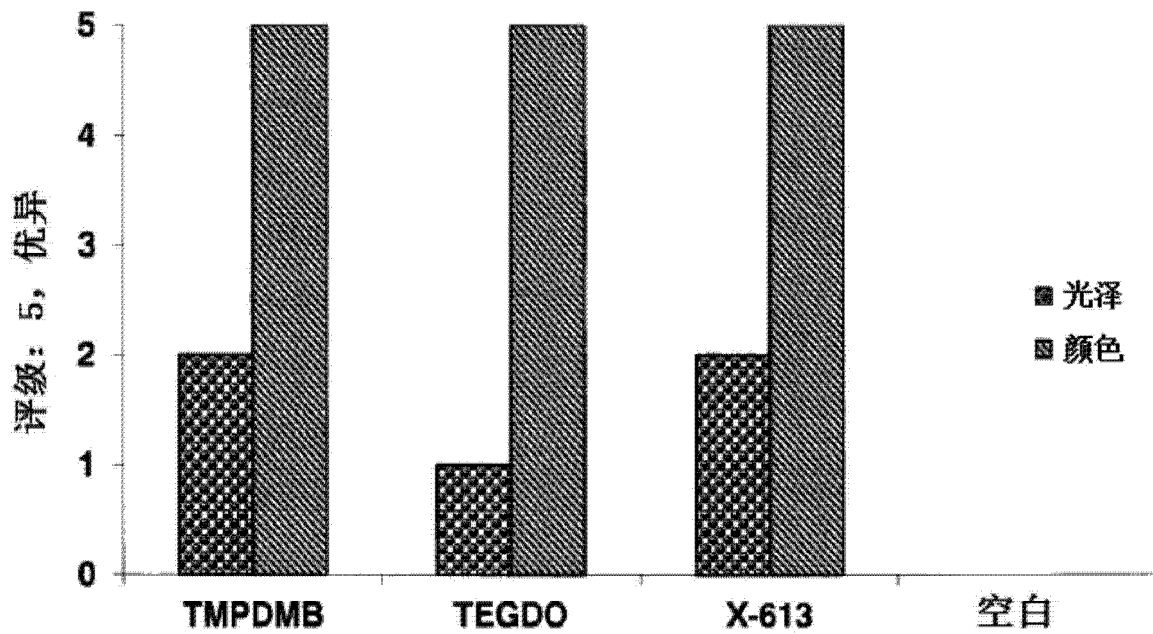


图 17 :低温润色,半光丙烯酸

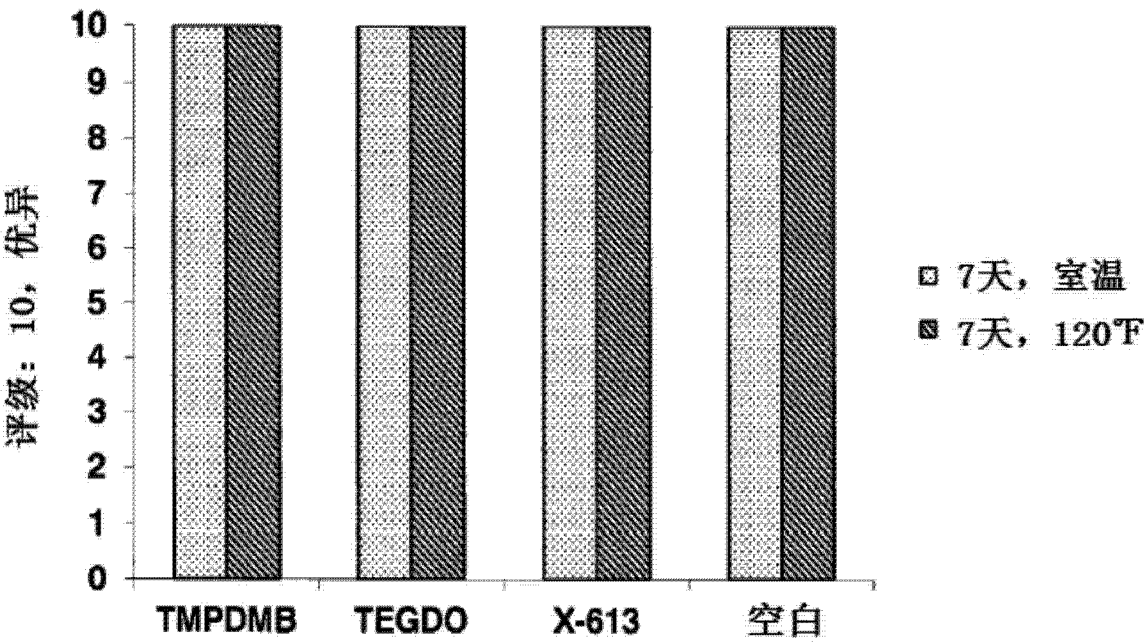


