



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1930255 B

(45) 授权公告日 2012.07.18

(21) 申请号 200580007407.6 *C08L 1/32* (2006.01)

(22) 申请日 2005.03.09 (56) 对比文件

(30) 优先权数据 US 5994530 A, 1999.11.30, 全文.
10/798, 247 2004.03.11 US WO 0236637 A, 2002.05.10, 全文.

(85) PCT申请进入国家阶段日 审查员 张丽
2006.09.07

(86) PCT申请的申请数据
PCT/US2005/007691 2005.03.09

(87) PCT申请的公布数据
W02005/090499 EN 2005.09.29

(73) 专利权人 伊士曼化工公司
地址 美国田纳西州

(72) 发明人 K·W·麦克赖特 D·C·韦布斯特
L·K·坎普

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001
代理人 谭明胜 李炳爱

(51) Int. Cl.
C09D 101/32 (2006.01)

权利要求书 3 页 说明书 21 页

(54) 发明名称

羧基化纤维素酯的水性分散体及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了具有低有机溶剂含量的羧基化纤维素酯水性分散体。这些分散体可以使用挥发性亲水有机溶剂和具有较低挥发性的偶合有机溶剂制备,在制备期间挥发性亲水溶剂被基本去除,以得到可用于多种涂料组合物中,提供金属片控制、流动和流平以及缺陷降低的令人满意的性质的分散体。

1. 一种制造羧基化纤维素酯水性分散体的方法,包括:
 - i) 制备液体混合物,该液体混合物包含:
 - a) 羧基化纤维素酯,
 - b) 挥发性亲水有机溶剂,相对于醋酸正丁酯具有至少 1.0 的相对蒸发速率和在水中至少 5wt% 的溶解度,
 - c) 偶合溶剂,相对于醋酸正丁酯具有低于 0.5 的相对蒸发速率和在水中至少 3wt% 的溶解度,
 - d) 中和剂,以足够中和至少一部分存在于羧基化纤维素酯上的羧基的数量存在,和
 - e) 水 ;和
 - ii) 以足以使所述挥发性亲水有机溶剂挥发的数量施加热或真空,或者两者都施加,以得到羧基化纤维素酯的水性分散体。
2. 权利要求 1 的方法,其中施加的热和任选的真空的数量基本上不挥发中和剂、水或偶合溶剂。
3. 权利要求 1 的方法,其中施加热,并且导致液体混合物的温度不大于 75°C。
4. 权利要求 1 的方法,其中液体混合物的制备包括在一种或多种挥发性亲水有机溶剂或偶合溶剂中溶解纤维素酯的步骤。
5. 权利要求 1 的方法,其中液体混合物的制备包括将中和剂与水混合的步骤。
6. 权利要求 1 的方法,其中液体混合物通过包括如下步骤的方法制备:

在一种或多种挥发性亲水有机溶剂或偶合溶剂中溶解羧基化纤维素酯;
加入任何剩余数量的挥发性亲水有机溶剂或偶合溶剂以得到纤维素酯溶液;
将中和剂加入到纤维素酯溶液中 ;和
将水加入得到的混合物中。
7. 权利要求 1 的方法,其中液体混合物通过包括如下步骤的方法制备:

在一种或多种挥发性亲水有机溶剂或偶合溶剂中溶解羧基化纤维素酯;
加入任何剩余数量的挥发性亲水有机溶剂或偶合溶剂以得到纤维素酯溶液;
将中和剂加入到水中 ;和
将中和剂和水的混合物加入纤维素酯溶液中。
8. 权利要求 1 的方法,其中液体混合物通过包括如下步骤的方法制备:

将中和剂加入水中 ;
在一种或多种挥发性亲水有机溶剂或偶合溶剂中溶解羧基化纤维素酯,并在此之后加入任何剩余数量的挥发性亲水有机溶剂或偶合溶剂以得到纤维素酯溶液 ;和
将中和剂的混合物,或者中和剂和水的混合物,加入纤维素酯溶液中。
9. 权利要求 1 的方法,其中液体混合物通过包括如下步骤的方法制备:

在挥发性亲水有机溶剂和偶合溶剂的混合物中溶解羧基化纤维素酯以得到纤维素酯溶液 ;
将中和剂加入纤维素酯溶液中以得到纤维素酯的盐溶液 ;和
将水加入所述盐溶液中以得到液体混合物。
10. 权利要求 1 的方法,其中液体混合物的制备包括将中和剂加入一种或多种挥发性亲水有机溶剂或偶合溶剂中的步骤。

11. 权利要求 1 的方法,其中羧基化纤维素酯在至少 25wt% 的浓度在挥发性亲水有机溶剂中是可溶的。

12. 权利要求 1 的方法,其中挥发性亲水有机溶剂包括甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丙酮、甲基乙基酮、甲基丙基酮、四氢呋喃或二氧杂环己烷中的一种或多种。

13. 权利要求 1 的方法,其中挥发性亲水有机溶剂具有 2-10 的相对蒸发速率。

14. 权利要求 1 的方法,其中挥发性亲水有机溶剂在水中具有至少 10wt% 的溶解度。

15. 权利要求 1 的方法,其中挥发性亲水有机溶剂在液体混合物中存在的量按每份羧基化纤维素酯计为 1-5 份。

16. 权利要求 1 的方法,其中羧基化纤维素酯在至少 25wt% 的浓度在偶合溶剂中是可溶的。

17. 权利要求 1 的方法,其中偶合溶剂的相对蒸发速率是 0.001-0.5。

18. 权利要求 1 的方法,其中偶合溶剂在水中具有至少 5wt% 的溶解度。

19. 权利要求 1 的方法,其中偶合溶剂包括下面的一种或多种:乙二醇单丙基醚、乙二醇单丁基醚、3-甲氧基丁醇、丙二醇单丙基醚、丙二醇单丁基醚、二甘醇单乙基醚、二甘醇单丙基醚、二甘醇单丁基醚、二丙甘醇单丙基醚或二丙甘醇单丁基醚。

20. 权利要求 1 的方法,其中偶合溶剂在液体混合物中存在的量按每份羧基化纤维素酯计为 0.1-0.5 份。

21. 权利要求 1 的方法,其中中和剂包括氨或胺中的一种或多种。

22. 权利要求 1 的方法,其中中和剂包括下面的一种或多种:二甲基乙醇胺、三乙醇胺、2-氨基-2-甲基-1-丙醇、氨、哌啶、4-乙基吗啉、二乙醇胺、乙醇胺、三丁基胺、二丁基胺、氢氧化钾或氢氧化钠。

23. 权利要求 1 的方法,其中以足够中和羧基化纤维素酯上的羧基部分的 5% -50% 的数量提供中和剂。

24. 权利要求 1 的方法,其中羧基化纤维素酯的酸值为 20-120。

25. 权利要求 1 的方法,其中羧基化纤维素酯每个脱水葡萄糖结构单元的酯取代度为 1.3-2.8。

26. 权利要求 1 的方法,其中羧基化纤维素酯是羧烷基纤维素酯。

27. 权利要求 1 的方法,其中羧基化纤维素酯是羧烷基纤维素酯,所述羧烷基纤维素酯在 25°C 在苯酚 / 四氯乙烷的 60/40 (wt/wt) 溶液中测量具有 0.05-2.0 的比浓对数粘度。

28. 权利要求 1 的方法,其中羧基化纤维素酯包括下面的一种或多种:羧甲基纤维素醋酸酯,羧甲基纤维素丁酸酯,或羧甲基纤维素丙酸酯。

29. 权利要求 1 的方法,其中羧基化纤维素酯是通过使纤维素酯与臭氧反应制备的。

30. 权利要求 29 的方法,其中纤维素酯包括下面的一种或多种:纤维素醋酸酯、纤维素丙酸酯、纤维素丁酸酯、纤维素醋酸丁酸酯、或纤维素醋酸丙酸酯。

31. 权利要求 1 的方法,其中羧基化纤维素酯是通过使纤维素与二元羧酸反应制备的。

32. 权利要求 1 的方法,其中得到的水性分散体含有 1wt% -10wt% 的有机溶剂含量。

33. 权利要求 1 的方法,其中得到的水性分散体基本不含表面活性剂。

34. 权利要求 1 的方法,其中得到的水性分散体具有 3-7 的 pH。

35. 权利要求 1 的方法,其中得到的水性分散体具有 50nm-500nm 的平均体积颗粒。

36. 权利要求 1 的方法,其中得到的水性分散体具有 5wt% -40wt%的固含量。
37. 权利要求 1 的方法,其中得到的水性分散体的偶合溶剂含量按每份羧基化纤维素酯计为 0.1-0.5 份。
38. 一种羧基化纤维素酯的水性分散体,通过包括如下步骤的方法制备:
- i) 制备液体混合物,该液体混合物包含:
 - a) 羧基化纤维素酯,
 - b) 挥发性亲水有机溶剂,相对于醋酸正丁酯具有至少 1.0 的相对蒸发速率和在水中至少 5wt%的溶解度,
 - c) 偶合溶剂,相对于醋酸正丁酯具有低于 0.5 的相对蒸发速率和在水中至少 3wt%的溶解度,
 - d) 中和剂,以足够中和至少一部分存在于羧基化纤维素酯上的羧基的数量存在,和
 - e) 水;和
 - ii) 以足以使所述挥发性亲水有机溶剂挥发的数量施加热或真空至少之一,以得到羧基化纤维素酯的水性分散体。
39. 一种水性涂料组合物,包括权利要求 38 的水性分散体。
40. 权利要求 39 的水性涂料组合物,其中所述组合物进一步包括下面的一种或多种: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;紫外线吸收剂;紫外线稳定剂;着色颜料;消泡和防泡剂;抗沉积、抗流挂和稠化剂;防结皮剂;防浮和抗浮剂;杀菌剂和防霉剂;腐蚀抑制剂;增稠剂;或聚结剂。

羧基化纤维素酯的水性分散体及其制备方法

背景技术

[0001] 纤维素酯是颇有价值的聚合物,其可以用于很多塑料、薄膜、涂料和纤维应用中。在涂料应用中,纤维素酯通常从有机溶剂溶液进行使用,虽然具有足够羧基含量的那些可以在有机溶解的帮助下分散在水中并作为水性分散体或溶液进行使用。

[0002] 多种羧基化纤维素酯都是已知的,并且可以用于涂料组合物中。例如,羧烷基纤维素酯,例如描述于美国专利 5668273、5792856 和 5994530(其公开内容引入本文作为参考)中的那些,在多种有机溶剂中是可溶的。如在 Eastman Chemical Company Publication No. GN-431A(2003 年 2 月)名称为“CMCAB 641-0.2 and 641-0.5 CelluloseEsters”中所描述的那样,通过制备羧烷基纤维素酯的有机溶剂溶液并向该溶液中加入氨和胺之一以及水,可以将这些酯分散进水中。水可以与氨或胺分开加入,或者可以与氨或胺预混合。所得的分散体典型地具有约 5-约 25%的固含量,纤维素酯与溶剂的比例是约 1 : 4-约 1 : 1。因为这个方法需要至少 1 : 1 比例的酯和有机溶剂,所以得到的分散体具有相对高的挥发性有机化合物(VOC)含量。在某些涂料制剂中环境法规限制 VOC 含量的数量,并且预计这种限制越来越多。因而在本领域存在对提供具有低 VOC 含量的水性羧基化纤维素酯分散体的需求。

[0003] 美国专利 5668273 和 5792856 描述了某些具有更高酸含量的羧烷基纤维素酯,特别是具有更高酸含量的羧甲基纤维素酯,例如羧甲基纤维素乙酸丙酸酯,羧甲基纤维素丙酸酯,羧甲基纤维素乙酸丁酸酯和羧甲基纤维素丁酸酯。所描述的纤维素酯的醚衍生物显示出在多种有机溶剂中的溶解性、与多种树脂的相容性和在水制剂中的容易分散性。在这些专利中描述的水性分散体通过将酯溶于有机溶剂中,部分中和所述酯以及将它们分散在水中制备。虽然得到的水性分散体适合用于多种涂料制剂中,然而它们的高 VOC 含量使得它们不适合用于要求低 VOC 含量的应用中。

[0004] 这些专利还描述了具有相当的水耐受性的在氨水中的零 VOC 分散体。实际上所描述的分散体是酯溶液,因为酯基本上是溶于氨中。因为这些酯溶液的水耐受性,所以它们可以用水稀释以形成实际上是完全中和的水溶液。但是,因为溶解酯所需的氨的数量,所以这些溶液的 pH 一般都非常高,这可对纤维素酯的水解稳定性有不利影响。

