[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09D 5/02 (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02805352.4

[45] 授权公告日 2009 年 7 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 100506928C

[22] 申请日 2002.2.22 [21] 申请号 02805352.4

[30] 优先权

[32] 2001. 2.22 [33] US [31] 60/270,680

[86] 国际申请 PCT/US2002/005184 2002.2.22

[87] 国际公布 WO2002/068547 英 2002.9.6

[85] 进入国家阶段日期 2003.8.22

[73] 专利权人 瓦尔斯巴尔探寻股份有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 L·B·勃兰登布格尔

B·西克尔斯蒂尔 M·J·希本

[56] 参考文献

US 5756569A 1998.5.26

US 4898969A 1990.2.6

US 5047454A 1991.9.10

JP 08027064A 1996.1.30

EP 0599478A 1994.6.1

EP 0501614A 1992.9.2

EP 0361519A 1990.4.4

US 4455402A 1984.6.19

US 4489188A 1984.12.18

US 4894406A 1990.1.16

审查员 李 旭

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 周承泽

权利要求书 5 页 说明书 12 页

[54] 发明名称

含有低挥发性化合物的涂料组合物

[57] 摘要

涂料组合物包含凝结剂和胶乳聚合物，其特征在于凝结剂中的挥发性有机物含量少于 50%，并且该凝结剂可分散于涂料组合物中。

1. 涂料组合物，包含：

胶乳聚合物；和

具有以下通式的凝结剂：

$R^1-(C(O)-X_r-O)_n-R^2$

其中：R^1是有机基团；

X是一个两价的有机基团；

r是0～1；

n是1～10；和

R^2是氢或有机基团；

当X不是$(CH_2)_s-$，其中s是2～8时，一个附带条件是R^1包括至少三个碳原子；

当r是0时，一个附带条件是凝结剂有少于两个脂族不饱和C-C健；

其特征在于凝结剂中的挥发性有机物含量少于50%，测试方法是：在一个已称量的铝制盘子中称取约0.5g凝结剂，然后放置于一个空气强制流动的炉子中加热到110℃，停留1小时，盘子重新称量，失去的重量表示凝结剂中VOC，并且所述凝结剂可分散于涂料组合物中。

2. 如权利要求1所述的涂料组合物，其特征在于所述凝结剂在49℃时静置四星期不会与涂料组合物产生相分离。

3. 如权利要求1所述的涂料组合物，其特征在于当r是0时，所述凝结剂不包括脂族不饱和C-C健。

4. 如权利要求1所述的涂料组合物，其特征在于所述凝结剂不包括脂族不饱和C-C健。

5. 如权利要求1所述的涂料组合物，其特征在于r是1。

6. 如权利要求1所述的涂料组合物，其特征在于所述凝结剂促进胶乳聚合物在低于25℃下形成聚合物膜。

7. 如权利要求1所述的涂料组合物，其特征在于所述凝结剂促进胶乳聚合物在4～10℃时形成聚合物膜。

8. 如权利要求1所述的涂料组合物，其特征在于所述凝结剂促进胶乳聚合

物在 4～5℃时形成聚合物膜。

9. 如权利要求 1 所述的涂料组合物，其特征在于所述凝结剂中的挥发性有机物含量少于 30%。

10. 如权利要求 1 所述的涂料组合物，其特征在于所述凝结剂中的挥发性有机物含量少于 20%。

11. 如权利要求 1 所述的涂料组合物，其特征在于所述凝结剂中的挥发性有机物含量少于 15%。

12. 如权利要求 1 所述的涂料组合物，其特征在于凝结剂的数均分子量不大于 750。

13. 如权利要求 1 所述的涂料组合物，其特征在于所述凝结剂的数均分子量小于 500。

14. 如权利要求 1 所述的涂料组合物，它呈漆的形式。

15. 如权利要求 1 所述的涂料组合物，其特征在于 n 是 1～5。

16. 如权利要求 1 所述的涂料组合物，其特征在于 n 是 1～3。

17. 如权利要求 1 所述的涂料组合物，其特征在于 n 是 2～3。

18. 如权利要求 1 所述的涂料组合物，其特征在于 R^1 是碳原子数少于 100 的有机基团。

19. 如权利要求 1 所述的涂料组合物，其特征在于 R^1 是具有取代基的有机基团，所述取代基选自氧原子，羰基，羟基及其组合。

20. 如权利要求 1 所述的涂料组合物，其特征在于 R^1 是具有 3～24 个碳原子和取代基的有机基团，所述取代基选自非过氧化氧原子，羰基，羟基及其组合；以及 R^2 是氢。