图 18 :抗粘连性, 乙烯丙烯酸消光漆, 7 天

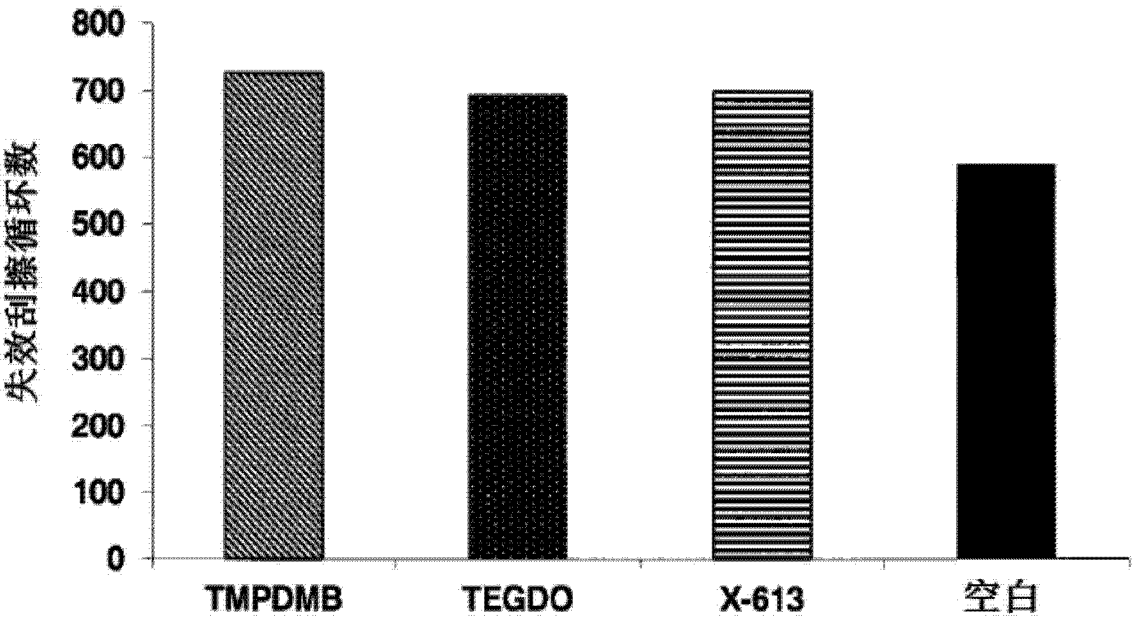


图 19 :抗刮擦性, 乙烯丙烯酸消光漆