[0005] 类似的,美国专利 5994530 描述了具有更高酸含量的羧烷基纤维素酯,以及它们在水性分散体中的用途,其中所述水性分散体用于配置含有颜料特别是金属颜料例如铝片和云母的水基涂料组合物。这些水性颜料分散体可以通过如下方式制备:将酯的有机溶剂溶液加入金属分散体中,通过加入有机或无机碱部分或全部中和所述酯(侧链羧基的约 25%-约 100%),和然后在水中混合。在可选自的方法中,碱可以在加入有机溶剂前与水一起加入,或者在不用有机溶剂稀释或用有机溶剂稀释的情况下加入到酯的有机溶液中。得到的混合物然后可以直接加入到只含有铝片和有机溶剂的铝片分散体中。在进一步可选择的方法中,酯可以直接加入到含有将溶解所述酯的溶剂的铝片中,或者所述酯可以首先用合适的水性基料溶胀,然后加入合适的有机溶剂。虽然这些方法给出了提供优异金属片取向性质的水性酯分散体,然而 VOC 含量却可能高于应用环境规章所允许的范围。

[0006] 美国专利 5319019 描述了具有低 VOC 含量的丙烯酸类聚合物氨盐的水性分散体。公开了一种方法,其中在水不溶混的溶剂中制备了高分子量丙烯酸类聚合物的胺盐。然后向该溶液中加入水以转变混合物形成盐 / 溶剂共沸物,接着加热该共沸物以除去有机溶剂,提供聚合物的水性分散体,该水性分散体具有少于 2wt% 的有机溶剂含量。

[0007] 在 US5319019 中描述的另一个方法中,将水加入丙烯酸类聚合物或丙烯酸类聚合物氨盐的有机溶剂分散体(由乙二醇单丁基醚单独组成,或由该醚与在水中基本不溶混的有机溶剂的混合物组成)中,形成含有丙烯酸类聚合物氨盐、有机溶剂和水的混合物。该混合物通过加入水被转化形成沸点为 95°C - 约 95°C 的水包有机溶剂型共沸物。加入该共沸物以除去有机溶剂,并且在水和溶剂从分散体除去的过程中冷凝水和溶剂。将二甲苯加入冷凝的水和溶剂中以实施水和溶剂的分离,并将冷凝的水循环回混合物中,以提供具有低于 2wt% 有机溶剂的丙烯酸类聚合物氨盐的水性分散体。该专利还提及胺可以用于替换氨。

[0008] 美国专利 5356988 描述了水性分散体及其制备方法,其中制备了丙烯酸类聚合物的盐,所述丙烯酸类聚合物的盐是丙烯酸类聚合物、有机溶剂(该有机溶剂是基本水不溶混的有机溶剂或是乙二醇单丁基醚(其在 25°C 是水溶混的))和成盐剂(胺或氨)的反应产物。根据描述与 US5356988 中的方法,水性分散体是通过如下方法形成:以每小时不超过盐 / 有机溶剂分散体的约 1/4 的速率将盐混合物加入水中,所述加入速率是通过加热或蒸馏共沸物除去有机溶剂速率的函数。该专利教导在全部加入期间内,为了防止粘度增加到不可接收的高水平,基于用于分散丙烯酸类聚合物的有机溶剂的总重量,在加热的水 / 有机溶剂混合物中有机溶剂应该低于 15wt%。溶剂对丙烯酸类聚合物的比例越高,必须被共沸的溶剂被除去和抛弃的就越多,而溶剂对丙烯酸类聚合物的比例越低,将聚合物分散于水中的困难越大。在可选择的实施方案中,聚合物可以分散在有机溶剂中,并如上所述加入水中,所述水以有效中和聚合物的数量含有胺或氨。

[0009] 类似的,美国专利 5380771 描述了一种方法,其中将基本水不溶混的有机溶剂和水可分散的高分子量丙烯酸类聚合物的胺盐的分散体与水进行混合,混合物被转化,通过加热或蒸馏水可分散丙烯酸类胺盐的被转化的混合物除去有机溶剂,由水和基本水不溶混的有机溶剂形成共沸物。该共沸物据说具有不超过 95°C 的沸点,该基本水不溶混有机溶剂的沸点至少高于约 100°C。在共沸物的加热或蒸馏期间,胺盐 / 有机溶剂 / 水混合物中的水的数量应该被保持在在最终水性分散体中有效提供希望的固含量的数量。

[0010] 美国专利 6046259 在对比实施例中描述了纤维素醋酸丁酸酯水性分散体的制备,其中纤维素酯溶解在甲基异丁基酮中,然后加入表面活性剂和水,接着在室温搅拌 15 分钟。然后将混合物通过乳化器以制造微分散体,然后加入该微分散体以共沸蒸馏所述酮溶剂。

[0011] 美国专利 6225402 公开了在有机溶剂中中和具有可离子化基团的丙烯酸改性的氯化聚烯烃聚合物;将被中和的聚合物的溶液与水混合以形成被中和聚合物、有机溶剂和水的混合物;和在可有效形成所述丙烯酸改性的氯化聚烯烃聚合物的分散体的温度和压力从混合物除去有机溶剂。

[0012] 美国专利 6277953 描述了稳定的水性聚合物分散体及其制备方法。根据 US6277953,离子官能的聚合物在亲水有机溶剂中被合成,或者作为纯物质被合成并接着与有机亲水溶剂混合。然后加入一定量的中和剂,所述中和剂在加入水和除去溶剂时可以有

效提供聚合物分散体。在亲水有机溶剂中形成聚合物盐溶液以及将该溶液与水混合以形成水 / 有机溶剂 / 聚合物盐混合物以后,在可以有效提供水性分散体的持续时间、温度和压力下从混合物除去或去除有机溶剂和水,其中所述水性分散体具有不大于约 300nm 的树脂平均颗粒尺寸,至少约 30wt% 的聚合物浓度和低于 2wt% 的有机溶剂浓度。

[0013] 美国专利 6306956 描述了聚酯盐的水性分散体。根据 US6306956,作为纯物质合成离子官能的聚酯聚合物并接着与亲水有机溶剂混合。该聚酯具有足够的可离子化基团以向聚酯提供约 30- 约 50 的酸值和亲水溶剂中至少约 50wt% 的溶解度;并且有机亲水溶剂在水中的溶解度至少是约 5wt%。溶剂中的聚酯聚合物的至少约 30% 的可离子化基团被有效形成中和聚合物盐溶液数量的中和剂中和。在此之后将该溶液与水混合以形成水 / 有机溶剂 / 中和聚合物的混合物。然后在不大于 65°C 的温度从该混合物去除有机溶剂,形成中和的聚合物盐在水中的分散体。

[0014] 美国专利申请公开 2002/0028874A1 公开了稳定的水性聚合物分散体及其制备方法。根据该公开,离子官能的聚合物在亲水有机溶剂中被合成,或者作为纯物质被合成并接着与有机亲水溶剂混合。在聚合物完全溶解以后,加入一定数量的中和剂,所述中和剂在加入水和除去溶剂时可以有效提供聚合物分散体。在亲水有机溶剂中形成聚合物盐溶液以及将该溶液与水混合以形成水 / 有机溶剂 / 聚合物盐混合物以后,在可以有效提供水性分散体的持续时间、温度和压力下从混合物除去或去除有机溶剂和水,其中所述水性分散体具有不大于约 400nm 的树脂平均颗粒尺寸,至少约 30wt% 的聚合物浓度和低于 5wt% 的有机溶剂浓度。

[0015] 类似的,WO 00/18826 和 WO 02/10297 公开了通过与早已描述的方法类似的方法制备的稳定水性聚合物分散体。

[0016] 在本领域中现在仍然存在对在水中分散羧基化纤维素酯的方法的需求,其中所述方法得到适合用于多种水基涂料组合物中的水性分散体并同时具有相对低的 VOC 含量。

[0017] 发明简述

[0018] 一个方面,本发明涉及制造羧基化纤维素酯水性分散体的方法。所述方法包括制备液体混合物的第一步骤,该液体混合物包含:羧基化纤维素酯;挥发性亲水有机溶剂,其相对于醋酸正丁酯具有至少约 1.0 的相对蒸发速率和在水中至少约 5wt% 的溶解度;偶合溶剂,具有低于约 0.5 的相对蒸发速率和在水中至少约 3wt% 的溶解度;中和剂,以足够中和至少一部分羧基化纤维素酯上的羧基的数量存在;和水。在接下来的步骤中,以足以使挥发性亲水有机溶剂挥发的数量对液体混合物施加热或真空或者两者都施加,以得到羧基化纤维素酯的水性分散体。本发明还涉及该水性分散体本身,涉及含有该水性分散体的涂料和涉及用该涂料组合物涂覆的制品。

[0019] 发明详述

[0020] 通过参考下面对本发明的详细描述以及所包含的实施例,可以更容易地理解本发明。

[0021] 在公开以及描述本发明的组合物和方法之前,应该理解的是,除非另有说明,否则本发明不限于具体的合成方法或特定制剂,因此,可以对公开内容进行变化。还应该理解的是,所用的术语只用于描述特定实施方案的目的,并不是限制本发明的范围。

[0022] 单数形式“一”、“一个”和“该”包括多个描述对象,除非上下文的意思与其明显相

悖。

[0023] 任选的或任选地是指其后描述的事件或情形可以发生也可以不发生。说明书包括其中所述事件或情形发生的情况,和其中所述事件或情形不发生的情况。

[0024] 在本文中范围可以表达为从大约一个特定值和 / 或到大约另一个特定值。当表达这样的范围时,应该理解的是另一个实施方案是从该特定值和 / 或到两个之中的另一个特定值。

[0025] 在整个申请中,引用专利或出版物的地方,应理解这些参考文献的公开被全部引入本申请中,以便更加充分地描述本发明所述领域的情况。

[0026] 本发明提供稳定的羧基纤维素酯水性分散体,该水性分散体具有极小 VOC 含量的,并且不需要使用表面活性剂,虽然表面活性剂可以任选存在。本发明的水性分散体与常规分散技术相比,允许低至 0.25 : 1 或更低的溶剂对酯比例,允许水性分散体的溶剂含量降低至少 75%,当使用非豁免 (non-exempt) 有机溶剂时这对应于 VOC 的等量减少。

[0027] 一方面,羧基纤维素酯是羧烷基纤维素酯,其是结合羧烷基醚(例如羧甲基)取代基和低级烷基(例如 C2-C4) 酯取代基例如丙酰基、乙酰基 / 丙酰基、丁酰基或乙酰基 / 丁酰基酯取代基的纤维素的醚-酯衍生物,具有约 20- 约 120 的酸值。如下面进一步描述的那样,本发明有用的其它羧基纤维素酯包括氧化的纤维素酯和其它羧基-官能化的纤维素酯。

[0028] 本发明水性分散体的水含量典型的是至少 50wt%,或至少 60wt%,或从约 50wt% - 约 95wt%,或从约 60wt% - 约 85wt%。

[0029] 本发明的方法得到的水性分散体典型的含有 10wt% 或更少,或者 6wt% 或更少,或者 5wt% 或更少,或者约 1wt% - 约 10wt% 的溶剂含量,约 5wt% - 约 40wt%,或者约 10wt% - 约 30wt% 的固含量,和典型的小于约 400nm,或者约 50nm- 约 500nm 的平均颗粒尺寸。这些分散体由于它们与多种涂料树脂的相容性和它们不同寻常的流变学性质而十分有用,其中所述流变学性质使得它们可以用于水基体系中金属片控制、流动和流平以及缺陷的降低。这些分散体特别可用于水基木材涂料,水基汽车涂料,teletronic 应用和水基建筑 and 工业维护涂料中。

[0030] 水性分散体的制备

[0031] 本发明的水性分散体可以通过提供羧基纤维素酯在挥发性亲水有机溶剂和挥发性较低的偶合溶剂的混合物中的溶剂溶液而制备。该溶剂溶液可以通过如下方式制备:将酯加入到两者溶剂之一中,然后加入剩余的溶剂,或者可以将酯加入到混合物中。亲水有机溶剂和偶合溶剂两者典型地都将以至少 10wt%,或至少 25wt% 或至少 40wt%,或约 5wt% - 约 75wt% 的浓度溶解所述酯。当纤维素酯例如通过施加合适形式的搅拌溶于亲水有机溶剂和偶合溶剂的混合物中时,可以将中和剂(例如碱,例如胺或氨)加入到溶液中得到羧基纤维素酯的盐溶液。