21. 如权利要求 1 所述的涂料组合物，其特征在于 R^1 具有通式 $R^3-(CH_2)_m-(O(CH_2)_p)_q-$，其中 R^3 是烷基或芳基；m 是 0～24，p 是 1～4，q 是 0～50。

22. 如权利要求 14 所述的涂料组合物，其特征在于 p 是 1～2。

23. 如权利要求 14 所述的涂料组合物，其特征在于 m+pq 少于 23。

24. 如权利要求 1 所述的涂料组合物，其特征在于 R^2 是氢或碳原子数少于 100 的有机基团。

25. 如权利要求 1 所述的涂料组合物，其特征在于 X 是碳原子数为 2～8 的两价有机基团。

26. 如权利要求 1 所述的涂料组合物，其特征在于 X 是碳原子数为 3～5 的两价有机基团。

27. 如权利要求 1 所述的涂料组合物，其特征在于 X 是具有取代基的有机基团，所述取代基选自非过氧化氧原子，羰基及其组合物。

28. 如权利要求 1 所述的涂料组合物，其特征在于 X 具有通式$-(CH_2)_s-$，其中 s 是 2～8。

29. 涂料组合物，包含：

胶乳聚合物；和

具有以下通式的凝结剂：

$R^1-(C(O)-X_r-O)_n-R^2$

其中：R^1是有机基团；

X 是两价的有机基团；

r 是 0～1；

n 是 1～10；和

R^2是氢或有机基团；

当 X 不是$(CH_2)_s-$，其中 s 是 2～8 时，一个附带条件是R^1包括至少三个碳原子；

一个附带条件是凝结剂不包括脂族不饱和 C-C 健；

当R^2是氢时，一个附带条件是 r 是 1；

其特征在于凝结剂含有的挥发性有机物含量少于 50%，测试方法是：在一个已称量的铝制盘子中称取约 0.5g 凝结剂，然后放置于一个空气强制流动的炉子中加热到 110℃，停留 1 小时，盘子重新称量，失去的重量表示凝结剂中 VOC，并且所述凝结剂可分散于涂料组合物中，促进胶乳聚合物在低于 25℃时形成聚合物膜。

30. 如权利要求 29 所述的涂料组合物，其特征在于凝结剂促进胶乳聚合物在 4～10℃下形成聚合物膜。

31. 如权利要求 29 所述的涂料组合物，其特征在于凝结剂促进胶乳聚合物在 4～5℃下形成聚合物膜。

32. 一种涂料组合物，包含：

一种胶乳聚合物；和

具有以下通式的凝结剂：

$R^1-(C(O)-X_r-O)_n-R^2$

其中：R^1具有通式$R^3-(CH_2)_m-(O(CH_2)_p)_q-$，其中$R^3$是一个烷基或芳香基；m是0～24，p是1～4，q是0～50；

X具有通式$-(CH_2)_s-$，其中s是2～8；

r是0～1；

n是1～10；和

R^2是一个氢原子或R^1；

其特征在于凝结剂含有的挥发性有机物含量少于50%，测试方法是：在一个已称量的铝制盘子中称取约0.5g凝结剂，然后放置于一个空气强制流动的炉子中加热到110℃，停留1小时，盘子重新称量，失去的重量表示凝结剂中VOC。并且所述凝结剂分散于涂料组合物中，促进胶乳聚合物在低于25℃时形成聚合物膜。

33. 一种涂料组合物，包含：

一种胶乳聚合物；和

具有以下通式的凝结剂：

$R^1-(C(O)-X-O)_n-H$

其中：R^1是一个烃基化部分或一个有机基团包括选自非过氧化氧原子，羟基及其组合的取代基；

X是一个两价的烃基化部分或一个有机基团包括非过氧化氧原子和羰基；

n是1～10；

其特征在于凝结剂含有的挥发性有机物含量少于50%，测试方法是：在一个已称量的铝制盘子中称取约0.5g凝结剂，然后放置于一个空气强制流动的炉子中加热到110℃，停留1小时，盘子重新称量，失去的重量表示凝结剂中VOC，并且所述凝结剂分散于涂料组合物中。