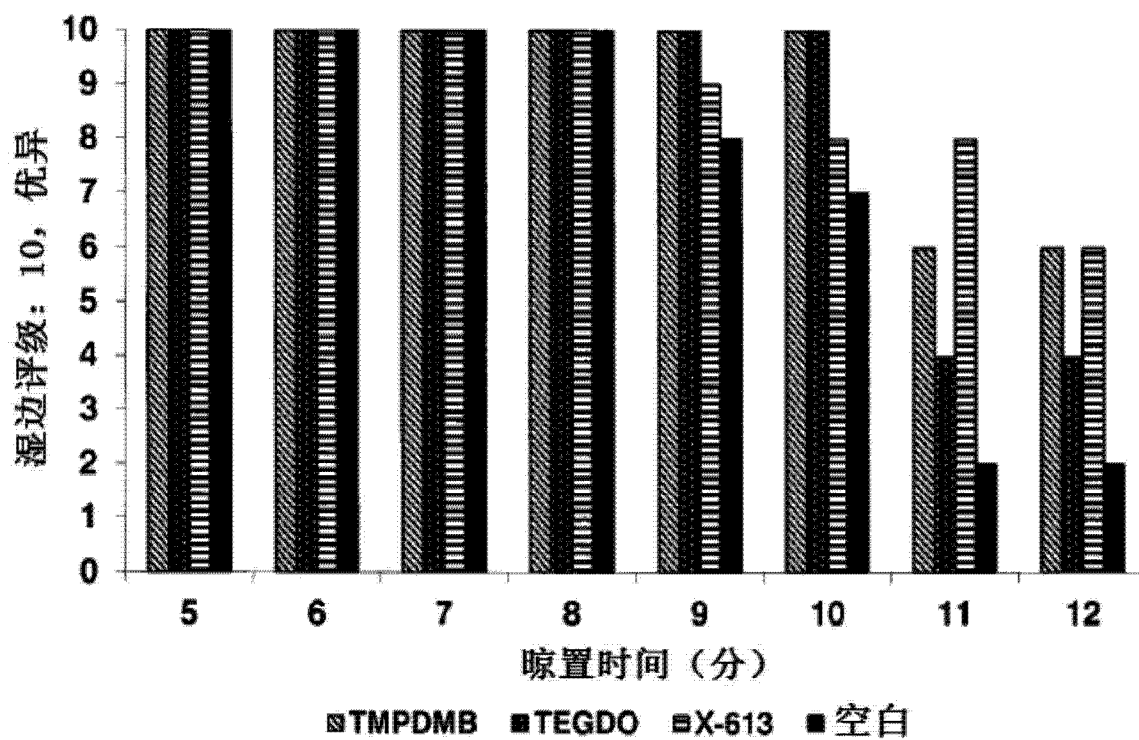
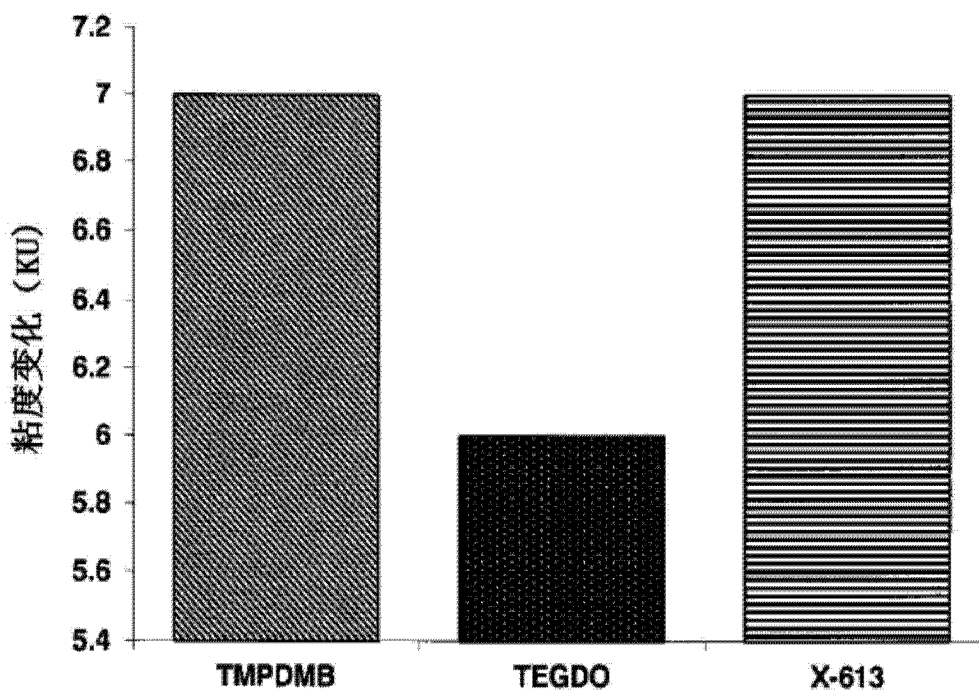