[0032] 中和程度可随所用羧基纤维素酯的酸值而变化。如本领域已知的那样,在给定酯的数量、酯的酸值、中和剂的分子量和所需中和百分数(一般是约 5- 约 50%) 的情况下,就可以确定得到期望中和百分数所需的中和剂数量。对于典型的酸值为约 30- 约 100,或约 50- 约 75 的羧甲基纤维素醋酸丁酸酯,中和水平可以是约 5% - 约 50%,或约 10% - 约 30%,基于存在的羧基部分的数目。

[0033] 虽然在一些情况下可以基本溶解羧基化纤维素酯,例如在存在足够氨的情况下,然而,所需的高水平氨将导致非常高的 pH 条件,这将损害酯的水解稳定性。因此,本发明分散体的 pH 典型的不超过约 7,或不超过约 6,或是约 3- 约 7。

[0034] 一旦在亲水有机溶剂和偶合溶剂的混合物中形成纤维素酯盐的溶液,就可以将水加入到所述体系中以得到含有有机溶剂、中和剂和纤维素酯的水性分散体。接下来,可以从体系除去亲水有机溶剂,例如通过溶剂去除方法。这个方法可以在减压下进行,并且优选温度不升高到中和剂、水或偶合溶剂被挥发的水平。也就是说,优选只有亲水有机溶剂被去除掉,而中和剂、水和偶合溶剂基本保留下来。

[0035] 在可选择的方法中,水和中和剂可以混合,然后加入纤维素酯在亲水有机溶剂和偶合溶剂的混合物中的溶液中。在进一步可选择的方法中,中和剂可以与亲水有机溶剂、挥发性较低的偶合溶剂或者上述两者的混合物进行混合,然后加入羧基化纤维素酯。在进一步可选择的方法中,酯本身可以用中和剂在水中溶胀,也就是说,与中和剂和水混合,然后与溶剂混合物混合。

[0036] 如下面进一步描述的那样,这些方法可以用于制备具有显著减少的有机溶剂含量的稳定的不含表面活性剂的水性分散体,虽然表面活性剂可以任选存在。

[0037] 在一个方面,随后可以向水性分散体中加入额外的中和剂以制备羧基化纤维素酯的水溶液,即其中酯基本溶解而不是仅仅被分散的制剂。

[0038] 用于本发明方法中的水可以是蒸馏水,去离子水等等。

[0039] 因此,本发明涉及其中可以制备高分子量羧烷基纤维素酯的稳定的不含表面活性剂的水性分散体,该水性分散体含有 10wt% 或更少,或者 6wt% 或更少,或者 5wt% 或更少,或者约 1wt% - 约 10wt% 的有机溶剂。该方法可以例如用于具有 0.20-1.7dL/g 的比浓对数粘度(在 25°C 在苯酚/四氯乙烷的 60/40(wt/wt) 溶液中测量),每个脱水葡萄糖结构单元约 0.20-0.75 的羧基(C₁-C₃ 烷基)取代度和每个脱水葡萄糖结构单元约 1.5- 约 2.7 的 C₂-C₄ 酯取代度的羧烷基(C₁-C₃ 烷基)纤维素酯。

[0040] 在一个此类实施方案中,使用羧甲基纤维素丁酸酯,其具有每个脱水葡萄糖结构单元 0.20-0.75 优选 0.25-0.35 的羧甲基取代度,每个脱水葡萄糖结构单元约 0.10-0.70 的羟基取代度,和每个脱水葡萄糖结构单元约 1.50-2.70 的丁酰基取代度,并具有 0.20-0.70dL/g 或约 0.35-0.60dL/g 的比浓对数粘度(在 25°C 在苯酚/四氯乙烷的 60/40(wt/wt) 溶液中测量)。

[0041] 在进一步的实施方案中,使用羧甲基纤维素丙酸酯,其具有每个脱水葡萄糖结构单元 0.20-0.75 优选 0.25-0.35 的羧甲基取代度,每个脱水葡萄糖结构单元约 0.10-0.70 的羟基取代度,和每个脱水葡萄糖结构单元约 1.50-2.70 的丙酰基取代度,并具有 0.20-0.70dL/g 或约 0.35-0.60dL/g 的比浓对数粘度(在 25°C 在苯酚/四氯乙烷的 60/40(wt/wt) 溶液中测量)。

[0042] 作为另一个优选的实施方案,使用羧甲基纤维素醋酸丁酸酯,其具有 0.20-0.75 优选 0.25-0.35 的羧甲基取代度,每个脱水葡萄糖结构单元约 0.10-0.70 的羟基取代度,和每个脱水葡萄糖结构单元约 0.10-2.60 的丁酰基取代度和每个脱水葡萄糖结构单元 0.10-1.65 的乙酰基取代度,并具有 0.20-0.70dL/g 的比浓对数粘度(在 25°C 在苯酚/四氯乙烷的 60/40(wt/wt) 溶液中测量)。优选比浓对数粘度是 0.35-0.60dL/g。优选每个脱

水葡萄糖结构单元的羟基取代度是 0.10-0.70, 丁酰基取代度是 1.10-2.55, 和乙酰基取代度是 0.10-0.90。

[0043] 作为进一步的实施方案, 使用羧甲基纤维素醋酸丙酸酯, 其具有每个脱水葡萄糖结构单元 0.20-0.75 优选 0.25-0.35 的羧甲基取代度, 每个脱水葡萄糖结构单元约 0.10-0.70 的羟基取代度, 和每个脱水葡萄糖结构单元约 0.10-2.60 的丙酰基取代度和每个脱水葡萄糖结构单元约 0.10-2.65 的乙酰基取代度, 并具有 0.20-0.70dL/g 的比浓对数粘度 (在 25°C 在苯酚 / 四氯乙烷的 60/40 (wt/wt) 溶液中测量)。比浓对数粘度可以是 0.35-0.60dL/g。每个脱水葡萄糖结构单元的羟基取代度可以是 0.10-0.70, 丁酰基取代度可以是 1.10-2.55, 和乙酰基取代度可以是 0.10-0.90。

[0044] 如下面进一步描述的那样, 根据本发明可以有利地使用这些和其它羧基化纤维素酯。

[0045] 在本发明的方法中, 羧基化纤维素酯可以溶于有机溶剂体系中, 特别是溶于含有挥发性亲水有机溶剂和挥发性较低的偶合溶剂的溶剂混合物中。典型地挥发性亲水有机溶剂将以至少 10wt%, 或至少 25wt%, 或至少 40wt%, 或以约 5wt% - 约 75wt% 的浓度溶解所述酯。此外, 所述挥发性亲水有机溶剂典型地具有至少 1.0, 或至少 2.0, 或约 1.0-约 15, 或约 2.0-约 10 的蒸发速率 (相对于醋酸正丁酯, 如在整个说明书中所使用的那样)。该挥发性亲水有机溶剂典型地在水中具有至少约 5wt%, 或至少约 10wt%, 或约 5% - 约 100% 的溶解度。水溶解度可以定义为在溶剂-水混合物中分配到水相的溶剂数量 (因此, 可以是 0-100%)。酮溶剂适合用作挥发性亲水有机溶剂, 甲基乙基酮和丙酮是特别合适的。

[0046] 偶合溶剂是在水相和有机相中都具有足够的溶解度以增加经中和的树脂在水中的溶解度的有机溶剂。偶合溶剂相对于挥发性亲水有机溶剂应该具有足够低的蒸发速率, 从而在分散体制备的最后阶段可以优先去除挥发性亲水有机溶剂。偶合溶剂典型地具有低于约 0.5, 或低于约 0.2, 或约 0.001-约 0.5, 或约 0.01-约 0.2 的蒸发速率 (相对于醋酸正丁酯)。有效的偶合溶剂应该也具有一定的水溶解度, 例如大于约 3%, 或大于约 5%, 或约 3% - 约 100%。此外, 偶合溶剂在必要的浓度应该对酯具有足够的溶解能力。例如, 偶合溶剂典型地将以至少 10wt%, 或至少 25wt%, 或至少 40wt%, 或以约 5wt% - 约 75wt% 的浓度溶解所述酯。

[0047] 二醇醚是合适的偶合溶剂。二醇醚包括但不限于: 乙二醇丙基醚, 乙二醇丁基醚, 3-甲氧基丁醇, 丙二醇丙基醚, 丙二醇丁基醚, 二甘醇乙基醚, 二甘醇丙基醚, 二甘醇丁基醚, 二丙甘醇丙基醚和二丙甘醇丁基醚。对于这种应用, 优选的偶合溶剂包括乙二醇单丁基醚, 3-甲氧基丁醇, 丙二醇单丙基醚, 丙二醇单丁基醚, 二甘醇单丙基醚, 二甘醇单丁基醚, 二丙甘醇单丙基醚和二丙甘醇单丁基醚。

[0048] 羧基化纤维素酯的有机溶剂溶液典型地被制备成在除去亲水有机溶剂之前, 包括每份酯约 1 份 - 约 5 份挥发性亲水有机溶剂, 或每份酯约 2 份 - 约 4 份挥发性亲水有机溶剂。

[0049] 典型地偶合溶剂在溶液中的数量是每份酯低于 0.5 份, 或每份酯低于约 0.3 份, 或每份酯约 0.1 份 - 每份酯约 0.5 份, 或每份酯约 0.15 份 - 每份酯约 0.35 份。

[0050] 中和剂, 例如氨或胺, 可以以足以将酯分散到水中的数量加入到酯的有机溶剂溶液中。合适的中和剂包括, 但不限于, 二甲基乙醇胺, 三乙醇胺, 2-氨基-2-甲基-1-丙醇,

氨, 哌啶, 4-乙基吗啉, 乙二醇胺, 乙醇胺, 三丁基胺, 二丁基胺, 氢氧化钾和氢氧化钠。用于制备酯分散体的中和剂数量取决于溶剂的选择, 和酯的分子量、组成和酸值。对于典型的酯, 例如酸值为 50-75 的羧甲基纤维素醋酸丁酸酯, 中和水平可以是约 5% - 约 50%, 或约 10% - 约 30%, 基于存在的羧基部分的数目。

[0051] 在可选择的方法中, 中和剂可以与亲水有机溶剂、挥发性较低的偶合溶剂或者溶剂混合物进行混合, 然后加入羧基化纤维素酯。在进一步可选择的方法中, 中和剂可以加入到纤维素酯中, 然后加入亲水有机溶剂和挥发性较低的偶合溶剂。在进一步可选择的方法中, 酯本身可以用中和剂和水溶胀, 也就是说, 与中和剂和水混合, 然后制备溶剂溶液。

[0052] 然后将水加入到经中和的酯有机溶液中。水和挥发性亲水有机溶剂的比例可以是约 1 : 0.25- 约 1 : 5, 或从约 1 : 0.5- 约 1 : 3。水可以在适当搅拌下加入到经中和的有机溶液中, 例如在约 20°C - 约 60°C 的温度, 或在约 20°C - 约 50°C 的温度。

[0053] 在可选择的方法中, 中和剂可以与水预先混合, 并缓慢加入酯的有机溶剂溶液以直接形成分散体, 而不用首先制备经中和的有机溶剂溶液。

[0054] 然后可以除去挥发性亲水有机溶剂, 同时保证中和剂、水和偶合溶剂基本被保留, 虽然并不苛求在该步中保留所有的中和剂、水和偶合溶剂。为了将挥发性亲水有机溶剂去除出来同时不必升高温度, 优选使用真空蒸馏。对于该方法, 优选分散体的最大温度保持低于约 75°C 并且施加的真空为约 50- 约 400mm Hg。残留的挥发性亲水有机溶剂含量优选低于约 2%, 或低于约 0.5%。

[0055] 所述方法可以用于制备固含量为约 5- 约 40%, 或约 10- 约 30% 的分散体。从该方法制备的分散体的最终溶剂含量通常少于约 10%, 或少于约 6%, 或少于约 5%, 或为约 1% - 约 10%。该方法不需要使用表面活性剂, 从而不需要存在表面活性剂, 并且分散体的平均体积颗粒尺寸典型地小于约 400nm, 或为约 50nm- 约 500nm。此外, 所使用的挥发性亲水有机溶剂用于在分散体的制备期间降低粘度, 从而不需要极高的剪切速率 (而常规分散体则通常需要)。典型地分散体的最终粘度为约 10-500cP, 或为约 20- 约 350cP。如果需要, 可以向这些不含表面活性剂的羧基化纤维素酯的水性分散体中加入额外的中和剂, 以便制备其中经中和的酯被水和挥发性较低的偶合溶剂的混合物完全溶解的水溶液。