34. 如权利要求33所述的涂料组合物，其特征在于所述凝结剂中的挥发性有机物含量少于30%。

35. 涂料组合物，包含：

胶乳聚合物；和

具有以下通式的凝结剂：

$R^1-(C(O)-X-O)_n-H$

其中：R^1是烃基部分或具有取代基的有机基团，所述取代基选自非过氧化氧原子，羟基及其组合；

X 具有通式$-(CH_2)_s-$，其中 s 是 2～8；和

n 是 1～10；

其特征在于凝结剂中的挥发性有机物含量少于 50%，测试方法是：在一个已称量的铝制盘子中称取约 0.5g 凝结剂，然后放置于一个空气强制流动的炉子中加热到 110℃，停留 1 小时，盘子重新称量，失去的重量表示凝结剂中 VOC，所述所述凝结剂分散于涂料组合物中。

36. 如权利要求 35 所述的涂料组合物，其特征在于 s 是 3～5。

37. 如权利要求 30 所述的涂料组合物，其特征在于所述凝结剂中的挥发性有机物含量少于 30%。

38. 涂料组合物，包含：

胶乳聚合物；和

具有以下通式的凝结剂：

$R^1-(C(O)-X-O)_n-H$

其中：R^1是烃基部分或包含非过氧化氧原子的有机基团；

X 是一个包含非过氧化氧原子和羰基的有机基团；和

n 是 1～10；

其特征在于凝结剂中的挥发性有机物含量少于 50%，测试方法是：在一个已称量的铝制盘子中称取约 0.5g 凝结剂，然后放置于一个空气强制流动的炉子中加热到 110℃，停留 1 小时，盘子重新称量，失去的重量表示凝结剂中 VOC。并且所述凝结剂可分散于涂料组合物中。

39. 如权利要求 38 所述的涂料组合物，其特征在于所述凝结剂中的挥发性有机物含量少于 30%。

40. 一种涂布权利要求 1、29、32、33、35 和 39 中任一项所述的涂料组合物的方法，其中所述涂料组合物被涂布在基底上并干燥。

含有低挥发性化合物的涂料组合物

相关申请

本申请要求在先申请的美国专利 No. 60/270，680 提出的优先权，提交日期为 2001 年 2 月 22 日，此专利的的全部内容结合引用于本文中以作参考。

发明背景

涂料组合物，例如油漆，它包括胶乳聚合物颗粒，除了颜料和填充剂以外典型的也包括凝结剂(如凝结剂或成膜剂)。凝结剂的功能是作为溶剂，也作为聚合物颗粒的增塑剂，以软化胶乳聚合物颗粒，当它被涂布于表面并干燥后，有助于形成连续的涂层和膜。

有用的凝结剂通常稳定存在于水中，并与其他典型用于油漆配制的组分，特别是胶乳聚合物相容，不损害胶乳基组合物的稳定性。它们通常具有足够的挥发性，使被涂布的涂层组合物在干燥时能挥发掉，但要比其他成分(如干燥抑制剂，防冻剂等)的挥发性差得多，使其挥发就更缓慢，从而延迟了薄膜的形成。但是，工业上通常更希望减少挥发性有机物的散发，以减少其对环境和健康的影响。

政府已经制定法规，规定了允许释放到大气中的挥发性有机化合物的指标。为了减少挥发性有机化合物的量，新的高固含量涂料组合物已经被开发，而不包含挥发性化合物的粉末状涂料组合物能减少挥发性化合物的含量，或含有更低挥发性的化合物。但是，减少凝结剂，溶剂，增塑剂等的挥发性可能带来不利影响，如影响胶乳基涂料组合物所需性能的平衡。因此，要求可用于涂料组合物（如油漆）中的凝结剂，溶剂，增塑剂等不损害稳定性，相容性，成膜性或对被涂布涂料所要求满足的性质等。

概述

本发明提供了一类具有较低挥发性有机物含量的化合物。这些化合物可以用于涂料组合物（较好的是油漆），如凝结剂，溶剂，增塑剂等。一种合适的凝结剂可分散于涂料组合物中，较好的是具有长时间的稳定性。这种化合物作为凝结剂使用时，优选在低于 25℃(在 4～10℃，最优选在 4～5℃)时能促进胶乳基聚合物