图 20 : 晾置时间 / 湿边, 乙烯丙烯酸消光漆

图 21a : Δ 粘度, 乙烯丙烯酸消光漆

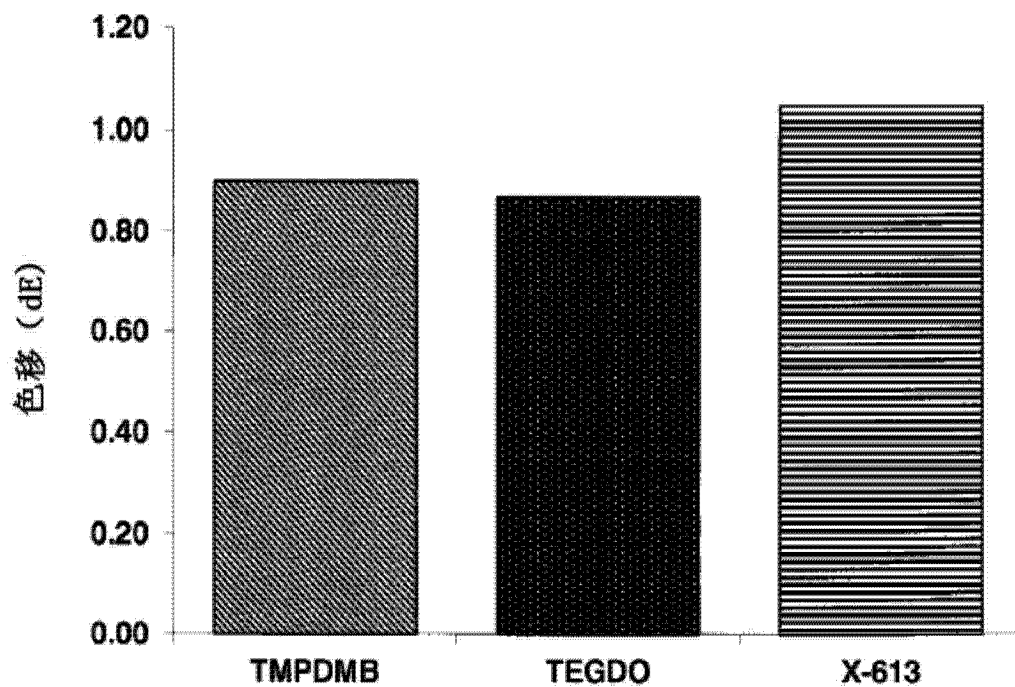
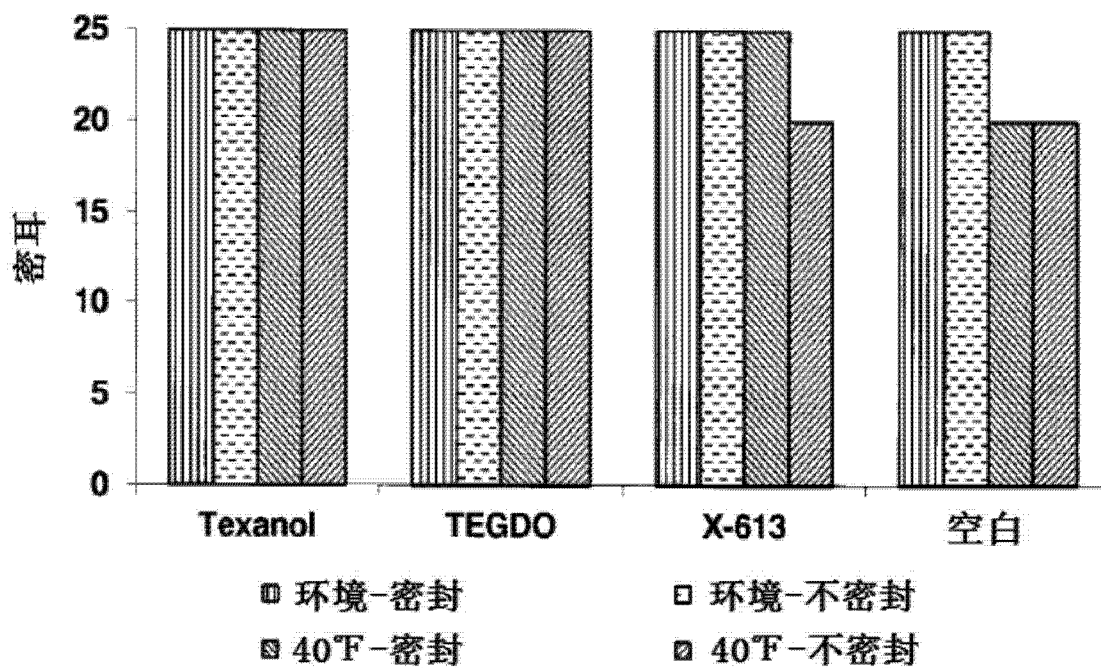
图 21b : ΔE , 色移, 乙烯丙烯酸消光漆