[0056] 为了评估这些不含表面活性剂的水性分散体的稳定性, 将分散体放置于 50°C 的烘箱中, 并且在 4 星期的周期内每周检查外观。对于这些分散体, 优选在升高的温度约 2 星期后没有观察到沉降, 或在整个 4 星期期间内没有观察到沉降。

[0057] 在一个实施方案中, 所述水性酯分散体可以被进一步中和成水溶液, 所述水溶液可以用作水基汽车底漆体系中, 以得到与铝片取向、快速指触干燥、流动和流平以及缺陷降低相关的改进的性质。由于根据本发明制备的分散体中有机溶剂含量的降低, 在代表性水基汽车底漆中的总 VOC 可以被降低约 50%, 而对涂层的外观或性能没有负面影响。在其它实施方案中, 所述分散体被用于水基木材涂料、teletronic 应用和水基建筑和工业维护涂料中。

[0058] 亲水有机溶剂

[0059] 挥发性亲水有机溶剂典型地将以至少 10wt%, 或至少 25wt%, 或至少 40wt%, 或以约 5wt% - 约 75wt% 的浓度溶解羧基化纤维素酯。此外, 所述挥发性亲水有机溶剂典型地具有至少 1.0, 或至少约 2.0, 或约 1.0- 约 15, 或约 2.0- 约 10 的蒸发速率 (相对于醋酸

正丁酯)。该挥发性亲水有机溶剂典型地在水中具有至少 5wt%，或至少约 10wt%，或约 5% - 约 100% 的溶解度。酮溶剂适合用作挥发性亲水有机溶剂，甲基乙基酮和丙酮是特别合适的。

[0060] 亲水有机溶剂可以包括醇，例如甲醇，乙醇，丙醇和异丙醇。此外，亲水有机溶剂包括酮，例如丙酮，甲基乙基酮和甲基丙基酮，以及例如四氢呋喃和二氧杂环己烷的溶剂。

[0061] 典型地，羧基化纤维素酯的有机溶剂溶液被制备成包括每份酯约 1 份 - 约 5 份挥发性亲水有机溶剂，或每份酯约 2 份 - 约 4 份挥发性亲水有机溶剂。

[0062] 偶合溶剂

[0063] 偶合溶剂是在水相和有机相中都具有足够的溶解度以增加经中和的树脂在水中的溶解度的溶剂。偶合溶剂相对于挥发性亲水有机溶剂应该具有足够低的蒸发速率，从而在分散体制备的最后阶段可以优先去除挥发性亲水有机溶剂。合适偶合溶剂典型地具有低于约 0.5，或低于约 0.2，或约 0.001 - 约 0.5，或约 0.01 - 约 0.2 的蒸发速率（相对于醋酸正丁酯）。有效的偶合溶剂应该也具有一定的水溶解度，所述水溶解度典型地大于约 3%，或大于约 5%，或约 3% - 约 100%。此外，偶合溶剂在必要的浓度应该对酯具有足够的溶解能力。例如，偶合溶剂典型地将以至少 10wt%，或至少 25wt%，或至少 40wt%，或以约 5wt% - 约 75wt% 的浓度溶解所述酯。

[0064] 二醇醚是一类偶合溶剂，然而也可以使用醇和二醇醚酯。二醇醚包括，但不限于，乙二醇单丙基醚，乙二醇单丁基醚，3-甲氧基丁醇，丙二醇单丙基醚，丙二醇单丁基醚，二甘醇单乙基醚，二甘醇单丙基醚，二甘醇单丁基醚，二丙甘醇单丙基醚和二丙甘醇单丁基醚。优选的偶合溶剂包括乙二醇单丁基醚，3-甲氧基丁醇，丙二醇单丙基醚，丙二醇单丁基醚，二甘醇单丙基醚，二甘醇单丁基醚，二丙甘醇单丙基醚和二丙甘醇单丁基醚。

[0065] 挥发性较低的偶合溶剂典型地在有机溶剂混合物（不包括水和中和剂）中的数量是每份酯不超过 0.5 份，或每份酯不超过约 0.3 份，或每份酯约 0.1 份 - 每份酯约 0.5 份，或每份酯约 0.15 份 - 每份酯约 0.35 份。

[0066] 中和剂

[0067] 合适的中和剂是碱，例如氨或胺，包括但不限于，二甲基乙醇胺，三乙醇胺，2-氨基-2-甲基-1-丙醇，氨，吡啶，4-乙基吗啉，二乙醇胺，乙醇胺，三丁基胺，二丁基胺，氢氧化钾和氢氧化钠。优选的中和剂包括二甲基乙醇胺，三乙醇胺和 2-氨基-2-甲基-1-丙醇。所用中和剂的数量取决于溶剂的选择，和酯的分子量、组成和酸值。对于典型的酸值为约 30 - 约 100，或约 50 - 约 75 的羧甲基纤维素乙酸丁酸酯，中和水平可以是约 5% - 约 50%，或约 10% - 约 30%，基于存在的羧基部分的数目。

[0068] 在可选择的实施方案中，可以在将酯加入之前将中和剂加入溶剂的一种或另一种中，或者可以在加入混合物中之前用中和剂将酯溶胀，或者如前述所述将中和剂加入水中，然后将水加入溶剂混合物中。

[0069] 应该注意，使用具有更高酸值例如高于约 100，或高于约 125 的酯，可能导致具有不期望的性质例如水敏感性和差的抗再溶性的膜。虽然具有更高酸值的酯可能更易于分散于具有更低溶剂含量的水中，然而因为性能性质的相应降低具有更高酸值得酯可能是不理想的。

[0070] 羧基化纤维素酯

[0071] 根据本发明,很多种羧基化纤维素酯都是适于使用的。这些酯可以具有以酸值表达为约 10- 约 150,或约 20- 约 120 的羧基官能度,并具有每个脱水葡萄糖结构单元约 1.0- 约 3.0,或约 1.3- 约 2.8 的酯取代度。羧基化纤维素酯的数均分子量可以为约 1000- 约 50000,或约 2000- 约 40000,并且比浓对数粘度(在 25°C 在苯酚 / 四氯乙烷的 60/40(wt/wt) 溶液中测量)可以是约 0.05- 约 2.0,或约 0.1- 约 1.5。

[0072] 一方面,适合根据本发明使用的羧烷基纤维素酯是纤维素的醚-酯衍生物,其结合羧烷基醚(例如羧甲基)取代基和低级烷基酯取代基,优选 C₂-C₄ 酯取代基,例如丙酰基,混合的乙酰基 / 丙酰基,丁酰基,或混合的乙酰基 / 丁酰基取代基,虽然根据本发明羧甲基纤维素醋酸酯也是有用的酯。美国专利 5668273、5792856 和 5994530 描述了这样的酯,这些专利的公开内容全部引入本文作为参考。

[0073] 这些羧烷基纤维素酯可以在纤维素主链每个脱水葡萄糖结构单元上具有三取代或部分水解形式(通常 < 0.70DS 羟基)的醚和酯官能的高结合取代度(DS)。这些酯典型地可溶于多种有机溶剂,当使用有机溶剂溶液时使得配置人员具有很宽的溶剂选择范围。当酯的有机溶剂溶液用氨或胺处理时,它们容易分散于水基制剂中,但此前使用的方法导致具有很高 VOC 含量的涂料制剂。

[0074] 这些羧基(C₁-C₃ 烷基)纤维素的酯可以具有例如 0.20-1.7dL/g,或 0.35-0.60dL/g 的比浓对数粘度(在 25°C 在苯酚 / 四氯乙烷的 60/40(wt/wt) 溶液中测量),每个脱水葡萄糖结构单元约 0.20-0.75 的羧基(C₁-C₃ 烷基)取代度和每个脱水葡萄糖结构单元约 1.5- 约 2.7 的 C₂-C₄ 酯取代度。

[0075] 可以使用羧甲基纤维素丁酸酯,其具有每个脱水葡萄糖结构单元 0.20-0.75 的羧甲基取代度,每个脱水葡萄糖结构单元约 0.10-0.70 的羟基取代度,和每个脱水葡萄糖结构单元约 1.50-2.70 的丁酰基取代度,并具有 0.20-0.70dL/g 的比浓对数粘度(在 25°C 在苯酚 / 四氯乙烷的 60/40(wt/wt) 溶液中测量)。类似地,可以使用羧甲基纤维素丙酸酯,其具有每个脱水葡萄糖结构单元 0.20-0.75 的羧甲基取代度,每个脱水葡萄糖结构单元约 0.10-0.70 的羟基取代度,和每个脱水葡萄糖结构单元约 1.50-2.70 的丙酰基取代度,并具有 0.20-0.70dL/g 的比浓对数粘度(在 25°C 在苯酚 / 四氯乙烷的 60/40(wt/wt) 溶液中测量)。同样,可以使用羧甲基纤维素醋酸丁酸酯,其具有 0.20-0.75 的羧甲基取代度,每个脱水葡萄糖结构单元约 0.10-0.70 的羟基取代度,和每个脱水葡萄糖结构单元约 0.10-2.60 的丁酰基取代度和每个脱水葡萄糖结构单元 0.10-1.65 的乙酰基取代度,并具有 0.20-0.70dL/g 的比浓对数粘度(在 25°C 在苯酚 / 四氯乙烷的 60/40(wt/wt) 溶液中测量)。也可以使用羧甲基纤维素醋酸丙酸酯,其具有每个脱水葡萄糖结构单元 0.20-0.75 的羧甲基取代度,每个脱水葡萄糖结构单元约 0.10-0.70 的羟基取代度,和每个脱水葡萄糖结构单元约 0.10-2.60 的丙酰基取代度和每个脱水葡萄糖结构单元约 0.10-2.65 的乙酰基取代度,并具有 0.20-0.70dL/g 的比浓对数粘度(在 25°C 在苯酚 / 四氯乙烷的 60/40(wt/wt) 溶液中测量)。

[0076] 如上所述的这些羧甲基纤维素酯,即 CMC 丙酸酯,CMC 醋酸丙酸酯,CMC 丁酸酯和 CMC 醋酸丁酸酯,显示出可溶于大多数种类的典型涂料溶剂的溶解度,所述典型涂料溶剂包括酮,酯,醇,二醇醚和二醇醚酯,同时耐受水或芳香烃的稀释。典型溶剂的例子包括丙酮,甲基乙基酮,甲基异丁基酮,甲基戊基酮,甲基异戊基酮,2- 丙氧基乙醇,2- 丁氧基乙醇,

3-乙氧基丙酸乙酯,乙醇,丙醇,异丙醇,丁醇,2-乙基己醇,醋酸乙酯,醋酸丙酯,醋酸异丙酯,醋酸丁酯,醋酸异丁酯,乙二醇二醋酸酯,和通常用于涂料组合物中的其它挥发性惰性溶剂。这些羧烷基纤维素酯可用作流变改性剂;相对地,是硬聚合物,即约12努普硬度单位(KHU);并且具有高玻璃化转变温度。可将它们加入其它树脂中以改进涂层硬度和改进例如滑移、耐流挂性和耐擦伤性等性质。为了进一步改进韧性,可以加入交联剂例如三聚氰胺或异氰酸酯以与这些酯或其它树脂反应。当加入本发明的水性分散体中时,它们提供这些优异的膜性能,同时不显著增加总VOC含量。

[0077] 这些酯典型地具有游离羟基,因此也可以与交联剂例如三聚氰胺和异氰酸酯结合使用。对于这一方面,优选的交联剂包括六甲氧甲基胺,四甲氧甲基苯胍胺,四甲氧甲基脒,混合的丁氧基/甲氧基取代的三聚氰胺,等等。最优的三聚氰胺交联剂是六甲氧甲基胺。典型的异氰酸酯交联剂和树脂六亚甲基二异氰酸酯(HMDI),异氟尔酮二异氰酸酯(IPDI)和甲苯二异氰酸酯。

[0078] 由于游离羧基通常在中和之后保留下来,所以可以使用用于羧基官能树脂的常规交联剂和树脂,例如环氧树脂或缩水甘油基官能的树脂。优选的环氧官能的树脂通常具有约300-约4000的分子量,并且每100g树脂具有约0.05-约0.99环氧基团(即,100-2000重量每个环氧(WPE))。此类树脂是公知的,可以以Shell Chemical Company的EPON®、CIBA-Geigy的ARALDITE®商标和Dow Chemical Company的D.E.R.树脂进行商购。

[0079] 这些羧烷基纤维素酯典型地具有约40-130的酸值,并且具有约0.15(基本上是三取代的,即没有或基本没有水解)、0.25和0.5DS的羟基水平的那些已经显示出与醇酸树脂和聚异氰酸酯树脂相容。甲基异丁基酮是众多适合溶剂中的一种。