形成聚合物膜。因此，提供一种涂料组合物，它包括胶乳聚合物和凝结剂(其功能也可以作为溶剂或增塑剂)。这些涂料组合物如同油漆涂布于基底上并被干燥。

在一个实施例中，一种涂料组合物(优选油漆)包括：胶乳聚合物；和具有通式 $R^1-(C(O)-X_r-O)_n-R^2$ 的凝结剂，式中：R^1 是有机基团(较好的是碳原子数少于100)；X 是两价有机基团(较好的是碳原子数 2～8，更好的是碳原子数 3～5)；r 是 0～1；n 是 1～10(较好的是 n 为 1～5，更好的 n 为 1～3，最好的 n 为 2～3)；R^2 是氢或有机基团(较好的是碳原子数少于 100)；当 X 不是 $(CH_2)_s-$（其中 s 是 2～8）时，一个附带条件是 R^1 包括至少三个碳原子；当 r 是 0 时，一个附带条件是凝结剂有少于两个脂族不饱和 C-C 健(较好的是，当 r 是 0 时，凝结剂不包括脂族不饱和 C-C 健，最好的是凝结剂不包括脂族不饱和 C-C 健)；其特征在于凝结剂中的挥发性有机物含量少于 50%(较好的少于 30%，更好的少于 20%，最好少于 15%)，并且所述凝结剂可分散于涂料组合物中。r 优选 1。

在另一个实施例中，一种涂料组合物包括：胶乳聚合物；和具有通式 $R^1-(C(O)-X_r-O)_n-R^2$ 的凝结剂，式中：R^1 是有机基团；X 是两价有机基团；r 是 0～1；n 是 1～10；R^2 是氢或有机基团；当 X 不是 $(CH_2)_s-$（其中 s 是 2～8）时，一个附带条件是 R^1 包括至少三个碳原子；一个附带条件是凝结剂不包括脂族不饱和 C-C 健；当 R^2 是 H 时,一个附带条件是 r 是 1；其特征在于凝结剂中的挥发性有机物含量少于 50%，并且所述凝结剂可分散于涂料组合物中，促进胶乳聚合物在低于 25℃，(优选 4～10℃，更优选 4～5℃)时形成聚合物膜。

在另一个实施例中，一种涂料组合物包括：胶乳聚合物；和具有通式 $R^1-(C(O)-X_r-O)_n-R^2$ 的凝结剂，式中：R^1 具有通式 $R^3-(CH_2)_m-(O(CH_2)_p)_q-$，其中 R^3 是烷基或芳基；m 是 0～24，p 是 1～4，q 是 0～50；X 具有通式 $-(CH_2)_s-$，其中 s 是 2～8；r 是 0～1；n 是 1～10；R^2 是氢或 R^1；其特征在于凝结剂中的挥发性有机物含量少于 50%,所述凝结剂可分散于涂料组合物中,促进胶乳聚合物在低于 25℃(优选 4～10℃，更优选 4～5℃)时形成聚合物膜。

在另一个具体实例中，一种涂料组合物包括：胶乳聚合物；和具有通式 $R^1-(C(O)-X-O)_n-H$ 的凝结剂，式中：R^1 是烃基部分或具有取代基的有机基团，所述取代基选自非过氧化氧原子，羟基及其组合物； X 是两价的烃基部分或包含非过氧化氧原子和羰基的有机基团；n 是 1～10；其特征在于凝结剂中的挥发性有机物含量少于 50%(较好的少于 30%)，并且所述凝结剂可分散于涂料组合物中。

还在另一个实施例中，一种涂料组合物包括：胶乳聚合物；和具有通式 R^1-

$(C(O)-X-O)_n-H$ 的凝结剂，式中：R^1 是烃基部分或具有取代基的有机基团，所述取代基选自非过氧化氧原子，羟基及其组合；X 具有通式$-(CH_2)_s-$，其中 s 是 2～8；n 是 1～10；其特征在于凝结剂中的挥发性有机物含量少于 50%(优选少于 30%)，所述凝结剂可分散于涂料组合物中。

在另一个具体实例中，一种涂料组合物包括：胶乳聚合物；和具有通式 $R^1-(C(O)-X-O)_n-H$ 的凝结剂，式中：R^1 是烃基部分或含有非过氧化氧的有机基团；X 是包含非过氧化氧和羰基的有机基团；n 是 1～10；其特征在于凝结剂中的挥发性有机物含量少于 50%(优选少于 30%)，所述凝结剂可分散于涂料组合物中。