图 22 : 抗泥裂性, 乙烯丙烯酸消光漆

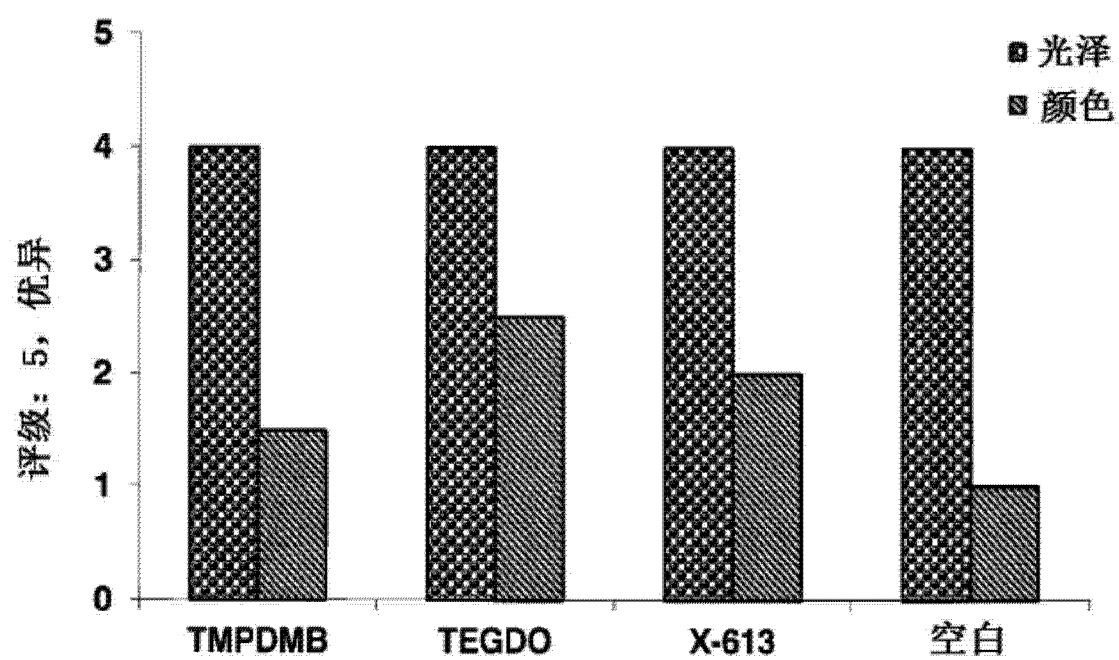


图 23 :低温润色, 乙烯丙烯酸消光漆