[0080] 一般而言,这些羧烷基纤维素酯通过溶于有机溶剂中,部分中和,并分散在水中被用于水基涂料组合物中。此类溶剂的例子包括,但不限于,2-丁酮,甲基戊基酮,甲醇,乙醇,3-乙氧基丙酸乙酯,乙二醇单乙基醚,乙二醇单丙基醚和乙二醇单丁基醚等等。这些改性的纤维素酯的分散体典型地需要用胺对侧链羧酸酯基团进行约25%-约100%的中和。所用的典型的胺包括氨,哌啶,4-乙基吗啉,二乙醇胺,三乙醇胺,乙醇胺,三丁基胺,二丁基胺和二甲基氨基乙醇。

[0081] 根据本发明使用的另一类合适的羧基化纤维素酯,例如美国专利5973139中描述的那些(该专利的公开引入本文作为参考),包括从经氧化的纤维素制备的羧基化纤维素酯。

[0082] 任何经氧化的纤维素起始材料都可以用于制备这些酯。例如,经氧化的纤维素起始材料可以从Jesup, Ga的Rayonier得到。或者,可以通过本领域已知的常规方法氧化纤维素材料来形成经氧化的纤维素。例如,纤维素材料可以用氧化剂例如次氯酸盐进行漂白。优选地,这些经氧化的纤维素材料的羧基含量至少是约30meq/kg,更优选地,是约47-约77meq/kg。

[0083] 为了制备这些酯,经氧化的纤维素用水优选用软化水进行活化。然后,水活化的经氧化的纤维素通过用乙酸洗涤以用乙酸取代水进行脱水。取决于期望得到的纤维素酯,经水活化的纤维素可以进一步用丁酸或丙酸进行洗涤以使用丁酸或丙酸取代乙酸,从而分别得到纤维素乙酸丁酸酯或纤维素乙酸丙酸酯。如果期望得到的羧基化纤维素酯是纤维素乙酸酯,那么只用乙酸洗涤活化的纤维素。

[0084] 在脱水步骤后,经活化的纤维素在催化剂的存在下在约 0°C 的起始温度与酯化试剂反应。酯化试剂选自乙酸,丙酸,丁酸,它们的酸酐和它们的混合物。相对于 1mol 纤维素的脱水葡萄糖结构单元,酯化试剂可以存在的数量是约 10.0mol-约 3.0mol。酯化试剂的选择由期望得到的羧基化纤维素酯决定。例如,如果期望得到纤维素醋酸酯,那么酯化试剂可以是乙酸和 / 或乙酸酐。类似地,如果希望得到纤维素醋酸丁酸酯,那么酯化试剂可以是醋酸和 / 或醋酸酐和丁酸和 / 或丁酸酐的混合物。当使用酯化试剂的混合物时,优选的乙酸或乙酸酐数量是约 0.1-3.0mol,以及优选的丁酸或丙酸或其酸酐的数量是约 0.6-约 6.0mol。

[0085] 在酯化步骤中,当羧基化纤维素醋酸丁酸酯是期望得到的纤维素酯时,丁酰基的取代度可以是约 0.5-约 2.95,乙酰基的取代度可以是约 0.4-约 2.95。类似地,当羧基化纤维素醋酸丙酸酯是期望得到的纤维素酯时,丙基的取代度可以是约 0.5-约 2.95,乙酰基的取代度可以是约 0.4-约 2.95。优选地,在羧基化纤维素醋酸丁酸酯和羧基化纤维素醋酸丙酸酯中,丙酸酯或丁酸酯的取代度为约 1-约 2.5,并且优选的乙酸酯取代度是约 0.4-约 1.6。通过上述方法制备的羧基化纤维素乙酸酯通常具有约 2.0-约 2.95 的乙酰基取代度。

[0086] 这些羧基化纤维素酯的比浓对数粘度典型地是约 0.2-约 1.6dl/g,或约 0.2-约 0.9dl/g,并且通过调节反应时间和温度得到。例如,起始反应温度保持在约 0°C。然后逐渐增加温度到足以完成反应和得到期望的粘度的水平。

[0087] 在经活化的纤维素反应后,经酯化的羧基化纤维素可以进行水解以得到可以是约 0.05-约 1.0 的羟基取代度。水解速率可以通过温度和催化剂浓度控制,更高的温度和催化剂浓度增加水解速率。优选的水解反应可以在约 30°C - 约 70°C 的温度在酸催化剂的存在下采用 90 : 10 的醋酸 / 水混合物进行。通过在后续的步骤中加入更多乙酸 / 水混合物,还可以增加水解程度。

[0088] 当在羧基化纤维素酯中实现期望的羟基取代度时,通过中和溶液中的催化剂从反应步骤停止水解。监测羟基取代度的方法是本领域已知的,包括例如 IR、NMR 和裂解气相色谱法。所述中和剂可以是任何碱性组分。合适的中和剂的例子包括,但不限于,醋酸镁,醋酸钙,醋酸钠,吡啶,或其混合物。实现期望取代度的时间可以通过本领域已知的方法预先确定。

[0089] 一旦达到期望的水解度,可以通过本领域已知的方法过滤溶液。然后通过本领域已知的常规方法使羧基化纤维素酯从反应溶液中沉淀出来。

[0090] 通过上述方法可以制备多种羧基化纤维素酯。这类羧基化纤维素酯包括,例如羧基化纤维素乙酸酯,羧基化纤维素醋酸丁酸酯,羧基化纤维素醋酸丙酸酯,羧基化纤维素丙酸丁酸酯和羧基化纤维素醋酸丙酸丁酸酯。优选的羧基化纤维素酯可以包括,例如,羧基化纤维素乙酸酯,羧基化纤维素醋酸丁酸酯和羧基化纤维素醋酸丙酸酯。

[0091] 通过上述方法制备的羧基化纤维素乙酸酯可以具有约 0.05-约 1.0 的羟基取代度,约 2.0-约 2.95 的乙酰基取代度,和约 0.2-约 1.6dl/g,或约 0.2-约 0.9dl/g 的比浓对数粘度。

[0092] 通过这种方法制备的羧基化纤维素乙酸丙酸酯可以具有约 0.05-约 1.0 的羟基取代度;约 0.5-约 2.95 的丙基取代度;约 0.4-约 2.95 的乙酰基取代度;和约 0.2-约 1.6dl/g,或约 0.2-约 0.9dl/g 的比浓对数粘度。

[0093] 通过这种方法制备的羧基化纤维素乙酸丁酸酯可以具有约 0.05-约 1.0 的羟基

取代度；约 0.5-约 2.95 的丁酰基取代度；约 0.4-约 2.95 的乙酰基取代度；和约 0.2-约 1.6dl/g,或约 0.2-约 0.9dl/g 的比浓对数粘度。

[0094] 已知这些羧基化纤维素与很多溶剂相容。这些溶剂包括,但不限于,甲醇;二氯甲烷;双丙酮醇;低级链烷酸,例如甲酸,乙酸和丙酸;低级烷基酮,例如丙醇,甲基乙基酮,甲基丙基酮,甲基异丁基酮,和甲基正戊基酮;酯,例如醋酸甲酯,乙酸乙酯,乙酸异丙酯,乙酸正丙酯,乙酸正丁酯,乙酸 2-乙基己酯,乙酸异丁酯,乙酸 2-丁氧基乙酯,乙酸 1-甲氧基-2-丙酯,乙酸 2-乙氧基乙酯,3-乙氧基丙酸乙酯,异丁酸异丁酯,和 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯;醚,例如乙二醇单丁基醚,丙二醇单丙基醚,2-乙氧基乙醇,2-丙氧基乙醇和 2-丁氧基乙醇,以及它们的混合物。而且,可以使用溶剂混合物,例如甲苯和/或二甲苯与乙醇的混合物,以及乙醇与酯例如乙酸乙酯、乙酸 1-甲氧基-2-丙酯等的混合物。当然,上述列举并不是穷举性的,而是说明可以与这些羧基化纤维素酯结合使用的各种溶剂。

[0095] 还已知这些羧基化纤维素酯与多种树脂材料例如用于涂料和油墨组合物中的那些树脂材料相容。与这些羧基化纤维素酯相容的树脂的种类包括,但不限于,热塑性丙烯酸类树脂,热固性丙烯酸类树脂,有机硅树脂,醇酸树脂,普通纤维素酯,脲醛树脂,蜜胺树脂,聚氨酯,硝基纤维素,不饱和和其它热固性聚酯树脂。

[0096] 根据本发明可以使用的其它合适的羧基化纤维素酯包括描述于美国专利 4590265 中的那些,该专利的公开内容引入本文作为参考。这些羧基化纤维素酯是通过使普通纤维素酯与臭氧反应制造的。可用于制备这些羧基化纤维素酯的特定纤维素酯包括纤维素醋酸酯,纤维素丙酸酯,纤维素丁酸酯,纤维素乙酸丁酸酯,纤维素乙酸丙酸酯,它们的混合物等等。

[0097] 在这些羧基化纤维素酯的制备中,纤维素酯起始材料以适合于与臭氧反应的形式被提供到反应区。例如,可以在适当溶剂(即其中纤维素酯起始材料和羧基化纤维素酯产物都可溶的溶剂)中的溶液的形式,作为水性浆液,提供纤维素酯,或者优选地,以固体颗粒的形式提供。更优选地,以粉末的形式提供纤维素酯。在反应区中,纤维素酯与含有臭氧的气流紧密接触。最优选地,所述含有臭氧的气流通过分配器板并通过纤维素酯粉末,从而形成流化固体。所述气流优选含有至少约 0.25wt% 的臭氧,基于存在于反应系统中的气体的总重量。反应在约 25°C -80°C 的温度进行(优选约 50°C -75°C)。纤维素酯与臭氧反应一段时间,其中该段时间足以产生羧基化纤维素酯产物。一般而言,通过使纤维素酯起始材料与臭氧反应至少约 0.5 小时的时间而得到期望的产物。

[0098] 典型地,这些羧基化纤维素酯产物具有至少约 5 的酸值。典型地,羧基化纤维素酯的酸值为约 10-约 35,或约 15-约 30。这些羧基化纤维素酯可以通过间接确定产物的分子量,例如通过比浓对数粘度,来进一步进行表征。这些羧基化纤维素酯典型地显示出约 0.01-约 1.00,或约 0.05-0.5 的比浓对数粘度。

[0099] 这些酯包括醋酸酯、丁酸酯和丙酸酯,在以后全都称为 XAE,并且可以描述为具有环取代基的脱水葡萄糖结构单元的聚合链,基于聚合物总重量计,所述环取代基包含约 0.05-约 20% 的羟基,约 0.5-约 44% 的乙酰基,0-约 54% 的丁酰基,0-约 47% 的丙酰基,约 0.4-约 4.0% 的总羧基(包括其水溶性或水可分散的盐),其中这些羧基的约 20%-100%,优选约 30%-100% 是不可皂化的主链(BBC),即以它们的 α -碳直接连接到脱水葡萄糖环,

并且其中 XAE 含有每克 XAE 约 4.52×10^{-5} – 约 6.13×10^{-4} mol 的内酯部分,以后称为“内酯水平”。一般而言, XAE 进一步的特征在于具有约 5– 约 50 的酸值 (AN), 约 5– 约 80 的 DP/COOH, 和约 0.07– 约 0.45 的 I. V. (比浓对数粘度)。

[0100] 其它合适的羧基化纤维素酯是已知的,其可以通过纤维素的臭氧化制备。例如, I. D. Sand 在“*The Properties and Applications of Ozonolyzed Cellulose Acetate Butyrate*”, *Polymer Material Science Engineering*, 1987, pp. 57–63 中描述了用于使纤维素酯羧基化的方法, 该文章内容引入本文作为参考。在这个方法中, 纤维素醋酸丁酸酯的羟基在臭氧的存在下被氧化以制造氧化的或羧基化的纤维素醋酸丁酸酯。根据 Sand 的文章, 羧基化纤维素醋酸丁酸酯具有比常规未羧基化的纤维素醋酸丁酸酯低的分子量。因此, 与常规纤维素醋酸丁酸酯相比, 羧基化纤维素醋酸丁酸酯在更宽范围的溶剂中是可溶地, 并且与更宽范围的树脂相容。然而, 不利地是, 除了羧基之外, Sand 描述的臭氧处理还在纤维素酯中产生了过氧化物、醛和酮官能团。

[0101] 类似地, 欧洲专利申请 138703, 引入本文作为参考, 描述了通过使纤维素酯与臭氧反应制备羧基化纤维素酯的方法。但是, 与 Sand 描述的方法类似, 在该欧洲专利申请描述的方法中, 除了羧基之外, 还在纤维素酯中产生了过氧化物、醛和酮官能团。