本发明也提供了涂布方法，其包括：提供如上所述的涂料组合物；将涂料组合物涂布于基底(如墙面)上；使涂料组合物干燥。

定义

术语“可分散的”用于本文中可分散的凝结剂的含义是：不用高剪切的混合，就能将凝结剂和涂料组合物混合形成均一混合物。

术语“稳定的” 用于本文中含有可分散凝结剂的涂料组合物的含义是：凝结剂在 120℉(49℃)时静置四星期，不会与涂料组合物产生相分离。

术语“挥发性有机物含量”和“VOC”在这里的含义是：采用 ASTM D2369-90 方法测定的化合物的挥发性。

术语“有机基团”是指碳氢化合物(也就是烃基)基团，其在链中除了碳和氢还有其他可任选的元素，如氧，氮，硫和硅，它归类于脂族基团，环状基团，或脂族和环状基团的组合(如烷芳基和芳烷基)。术语“脂族基团”是指饱和的或不饱和的直链或支链碳氢化合物基团。这里所用的术语包括烷基，烯基和炔基，术语“烷基”是指饱和的直链或支链碳氢化合物基团，其包括甲基，乙基，异丙基，叔丁基，庚基，十二烷基，十八烷基，戊基，2-乙基己基等。术语“烯基”是指不饱和的直链或支链碳氢化合物基团，它有一个或多个 C-C 双健，如乙烯基。术语“炔基”是指不饱和的直链或支链碳氢化合物基团，它有一个或多个 C-C 三健。术语“环状基团”是指闭环状碳氢化合物基团，它被归类于脂环族基团，芳香族基团，或杂环族基团。术语“脂环族基团”是指环状碳氢化合物基团，它与脂族基团具有相类似的性质。术语“芳香族基团”或“芳基”是指单环或多环芳香族碳氢化合物基团。术语“杂环族团”是指闭环状碳氢化合物，它在环中有一个或多个除碳原子外的原子(如氮，氧，硫等)。

对用于本发明涂料组合物的凝结剂中的有机基团被预先进行取代。作为对用于本专利申请全文中某些术语的讨论和所述的简化方式，术语“基团”和“部分”用于把化学品区分成为，前者允许取代或可以被取代，后者不允许取代或不可以被取代。因此，当术语“基团”用于描述化学取代基时，所述化学物质包括未被取代的基团和具有 O，N，Si，或 S 原子的基团，例如，在链的(烷氧基)和羰基或其他习用的取代中。术语“部分”用于描述一个化合物或取代基时，只包括未被取代的化学物质。例如，词组“烷基基团”是指不仅包括纯开链饱和烃烷基取代基，如甲基，乙基，丙基，叔丁基等，而且包括烷基取代基按众所周知的方法被进一步取代，如羟基，烷氧基，烷基磺酰基，卤素原子，氰基，硝基，氨基，羧基等。因此“烷基基团”包括醚基，卤代烷基，硝基烷基，羧基烷基，羟基烷基，磺基烷基等。另一方面，词组“烷基部分”限于只有纯的开链饱和烃烷基取代基，如甲基，乙基，丙基，叔丁基等。术语“烃基部分”是指只含有碳和氢的未取代有机物部分。

优选实施方案的详细描述

本发明涉及包含凝结剂的涂料组合物，所述凝结剂也可任选地起到增塑剂和/或溶剂的作用以及其后制得的涂料。这些涂料组合物优选呈油漆形式。这些涂料组合物优选包括聚合物，较好的是胶乳聚合物，以及一种或多种凝结剂。这些凝结剂可分散于涂料组合物中，并具有较好的长时间的稳定性。(也就是，所述凝结剂在 49℃时静置四星期不会与涂料组合物产生相分离。)

本发明所述的涂料组合物具有较低挥发性有机物含量的优点，且不牺牲对涂布后（即干燥后）的涂料（如油漆）所要求的性质平衡。例如，由本发明的涂料组合物提供的涂布后涂料具有较好的耐擦洗性，通过下面实施例部分中所提出的测试方法的测试结果至少与 TEXANOL 相当，TEXANOL 是由三甲基戊二醇和异丁酸合成的醇/酯化合物($(H_3C)_2$-CH-C(O)-O-CH_2-C$(CH_3)_2$-CH_2(OH)-CH$(CH_3)_2$)。

涂料组合物优选包括具有较低挥发性有机物含量(VOC)的化合物，更优选具有较低分子量的化合物。用下面实施例部分中所提出的测试方法进行测试，以凝结剂起始重量为基准，挥发性有机物含量通常不大于 50%，较好的不大于 30%，更好的不大于 20，最好不大于 15%。这些化合物的数均分子量优选不大于 750，更优选小于 500。

优选的是，这些化合物是好的凝结剂。也就是说，它们较好的对胶乳聚合物

提供好的成膜性。更优选的是，特别希望这类化合物的基团在低温时(低于室温)提供好的成膜性，其成膜性按下面实施例部分中所提出的测试方法测试。较好的，这些化合物优选在低于 25℃（更优选在 4～10℃，最优选在 4～5℃）时促进胶乳聚合物形成聚合物膜。

这些低 VOC 化合物优选具有通式，$R^1-(C(O)-X_r-O)_n-R^2$，式中：n 是 1～10；R^1 是有机基团，优选碳原子数少于 100，更优选碳原子数在 3～24；R^2 是氢或有机基团，优选的是碳原子数少于 100；X 是两价有机基团，优选碳原子数在 2～8，更优选碳原子数在 3～5；r 是 0～1；n 优选 1～5，更优选 1～3，最优选 2～3。

较好的，R^1 优选烃基部分，尽管在某些优选实施方案中 R^1 是具有取代基的有机基团，所述取代基选自非过氧化氧原子，羰基，羟基及其组合；所述取代基列优选自非过氧化氧原子，羟基及其组合；最优选是非过氧化氧原子。在某些实施例中，R^1 具有通式 $R^3-(CH_2)_m-(O(CH_2)_p)_q-$，其中 R^3 是烷基或芳基；m 是 0～24，p 是 1～4(p 优选 1～2)，q 是 0～50。对于 R^1 的优选通式中，m+pq 优选小于 23。

X 优选两价烃基部分，尽管在某些优选实施方案中 X 是具有取代基的有机基团，所述取代基选自非过氧化氧原子，羰基及其组合；所述取代基更优选自非过氧化氧原子和羰基。在某些实施例中， X 具有通式$-(CH_2)_s-$，其中 s 是 2～8；s 优选 3～5。

R^2 优选氢，尽管在某些优选实施例中 R^2 如同上述定义的 R^1。在某些具体实例中，当 R^2 是氢时，r 是 1。

在某些实施例中，当 X 不是$(CH_2)_s-$（其中 s 是 2～8 时）时， R^1 包括至少三个碳原子；当 r 是 0 时，R^1 和 R^2 一起(也就是涂料组合物)包括少于两个脂族不饱和 C-C 健；当 r 是 0 时，R^1 和 R^2 一起(也就是涂料组合物)优选不包括任何脂族不饱和 C-C 健；R^1 和 R^2 一起(也就是涂料组合物)更优选不包括任何脂族不饱和 C-C 键。

在某些实施例中，R^1 是具有 3～24 碳原子和取代基的有机基团，所述取代基选自氧原子，羰基，羟基及其组合；R^2 是氢。

这些化合物的优选基团具有通式 $R^1-(C(O)-X_r-O)_n-R^2$，其中：R^1 是有机基团；X 是两价有机基团；r 是 0～1；n 是 1～10；R^2 是氢或有机基团；当 X 不是$(CH_2)_s-$（其中 s 是 2～8 时）时，一个附带条件是 R^1 包括至少三个碳原子；当 r 是 0 时，一个附带条件是凝结剂有少于两个脂族不饱和 C-C 健。例如，这些化合物可由己内酯和醇制得。

这些化合物另一个优选基团具有通式 $R^1-(C(O)-X_r-O)_n-R^2$，其中：R^1 是有机基团；X 是两价有机基团；r 是 0～1；n 是 1～10；R^2 是氢或有机基团；当 X 不是 $(CH_2)_s-$（其中 s 是 2～8 时）时，一个附带条件是 R^1 包括至少三个碳原子；一个附带条件是凝结剂不包括脂族不饱和 C-C 健；当 R^2 是 H 时，一个附带条件是 r 是 1。

这些化合物另一个优选基团类有通式 $R^1-(C(O)-X_r-O)_n-R^2$，其中：R^1 具有通式 $R^3-(CH_2)_m-(O(CH_2)_p)_q-$，其中 R^3 是烷基或芳基；m 是 0～24，p 是 1～4，q 是 0～50；X 具有通式 $-(CH_2)_s-$（其中 s 是 2～8）；r 是 0～1；n 是 1～10；R^2 是氢或 R^1。

这些化合物另一个优选基团具有通式 $R^1-(C(O)-X-O)_n-H$，其中：R^1 是烃基部分或具有取代基的有机基团，所述取代基选自非过氧化氧原子，羟基及其脂族； X 是两价烃基部分或包含非过氧化氧原子和羰基的有机基团；n 是 1～10。例如，这些化合物可由新癸酸缩水甘油酯(如，CARDURA E 10)和羧酸反应制得。

这些化合物另一个优选基团具有通式 $R^1-(C(O)-X-O)_n-H$，其中：R^1 是烃基部分或具有取代基的有机基团，所述取代基选自非过氧化氧原子，羟基及其脂族；X 具有通式 $-(CH_2)_s-$，其中 s 是 2～8； n 是 1～10。