[0102] 根据本发明适合于使用的另一类羧基化纤维素酯是其中纤维素用二元羧酸酯官能化的那些, 例如描述于美国专利 2768161、2856400 和 5384163 中的那些, 在此引用的这些参考文献全部引入本文作为参考。可用于此目的的二元羧酸或酸酐包括邻苯二甲酸、琥珀酸、马来酸和它们的混合物。

[0103] 类似地, 具有不饱和侧链基团的羧基化纤维素酯同样适合于根据本发明使用, 例如描述于美国专利 5981738 中那些, 该专利的公开内容引入本文作为参考。这些酯可以通过使含有残留羟基的纤维素酯与例如马来酸酐在醋酸溶剂中在醋酸钠存在下进行反应制备。这些纤维素酯是不可均聚的, 但是在乙烯基交联剂和光引发剂的存在下在受到紫外辐照时将会共聚, 从而使得它们可以用于保护性和装饰性涂料, 所述涂料可以用于木材、金属、塑料、纸张、纸版和其它基底。

[0104] 水基汽车底漆组合物

[0105] 本发明的水性酯分散体可以进一步被中和成水溶液, 所述水溶液可以被用作水基汽车底漆体系中的添加剂, 用于与铝片取向、快速指触干燥、流动和流平以及缺陷降低相关的性质的改进。由于根据本发明制备的分散体中有机溶剂含量的降低, 在代表性水基汽车底漆中的总 VOC 可以被降低约 50%, 而对涂层的外观或性能没有负面影响。

[0106] 金属片涂料组合物

[0107] 在例如用于 teletronics 应用中的金属涂料中, 制剂的固含量显著的影响金属片取向, 这通过在不同的照明角度观察涂层并监测表观亮度的变化而表现出来, 通常称为“flop”。随着固含量的增加, 金属片的取向变得更加不规则, 导致不均匀的光泽和外观。典型的金属涂料制剂需要约 20– 约 30% 的羧基化纤维素酯以实现令人满意的金属片取向。但是, 可以将一些羧基化纤维素酯配制进仅仅含有 5% (基于树脂固体) 的羧基化纤维素酯并且仍具有令人满意的金属片取向的金属涂料组合物中。

[0108] 其它涂料组合物

[0109] 在其它实施方案中, 本发明的分散体被用于水基木材涂料、teletronics 应用和水

基建筑和工业维护涂料中。

[0110] 涂料制剂添加剂

[0111] 作为本发明进一步的一个方面,上述组合物可以进一步包括一种或多种涂料添加剂。基于组合物的总重量,这些添加剂通常以约 0.1-15wt% 的范围存在。这些涂料添加剂的例子包括流平剂、流变剂和流动控制剂,例如硅氧烷、碳氟化合物或纤维素制品 (cellulosics);消光剂;颜料润湿和分散剂;表面活性剂;紫外线 (UV) 吸收剂;紫外线稳定剂;着色颜料;消泡和防泡剂;抗沉积、抗流挂和稠化剂;防结皮剂;防浮和抗浮剂;杀菌剂和防霉剂;腐蚀抑制剂;增稠剂;或聚结剂。

[0112] 额外的涂料添加剂的具体例子可以在 Raw Materials Index 中找到,其由 National Paint & Coatings Association, 1500 Rhode Island Avenue, N.W., Washington, D. C. 20005 出版。

[0113] 消光剂的例子包括合成二氧化硅,可以以商标 **SYLOID**[®] 从 W. R. Grace 的 Davison Chemical Division 得到;聚丙烯,以商标 **HERCOFLAT**[®] 从 Hercules Inc., 得到;合成硅酸盐,以商标 **ZEOLEX**[®] 从 J. M. Huber Corporation 得到。

[0114] 分散剂和表面活性剂的例子包括磺基琥珀酸双(十三烷基)酯钠,磺基琥珀酸双(2-乙基己基)酯钠,磺基琥珀酸双己基酯钠,磺基琥珀酸双环己基酯钠,磺基琥珀酸双戊基酯钠,磺基琥珀酸双异丁基酯钠,磺基琥珀酸异癸基酯二钠,磺基琥珀酸乙氧基化醇半酯二钠,烷基酰氨基聚乙氧基磺基琥珀酸二钠, N-(1,2-二羧基-乙基)-N-十八烷基磺基琥珀酰胺酸四钠, N-八磺基琥珀酰胺酸二钠 (disodium N-octasulfosuccinamate), 硫酸化乙氧基化壬基酚, 2-氨基-2-甲基-1-丙醇, 等等。

[0115] 粘度、悬浮和流动控制剂的例子包括聚氨基酰胺磷酸盐 (polyaminoamide phosphate), 聚胺酰胺的高分子量羧酸盐, 和不饱和脂肪酸的烷基胺盐, 都可以从 BYK Chemie U. S. A. 以商标 **ANTI TERRA**[®] 得到。进一步的例子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, 疏水改性的羟乙基纤维素, 羟丙基纤维素, 聚酰胺蜡, 聚烯炔蜡, 羧甲基纤维素, 聚丙烯酰胺, 聚丙烯酸钠和聚环氧乙烷。

[0116] 几种专利防泡剂可以商购, 例如以 Buckman Laboratorie Inc. 的商标 **BRUBREAK**, 以 BYK Chemie U. S. A. 的 **BYK**[®] 商标, 以 Henkel Corp./Coating Chemicals 的 **FOAMSTER**[®] 和 **NOPCO**[®] 商标, 以 Ashland Chemical Company 的 Drew Industrial Division 的 **DREWPLUS**[®] 商标, 以 Troy Chemical Corporation 的 **TROSOL**[®] 和 **TROYKYD**[®] 商标, 和以 Union Carbide Corporation 的 **SAG**[®] 商标进行商购。

[0117] 杀菌剂、防霉剂和杀生物剂的例子包括 4,4-二甲基噁唑烷, 3,4,4-三甲基噁唑烷, 改性的偏硼酸钡, N-羟基-甲基-N-甲基二硫代氨基甲酸钾, 2-(硫氰基-甲硫基)苯并噻唑 (2-(thiocyano-methylthio)benzothiazole), 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氰, 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-喹啉酸铜。

[0118] 紫外线吸收剂和紫外线稳定剂的例子包括取代的二苯甲酮, 取代的苯并三唑, 受阻胺和受阻苯甲酸酯, 以商品名 Cyasorb UV 从 American Cyanamide Company 得到以及以商标 TINUVIN 从 CibaGeigy 得到, 和二乙基-3-乙酰基-4-羟基-苄基-膦酸酯, 4-十二烷氧基-2-羟基二苯甲酮, 和间苯二酚单苯甲酸酯。

[0119] 为了制备本发明的经涂覆地制品,可以将含有羧基纤维素酯的经配置的涂料组合物施加到基底上,并且可以空气干燥或烘烤。所述基底可以是例如木材;塑料;金属例如铝或钢;纸板;玻璃;纤维素醋酸丁酸酯片材;和各种混合物,含有例如聚丙烯,聚碳酸酯,聚酯例如聚对苯二甲酸乙二醇酯,丙烯酸类片材,以及其它固体基底。

[0120] 适合用于本发明的涂料组合物中的颜料是典型的有机和无机颜料,是表面涂层领域技术人员公知的,特别是由 Society of Dyers and Colourists 连同 American Association of Textile Chemists and Colorists 出版的 Colour Index, 3d Ed., 2d Rev., 1982 给出的那些。例子包括但不限于如下的这些: CI Pigment White 6(二氧化钛); CI Pigment Red 101(氧化铁红); CI Pigment Yellow 42, CI Pigment Blue 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4(铜酞菁); CI Pigment Red 49:1; 和 CI Pigment Red 57:1。

[0121] 各种溶剂的相对蒸发速率(相对于醋酸正丁酯)列表可以在 Eastman Chemical Company Publication M-167Y(2003, 10月), 名称为“Solvent Selector Chart”中找到。

[0122] 在本公开中,在没有相反语言的情况下,如下术语具有所给出的意思:

[0123] “中和剂”是指可以和纤维素酯上的羧基官能度发生联系以有利于水分散性的组合物。可用于本发明的中和剂的例子包括胺,氨,和包括 NaOH 和 KOH 的金属氢氧化物。在本发明的一个重要方面,中和剂是胺和/或氨。

[0124] “基本不含表面活性剂”是指具有不超过约 0.1wt% 表面活性剂的组合物。本发明的水性分散体可以提供有效的涂料,即使是在它们基本不含有有效量的表面活性剂的情况下。

[0125] 如在本文中所使用的,胺、氨或其它碱与羧基的反应产物产生“盐”。

[0126] “溶剂”是指有机溶剂。

[0127] “有机溶剂”是指一种液体,其包括但不限于碳和氢,其中所述液体在约一个大气压下沸点不超过约 280°C。

[0128] “亲水溶剂”是指在水中的溶解度为是指约 5wt% 的溶剂。

[0129] “分散体”,在涉及聚合物媒介物、配制的涂料组合物或其组分时,是指组合物包括液体和可通过光散射检测的分散的颗粒。

[0130] “溶解的”,在涉及聚合物媒介物、配制的涂料组合物或其组分时,是指溶解的物质在液体中不以粒子形式存在,其中大于单个分子的颗粒可被光散射检测到。

[0131] “可溶的”是指液体或固体可以部分或全部溶于液体中。“可溶混的”是指液体具有互溶性。

[0132] “酸值”是指用于中和 1g 物质例如纤维素酯中的可离子化基团或与其反应所需的氢氧化钾的毫克数。

[0133] “基本不含有有效量的乳化剂”是指基于树脂固体组合物具有不超过约 0.5wt% 的乳化剂。本发明的水性分散体可以基本不含有有效量的乳化剂。

[0134] “基本不含有有效量的表面活性剂”是指基于树脂固体组合物具有不超过 0.5wt% 的表面活性剂。本发明的水性分散体可以基本不含有有效量的表面活性剂。

[0135] 如本文中所使用的,术语“稳定的水性分散体”是指这样的分散体,该分散体包括平均体积颗粒尺寸小于约 500 纳米的树脂并且在 120 约 2 周后不发生不可逆地分离。

[0136] 本发明可以进一步通过其优选实施方案的如下实施例进行说明,但是应该理解的

是,除非另有说明,否则这些实施例只是为了说明目的,并不是为了限制本发明的范围。

[0137] 实施例

[0138] 实施例 1

[0139] 本发明羧甲基纤维素醋酸丁酸酯 (CMCAB) 分散体的制备

[0140] 在 32 盎司罐中将 100.4g CMCAB 641-0.5(得自 Eastman Chemical Company, Kingsport, TN) 与 376.3g 甲基乙基酮 (Aldrich MEK, 相对蒸发速率 3.8) 和 25.5g 乙二醇单丁基醚 (Eastman EB, 得自 Eastman Chemical Company, 相对蒸发速率 0.09) 混合, 并且滚动过夜直到得到均匀溶液。将上述 CMCAB、MEK 和 EB 的溶液 (502.2g) 加入 2 升三口圆底烧瓶中, 该烧瓶装配有氮气吹扫管、热电偶和机械搅拌器, 并具有配置用于真空蒸馏的冷凝器、接收器和干冰冷阱。在该圆底烧瓶下面提供加热套。在轻缓搅拌下将烧瓶中的溶液加热到 30°C。制备 1.94g 二甲基乙醇胺 (Aldrich- 相当于酸值为 60 的 CMCAB 的 20% 中和) 和 375.0g 蒸馏水的混合物, 并在 20 分钟时间内滴加入圆底烧瓶中的溶液中。将烧瓶中分散体的温度升高到 40°C 并保持约 25 分钟。向分散体施加约 250mm Hg 的真空, 并且在 2 小时时间内将温度逐渐升高到最终值 46°C 并保持约 1.3 小时。固含量经测定为约 23%, 大于 20% 的期望固含量。在轻缓搅拌下向该分散体中加入 77.4g 蒸馏水, 以实现目标固含量。分析得到的产物, 固含量 (19.7%)、pH(4.7)、粘度 (65cP)、残留 MEK 含量 (通过气相色谱法, 低于 0.01%)、平均体积颗粒尺寸 (275nm) 和在 50°C 的热稳定性 (大于 2 星期)。计算的溶剂含量是 5.0%。

[0141] 实施例 2

[0142] 本发明羧甲基纤维素醋酸丁酸酯 (CMCAB) 分散体的制备

[0143] 在 32 盎司罐中将 100.7g CMCAB 641-0.5 (Eastman Chemical) 与 376.3g 甲基乙基酮 (Aldrich MEK, 相对蒸发速率 3.8) 和 25.5g 3-甲氧基丁醇 (Celanese, 相对蒸发速率 0.08) 混合, 并且滚动过夜直到得到均匀溶液。将上述 CMCAB、MEK 和 3-甲氧基丁醇的溶液 (502.5g) 加入 2 升三口圆底烧瓶中, 该烧瓶装配有氮气吹扫管、热电偶和机械搅拌器, 并具有配置用于真空蒸馏的冷凝器、接收器和干冰冷阱。在该圆底烧瓶下面放置加热套。在轻缓搅拌下将烧瓶中的溶液加热到 30°C。制备 1.94g 二甲基乙醇胺 (Aldrich- 相当于酸值为 60 的 CMCAB 的 20% 中和) 和 375.0g 蒸馏水的混合物, 并在 17 分钟时间内滴加入圆底烧瓶中的溶液中。将烧瓶中分散体的温度升高到 40°C 并保持约 48 分钟。向分散体施加约 225mm Hg 的真空, 并且在约 2 小时时间内将温度逐渐升高到最终值 45°C 并保持约 1.5 小时。固含量经测定为约 23%, 大于 20% 的期望固含量。在轻缓搅拌下向该分散体中加入 66.3g 蒸馏水, 以实现目标固含量。分析得到的产物, 固含量 (19.8%)、pH(5.2)、粘度 (63cP)、残留 MEK 含量 (通过气相色谱法, 低于 0.01%)、平均体积颗粒尺寸 (330nm) 和在 50°C 的热稳定性 (大于 4 星期)。计算的溶剂含量是 5.0%。

[0144] 实施例 3

[0145] 本发明羧甲基纤维素醋酸丁酸酯 (CMCAB) 分散体的制备

[0146] 在 32 盎司罐中将 100.4g CMCAB 641-0.5 (Eastman Chemical Company) 与 376.3g 甲基乙基酮 (Aldrich MEK, 相对蒸发速率 3.8) 和 25.5g 丙二醇单丙基醚 (Dowanol[®] PnP, 相对蒸发速率 0.2) 混合, 并且滚动过夜直到得到均匀溶液。将上述 CMCAB、MEK 和丙二醇单丙基醚的溶液 (502.2g) 加入 2 升三口圆底烧瓶中, 该烧瓶装配有氮气吹扫管、热电偶和机

械搅拌器,并具有配置用于真空蒸馏的冷凝器、接收器和干冰冷阱。在该圆底烧瓶下面放置加热套。在轻缓搅拌下将烧瓶中的溶液加热到30℃。制备1.94g二甲基乙醇胺(Aldrich-相当于酸值为60的CMCAB的20%中和)和375.0g蒸馏水的混合物,并在20分钟时间内滴加入圆底烧瓶中的溶液中。将烧瓶中分散体的温度升高到40℃并保持45分钟。向分散体施加约220mm Hg的真空,并且在约2小时时间内将温度逐渐升高到最终值45℃并保持约35分钟。固含量经测定为约22%,大于20%的期望固含量。在轻缓搅拌下向该分散体中加入48.5g蒸馏水,以实现目标固含量。分析得到的产物,固含量(19.2%)、pH(5.2)、粘度(133cP)、残留MEK含量(通过气相色谱法,低于0.01%)、平均体积颗粒尺寸(396nm)和在50℃的热稳定性(约3星期)。计算的溶剂含量是5.0%。

[0147] 实施例4

[0148] 本发明羧甲基纤维素醋酸丁酸酯(CMCAB)分散体的制备

[0149] 在32盎司罐中将100.7g CMCAB 641-0.5(Eastman Chemical Company)与376.3g甲基乙基酮(Aldrich MEK,相对蒸发速率3.8)和25.5g丙二醇单丁基醚(Lyondell PnB,相对蒸发速率0.08)混合,并且滚动过夜直到得到均匀溶液。将上述CMCAB、MEK和丙二醇单丁基醚的溶液(502.5g)加入2升三口圆底烧瓶中,该烧瓶装配有氮气吹扫管、热电偶和机械搅拌器,并具有配置用于真空蒸馏的冷凝器、接收器和干冰冷阱。在该圆底烧瓶下面放置加热套。在轻缓搅拌下将烧瓶中的溶液加热到30℃。制备1.94g二甲基乙醇胺(Aldrich-相当于酸值为60的CMCAB的20%中和)和375.0g蒸馏水的混合物,并在20分钟时间内滴加入圆底烧瓶中的溶液中。将烧瓶中分散体的温度升高到40℃并保持30分钟。向分散体施加约230mm Hg的真空,并且在约2小时时间内将温度逐渐升高到最终值45℃并保持约1.3小时。固含量经测定为约22%,大于20%的期望固含量。在轻缓搅拌下向该分散体中加入44.4g蒸馏水,以实现目标固含量。分析得到的产物,固含量(19.6%)、pH(5.2)、粘度(531cP)、残留MEK含量(通过气相色谱法,低于0.12%)、平均体积颗粒尺寸(385nm)和在50℃的热稳定性(约2星期)。计算的溶剂含量是5.1%。

[0150] 实施例5

[0151] 本发明羧甲基纤维素醋酸丁酸酯(CMCAB)分散体的制备

[0152] 在32盎司罐中将100.6g CMCAB 641-0.2(Eastman Chemical Company)与350.0g甲基乙基酮(Aldrich MEK,相对蒸发速率3.8)和50.1g乙二醇单丁基醚(Eastman EB,相对蒸发速率0.09)混合,并且滚动过夜直到得到均匀溶液。将上述CMCAB、MEK和EB的溶液(500.7g)加入1升四口圆底烧瓶中,该烧瓶装配有氮气吹扫管、加料漏斗、热电偶和机械搅拌器,并具有配置用于真空蒸馏的冷凝器、接收器和干冰冷阱。在该圆底烧瓶下面放置加热套。在轻缓搅拌下将烧瓶中的溶液加热到30℃。将1.45g二甲基乙醇胺(Aldrich-相当于酸值为60的CMCAB的15%中和)缓慢加入圆底烧瓶中的溶液中。在约30分钟时间内将350.6g蒸馏水滴加入圆底烧瓶中的溶液中。在轻缓搅拌下将分散体保持在30℃约2.5小时。向分散体施加约255mm Hg的真空,并且在约1.3小时时间内将温度逐渐升高到最终值50℃并额外保持2小时。固含量经测定为约29%,大于20%的期望固含量。在轻缓搅拌下向该分散体中加入155.0g蒸馏水,以实现目标固含量。分析得到的产物,固含量(19.5%)、pH(5.7)、粘度(16.1cP)、残留MEK含量(通过气相色谱法,约0.07%)、平均体积颗粒尺寸(151nm)和在50℃的热稳定性(约3星期)。计算的溶剂含量是约10.07%。

[0153] 实施例 6

[0154] 本发明羧甲基纤维素醋酸丁酸酯 (CMCAB) 分散体的制备

[0155] 在 32 盎司罐中将 100.2g CMCAB 641-0.5 (Eastman Chemical) 与 352.6g 甲基乙基酮 (Aldrich MEK, 相对蒸发速率 3.8) 和 50.4g 乙二醇单丁基醚 (Eastman EB, 相对蒸发速率 0.09) 混合, 并且滚动过夜直到得到均匀溶液。将上述 CMCAB、MEK 和 EB 的溶液 (503.2g) 加入 1 升四口圆底烧瓶中, 该烧瓶装配有氮气吹扫管、加料漏斗、热电偶和机械搅拌器, 并具有配置用于真空蒸馏的冷凝器、接收器和干冰冷阱。在该圆底烧瓶下面放置加热套。在轻缓搅拌下将烧瓶中的溶液加热到 30°C。将 1.44g 2-氨基-2-甲基-1-丙醇 (Angus AMP-95® - 相当于酸值为 60 的 CMCAB 的 15% 中和) 缓慢加入圆底烧瓶中的溶液中。在约 30 分钟时间内将 350.9g 蒸馏水滴加入圆底烧瓶中的溶液中。在轻缓搅拌下将分散体保持在 30°C 约 1.5 小时。向分散体施加约 275mm Hg 的真空, 并且在约 1.5 小时时间内将温度逐渐升高到最终值 50°C 并额外保持 45 分钟。固含量经测定为约 35%, 大于 20% 的期望固含量。在轻缓搅拌下向该分散体中加入 214.0g 蒸馏水, 以实现目标固含量。分析得到的产物, 固含量 (18.9%)、pH (5.5)、粘度 (17.7cP)、残留 MEK 含量 (通过气相色谱法, 低于 0.01%)、平均体积颗粒尺寸 (398nm) 和在 50°C 的热稳定性 (约 3 星期)。计算的溶剂含量是 10.0%。

[0156] 实施例 7

[0157] 本发明羧甲基纤维素醋酸丁酸酯 (CMCAB) 分散体的制备

[0158] 在 32 盎司罐中将 100.4g CMCAB 641-0.5 (Eastman Chemical) 与 376.3g 丙酮 (Aldrich, 相对蒸发速率 6.3) 和 25.5g 乙二醇单丁基醚 (Eastman EB, 相对蒸发速率 0.09) 混合, 并且滚动过夜直到得到均匀溶液。将上述 CMCAB、丙酮和 EB 的溶液 (502.2g) 加入 2 升三口圆底烧瓶中, 该烧瓶装配有氮气吹扫管、热电偶和机械搅拌器, 并具有配置用于真空蒸馏的冷凝器、接收器和干冰冷阱。在该圆底烧瓶下面放置加热套。在轻缓搅拌下将烧瓶中的溶液加热到 30°C。制备 1.94g 二甲基乙醇胺 (Aldrich- 相当于酸值为 60 的 CMCAB 的 20% 中和) 和 375.0g 蒸馏水的混合物, 并在 18 分钟时间内滴加入圆底烧瓶中的溶液中。将烧瓶中分散体的温度升高到 35°C 并保持约 30 分钟。向分散体施加约 230mm Hg 的真空, 并且在约 1.5 小时时间内将温度逐渐升高到最终值 38°C 并保持约 15 分钟。固含量经测定为约 21%, 大于 20% 的期望固含量。在轻缓搅拌下向该分散体中加入 27.0g 蒸馏水, 以实现目标固含量。分析得到的产物, 固含量 (19.8%)、pH (4.3)、粘度 (31.9cP)、残留丙酮含量 (通过气相色谱法, 约 0.3%)、平均体积颗粒尺寸 (151nm) 和在 50°C 的热稳定性 (约 4 星期)。计算的溶剂含量是 5.3%。

[0159] 实施例 8

[0160] 本发明羧甲基纤维素醋酸丁酸酯 (CMCAB) 分散体的制备

[0161] 在 32 盎司罐中将 100.6g CMCAB 641-0.5 (Eastman Chemical Company) 与 376.3g 丙酮 (Aldrich, 相对蒸发速率 6.3) 和 25.5g 3-甲氧基丁醇 (Celanese, 相对蒸发速率 0.08) 混合, 并且滚动过夜直到得到均匀溶液。将上述 CMCAB、丙酮和 3-甲氧基丁醇的溶液 (502.4g) 加入 2 升三口圆底烧瓶中, 该烧瓶装配有氮气吹扫管、热电偶和机械搅拌器, 并具有配置用于真空蒸馏的冷凝器、接收器和干冰冷阱。在该圆底烧瓶下面放置加热套。在轻缓搅拌下将烧瓶中的溶液加热到 30°C。制备 1.94g 二甲基乙醇胺 (Aldrich- 相当于酸值为 60 的 CMCAB 的 20% 中和) 和 375.0g 蒸馏水的混合物, 并在 20 分钟时间内滴加入圆底烧瓶中的

溶液中。将烧瓶中分散体的温度升高到 40℃并保持 45 分钟。向分散体施加约 230mm Hg 的真空,并且在约 1 小时时间内将温度逐渐升高到最终值 45℃并额外保持 1 小时。固含量经测定为约 21%,大于 20%的期望固含量。在轻缓搅拌下向该分散体中加入 28.0g 蒸馏水,以实现目标固含量。分析得到的产物,固含量(19.9%)、pH(5.1)、粘度(411cP)、残留丙酮含量(通过气相色谱法,约 0.3%)、平均体积颗粒尺寸(262nm)和在 50℃的热稳定性(约 4 星期)。计算的溶剂含量是 5.3%。