这些化合物另一个优选基团具有通式 $R^1-(C(O)-X-O)_n-H$，其中：R^1 是烃基部分或包含非过氧化氧原子的有机基团；X 是包含非过氧化氧原子和羰基的有机基团； n 是 1～10。

这些化合物可以使用标准有机合成技术合成，这是本技术领域内有相关知识的人所众所周知的。具体的合成在下面实施例部分中阐述。

本发明中涂料组合物的优选聚合物包括胶乳聚合物(也就是胶乳)。这些在油漆工艺技术中是众所周知的，通常是乳化或悬浮于水溶性介质中的颗粒。例如，它们包括含有不饱和烯键单体的聚合反应产物，如丙烯酸烷基昨羟烷基酯或甲基丙烯酸酯，饱和的羧酸乙烯基酯，单烯烃，共轭双烯，与在选的一个或多个单体，如苯乙烯，甲基丙烯酸甲酯，丙烯酸丁酯，丙烯酸 2-乙基己酯，醋酸乙烯酯，丙烯腈和氯乙烯一起。胶乳聚合物根据对生成涂料所需要的性质，可以有较宽的玻璃转化温度。

本发明中涂料组合物所含聚合物的量和低 VOC 化合物包括达到满意效果所要求的量。较好的，一种或多种较低 VOC 化合物，它们在涂料组合物中起到较好的凝结剂的功能，以聚合物固体计，其量优选至少占 1%重量百分比(wt-%)，更优选至少 2wt-%，最优选至少 5 wt-%。一种或多种较低 VOC 化合物，它们在涂料组合物中以聚合物固体计，其量优选不大于 50wt-%，更优选不大于 25wt-%。当使用这

些凝结剂的混合物时，在上述通式中变量的数值是一个平均值。

本发明涂料组合物的其他组分包括那些在油漆配制中，通常使用的组分，如颜料，填充剂，增稠剂，杀虫剂，防霉剂，表面活性剂，分散剂，消泡剂等。涂料组合物可以使用油漆工业所熟知的标准技术制备。

实施例

下列实施例旨在理解本发明，而不是用于限制本发明的范围。除非另行注明，所有部分和百分比都以重量计。

VOC 测试：

使用 ASTM D-2369-90 方法，测试凝结剂。在一个已称量的铝制盘子中称取约 0.5 克(g)凝结剂，然后放置于一个空气强制流动的烘箱中加热到 110℃，停留时间 1 小时。盘子重新称量，失去的重量表示凝结剂中 VOC 的百分数(%)。

耐擦洗性：

用一个标准 3-mil(0.0762 毫米(mm))Bird 膜涂布机(购自 Byk Gardner)将涂料涂布在一块黑色乙烯基擦洗测试板上(购自 Leneta 公司)。涂膜在室温下干燥 7 天。用 Gardner Abrasion 测试器(购自 Byk Gardner)，10g 擦洗介质进行耐擦洗性测试。直到涂膜第一次被擦去，记录下擦洗的次数。

低温凝结性(LTC)：

用一个标准 3-mil Bird 膜涂布机将涂料涂布在一块 Penopac 纸板上(购自 Leneta 公司)。将板放入 40℉(4.4℃)的冰箱中直到干燥。涂膜没有出现任何裂缝则认为通过测试。膜出现任何裂缝则被认为失败。

实施例 1

制备凝结剂化合物

操作 1.凝结剂的制备

在一个配置机械搅拌的 500ml 四口圆底烧瓶中，加入 ε-己内酯(2-oxepanone)(174g)，1-十二烷醇(173g)，和 FASCAT2003(辛酸亚锡，购自 Atofina Chemicals)(0.2g)。将烧瓶中的物料加热到 150℃，并保持直到采用色谱检测出

的游离己内酯含量低于 0.5%(约 4 小时)，然后冷却到室温。

操作 2-20. 凝结剂的制备

按照实施例 1，操作 1 的步骤制备各种凝结剂。所不同的是将 174g 己内酯改变成根据表 1A 所列的数量，以及将实施例 1，操作 1 中所使用的 173g 1-十二烷醇用表 1A 所列的醇和其量替代。