[0162] 实施例 9

[0163] 本发明羧甲基纤维素醋酸丁酸酯(CMCAB)分散体的制备

[0164] 在 32 盎司罐中将 100.4g CMCAB 641-0.5(Eastman Chemical Company)与 376.3g 丙酮(Aldrich,相对蒸发速率 6.3)和 25.5g 丙二醇单丙基醚(Dowanol[®] PnP,相对蒸发速率 0.2)混合,并且滚动过夜直到得到均匀溶液。将上述 CMCAB、丙酮和丙二醇单丙基醚的溶液(502.2g)加入 2 升三口圆底烧瓶中,该烧瓶装配有氮气吹扫管、热电偶和机械搅拌器,并具有配置用于真空蒸馏的冷凝器、接收器和干冰冷阱。在该圆底烧瓶下面放置加热套。在轻缓搅拌下将烧瓶中的溶液加热到 30℃。制备 1.94g 二甲基乙醇胺(Aldrich-相当于酸值为 60 的 CMCAB 的 20%中和)和 375.0g 蒸馏水的混合物,并在 20 分钟时间内滴加入圆底烧瓶中的溶液中。将烧瓶中分散体的温度升高到 40℃并保持 40 分钟。向分散体施加约 230mm Hg 的真空,并保持约 1.6 小时。固含量经测定为约 21%,大于 20%的期望固含量。在轻缓搅拌下向该分散体中加入 24.7g 蒸馏水,以实现目标固含量。分析得到的产物,固含量(19.8%)、pH(5.4)、粘度(811cP)、残留丙酮含量(通过气相色谱法,约 0.4%)、平均体积颗粒尺寸(243nm)和在 50℃的热稳定性(约 2 星期)。计算的溶剂含量是 5.4%。

[0165] 实施例 10

[0166] 本发明羧甲基纤维素醋酸丁酸酯(CMCAB)分散体的制备

[0167] 在 32 盎司罐中将 100.8g CMCAB 641-0.5(Eastman Chemical Company)与 376.3g 丙酮(Aldrich,相对蒸发速率 6.3)和 25.5g 丙二醇单丁基醚(Lyondell PnB,相对蒸发速率 0.08)混合,并且滚动过夜直到得到均匀溶液。将上述 CMCAB、丙酮和丙二醇单丁基醚的溶液(502.6g)加入 2 升三口圆底烧瓶中,该烧瓶装配有氮气吹扫管、热电偶和机械搅拌器,并具有配置用于真空蒸馏的冷凝器、接收器和干冰冷阱。在该圆底烧瓶下面放置加热套。在轻缓搅拌下将烧瓶中的溶液加热到 30℃。制备 1.94g 二甲基乙醇胺(Aldrich-相当于酸值为 60 的 CMCAB 的 20%中和)和 375.0g 蒸馏水的混合物,并在 20 分钟时间内滴加入圆底烧瓶中的溶液中。将烧瓶中分散体的温度升高到 40℃并保持 25 分钟。向分散体施加约 225mm Hg 的真空,并保持约 2 小时。固含量经测定为约 21%,大于 20%的期望固含量。在轻缓搅拌下向该分散体中加入 24.7g 蒸馏水,以实现目标固含量。分析得到的产物,固含量(19.9%)、pH(5.2)、粘度(204cP)、残留丙酮含量(通过气相色谱法,约 0.5%)、平均体积颗粒尺寸(180nm)和在 50℃的热稳定性(大于 3 星期)。计算的溶剂含量是 5.5%。

[0168] 实施例 11(对比)

[0169] 不使用挥发性较低的偶合溶剂制备 CMCAB 分散体

[0170] 在 32 盎司罐中将 100.4g CMCAB 641-0.5(Eastman Chemical Company)与 400.0g 甲基乙基酮(Aldrich MEK,相对蒸发速率 3.8)混合,并且滚动过夜直到得到均匀溶液。将上述 CMCAB 和 MEK 的溶液(500.4g)加入 2 升三口圆底烧瓶中,该烧瓶装配有氮气吹扫管、热

电偶、加料漏斗和机械搅拌器,并具有配置用于真空蒸馏的冷凝器、接收器和干冰冷阱。在该圆底烧瓶下面放置加热套。在轻缓搅拌下将烧瓶中的溶液加热到 30℃。制备 1.94g 二甲基乙醇胺 (Aldrich- 相当于酸值为 60 的 CMCAB 的 20% 中和) 和 400.0g 蒸馏水的混合物,并在 25 分钟时间内滴加入圆底烧瓶中的溶液中。将烧瓶中分散体的温度升高到 40℃ 并保持 40 分钟。向分散体施加约 235mm Hg 的真空,并且在 2 小时时间内将温度逐渐升高到约 50℃。在约 50℃ 约 10 分钟以后,分散体变得不稳定,并形成凝胶状白色物质。

[0171] 实施例 12(对比)

[0172] 使用挥发性较低的非偶合溶剂制备 CMCAB 分散体

[0173] 在 32 盎司罐中将 100.4g CMCAB 641-0.5(Eastman Chemical Company) 与 25.0g 2,2,4-三甲基戊二醇 1,3-单异丁酸酯 (Texanol[®] 酯-醇-Eastman Chemical, 相对蒸发速率 0.002) 和 375.0g 甲基乙基酮 (Aldrich MEK, 相对蒸发速率 3.8) 混合,并且滚动过夜直到得到均匀溶液。将上述 CMCAB 和 MEK 的溶液 (500.4g) 加入 2 升三口圆底烧瓶中,该烧瓶装配有氮气吹扫管、热电偶、加料漏斗和机械搅拌器,并具有配置用于真空蒸馏的冷凝器、接收器和干冰冷阱。在该圆底烧瓶下面放置加热套。在轻缓搅拌下将烧瓶中的溶液加热到 30℃。制备 1.94g 二甲基乙醇胺 (Aldrich- 相当于酸值为 60 的 CMCAB 的 20% 中和) 和 375.0g 蒸馏水的混合物,并在轻缓搅拌下在 20 分钟时间内滴加入圆底烧瓶中的溶液中。将烧瓶中分散体的温度升高到 40℃ 并保持 30 分钟。向分散体施加约 250mm Hg 的真空,并且在 1.5 小时时间内将温度逐渐升高到约 43℃。固含量经测定为约 19.3%, 低于 20% 的期望固含量。在约 250mm Hg 重新施加真空,并将温度升高到 45℃ 以便去除残留 MEK。在约 45℃ 约 30 分钟后,分散体变得不稳定,形成凝胶状白色物质。

[0174] 实施例 13(对比)

[0175] 使用两种挥发性较低的非偶合溶剂的混合物制备 CMCAB 分散体

[0176] 在 32 盎司罐中将 100.1g CMCAB 641-0.5(Eastman Chemical Company) 与 377.1g 甲基乙基酮 (Aldrich MEK, 相对蒸发速率 3.8)、14.1g 2,2,4-三甲基戊二醇 1,3-单异丁酸酯 (Texanol[®] 醇-Eastman Chemical Company, 相对蒸发速率 0.002) 和 12.0g n-甲基吡咯烷酮 (Aldrich, 相对蒸发速率 0.06) 混合,并且滚动过夜直到得到均匀溶液。选择所述两种非偶合溶剂的混合比例以紧密接近乙二醇单丁基醚的溶度参数。将上述 CMCAB、MEK、2,2,4-三甲基戊二醇 1,3-单异丁酸酯和 n-甲基吡咯烷酮的溶液 (503.3g) 加入 1 升四口圆底烧瓶中,该烧瓶装配有氮气吹扫管、加料漏斗、热电偶和机械搅拌器,并具有配置用于真空蒸馏的冷凝器、接收器和干冰冷阱。在该圆底烧瓶下面放置加热套。在轻缓搅拌下将烧瓶中的溶液加热到 30℃。将 1.44g 2-氨基-2-甲基-1-丙醇 (Angus AMP-95[®] - 相当于酸值为 60 的 CMCAB 的 15% 中和) 缓慢加入圆底烧瓶中的溶液中。发现在溶液表面上出现粘性的白色结皮。在约 30 分钟时间内将 350.9g 蒸馏水滴加入圆底烧瓶中的溶液中。在轻缓搅拌下将分散体保持在 30℃ 约 1 小时。向分散体施加约 295mm Hg 的真空,并且在约 2 小时时间内将温度逐渐升高到最终值 50℃ 并保持 45 分钟。固含量经测定为约 30.4%, 大于 20% 的期望固含量。在轻缓搅拌下向该分散体中加入 166.0g 蒸馏水,以实现目标固含量。得到的产物极度粘稠,但仍然对其进行分析,固含量 (19.5%)、pH (5.5)、粘度 (非常高)、残留 MEK 含量 (通过气相色谱法, 0.02%) 和平均体积颗粒尺寸 (788nm)。在 50℃ 的热稳定性不能进行测量,因为在室温在几天之内该分散体就开始沉降出来。计算的溶剂含量是

5.02%。

[0177] 实施例 14(对比)

[0178] 通过常规分散体技术制备 CMCAB 分散体

[0179] 在 16 盎司罐中将 60.0g CMCAB 641-0.5(Eastman Chemical) 与 60.0g 乙二醇单丁基醚 (Eastman EB, 相对蒸发速率 0.09)、40.0g 异丙醇 (Aldrich, 相对蒸发速率 1.7) 和 40.0g 甲基丙基酮 (Eastman MPK, 相对蒸发速率 2.3) 和混合, 并且滚动过夜直到得到均匀溶液。将上述 CMCAB、EB、异丙醇和 MPK 的溶液 (200.0g) 加入 1 升四口圆底烧瓶中, 该烧瓶装配有机械搅拌器和加料漏斗。制备 1.14g 二甲基乙醇胺 (Aldrich- 相当于酸值为 60 的 CMCAB 的 20% 中和) 和 200.0g 蒸馏水的混合物, 并在约 10 分钟时间内在剧烈搅拌下滴加入圆底烧瓶中的溶液中。分析得到的分散体, 粘度 (5000cP)、平均体积颗粒尺寸 (250nm) 和在 50°C 的热稳定性 (大于 4 星期)。计算的固体百分数是 15%。计算的溶剂含量是 35%。

[0180] 实施例 15

[0181] 由实施例 10 的 CMCAB 分散体制备水基汽车底漆

[0182] 实施例 10 的 CMCAB 分散体过滤通过 Hayward 滤袋 (PE100PN164)。预先将约 1.52g 二甲基乙醇胺 (Aldrich) 与约 82g 蒸馏水混合。该数量的胺足以中和保留在 100.0g 含 20% 固体的 CMCAB 分散体中的剩余的 80% 的酸基。在适度搅拌下, 将来自步骤 2 的胺 / 水混合物缓慢加入约 100g 经过滤的 CMCAB 分散体 (来自步骤 1) 中, 得到固含量约 11% 的 100% 完全中和的 CMCAB 水溶液。该水溶液的粘度是约 22000cP, pH 是 7.2。将该 CMCAB 水溶液加入使用如下配方的水基汽车底漆中:

[0183]

CMCAB 水溶液 (11% 固体) - 如上制备	Eastman Chemical	48.3g
Duramac WR-7495 (70% 固体, 在仲丁醇中, EB)	Eastman Chemical	3.4g
Reactol 100 (60% 固体, 在 MEK 中)	Eastman Chemical	15.3g
Cymel 350	Cytec	5.6g
SP303AR (37.5% 固体, 在 Aromatic 100 中)	Eckart	17.0g
Byk-306	Byk Chemie	0.9g
正丁醇	Aldrich	9.4g

[0184] 上述配方的所有成分在适当搅拌下进行混合并用 56.0g 蒸馏水降低粘度 (至在 #4 福特杯上测定为约 18-20 秒)。在轻缓搅拌下将 2-氨基-2-甲基-1-丙醇 (Angus AMP-95®) 加入该水基汽车底漆制剂中, 直到 pH 达到 8.0。然后将该水基汽车底漆喷涂到金属板上并接着在 60°C 闪蒸 10 分钟。接着涂覆 2 层 DuPont Chroma Premier® 2K 聚氨酯透明涂料, 并且将金属板在 120°C 烘烤 30 分钟。使用 X-Rite® MA6811 便携式多角度分光光度计进行 flop 测量。在透明涂层施加之前, 在样品上得到优异的平均 17.4 的 flop 值, 在透明涂层施加之后, 得到的值是 14.6。

[0185] 通过特别是参考优选实施方案对本发明进行了详细描述, 但是应该理解的是, 在本发明的精神和范围内可以进行变动和改进。虽然使用了具体的术语, 但它们只是以普通的和描述的性质进行使用, 而不是用于限制目的, 本发明的范围由下面的权利要求限定。