表 1A

操作	醇	己内酯(克)/醇(克)	摩尔比 己内酯：醇	%VOC
1	1-十二烷醇	174/173	1.64：1	7.0%
2	1-十二烷醇	200/163	2：1	6.0%
3	1-十二烷醇	225/147	2.5：1	4.0%
4	1-十二烷醇	240/130.5	3：1	3.0%
5	1-十二烷醇	265/108	4：1	2.0%
6	苄醇	228/108	2：1	9.0%
7	2,2,4-三甲基-1,3 戊二醇(TMPD)	196/140	1.7：1	15%
8	2-乙基己醇，2mol EO	157/200	1.5：1	10%
9	2-氨基-2-甲基-1-丙醇(AMP－95)	228/71.2	2.5：1	3.0%
10	1-己醇	228/81.8	2.5：1	5.0%
11	2-丁氧基乙醇(丁基溶纤剂)	228/94.4	2.5：1	8.0%
12	1-丁醇	228/74.1	2.5：1	7.0%
13	2(2-丁氧基乙氧基)乙醇(丁基卡必醇)	228/129.8	2.5：1	9.0%
14	1-辛醇	228/104.2	2.5：1	5.0%
15	2-丙氧基乙醇(丙基溶纤剂)	228/83.2	2.5：1	9.0%
16	1-丙醇	228/48	2.5：1	11.0%
17	2-丁基-2-乙基-1，3 丙二醇	174/98	2.5：1	3.5%
18	1，3-丁二醇	228/72	2.5：1	3.0%
19	2-甲氧基乙醇(甲基溶纤剂)	228/60.8	2.5：1	7.0%
20	2-乙氧基乙醇(溶纤剂)	228/72.1	2.5：1	7.5%

*采用这种测试方法 TEXANOL 是 99.5%VOC

实施例 2

凝结剂化合物的制备

操作 1. 由 CARDURA E10 制备凝结剂

在一个配置机械搅拌的 500ml 四口圆底烧瓶中，加入 CARDURAE10(新癸酸缩水甘油酯，购自 SHELL Chemical)(228g)。将烧瓶加热到 140℃，在 90min 内加入 88g 异丁酸。烧瓶的物料在 140℃下维持 2 小时，然后冷却到室温。

操作 2-3. 凝结剂的制备

按照实施例 2，操作 1 的步骤制备各种凝结剂。所不同的将实施例 2，操作 1 中所使用的 88g 异丁酸被表 2A 所列的酸替代。

表 2A

操作	酸	数量(克)	%VOC
1	异丁酸	88	7.0%
2	乙酸	60	9.0%
3	丙酸	74	10.0%

实施例 3

涂料组合物的制备

将列于表 3A 的组分混合，制备各种涂料组合物。在每一种涂料组合物中的凝结剂描述于实施例 1 和 2。

表3A

材料	说明	克
水		62.0
乙二醇		35.0
AMP-95	胺，Angus	1.0
TAMOL 731	分散剂，Rohm&Hass	10.0
DEHYDRAN 1620	消泡剂，Cognis	1.0
RCL-535	TiO_2，Millennium	245.0
KATHON LX 1.5%	杀虫剂，Rohm&Hass	1.7
胶乳聚合物		453
氢氧化铵		2.0
凝结剂		26.3
乙二醇		20.9
SURFYNOL 504	表面活性剂，Air Products	1.0
ACRYSOL RM-2020NPR	增稠剂，Rohm&Hass	4.0
ACRYSOL RM-6	增稠剂，Rohm&Hass	31.0
FOAMASTER SA-3	消泡剂，Cognis	3.5
水		156.0

表 3B

实施例 1，步骤	醇	摩尔比 己内酯：醇	擦洗(相对 TEXANOL)	LTC
1	1-十二烷醇	1.7：1	1.27	通过
2	1-十二烷醇	2：1	1.09	通过
3	1-十二烷醇	2.5：1		通过
4	1-十二烷醇	3：1	1.07	通过
5	1-十二烷醇	4：1	0.71	通过
6	苄醇	2：1		通过
7	2，2，4-三甲基-1，3 戊二醇(TMPD)	1.7：1	0.81	通过
8	2-乙基己醇，2mol EO	1.5：1	0.96	通过
9	2-氨基-2-甲基-1-丙醇(AMP－95)	2.5：1		失败
10	1-己醇	2.5：1	1.10	通过
11	2-丁氧基乙醇(丁基溶纤剂)	2.5：1	1.35	通过
12	1-丁醇	2.5：1	1.27	通过
13	2(2-丁氧基乙氧基)乙醇(丁基卡必醇)	2.5：1		通过
14	1-辛醇	2.5：1		通过
15	2-丙氧基乙醇(丙基溶纤剂)	2.5：1		通过
16	1-丙醇	2.5：1		通过
17	2-丁基-2-乙基-1，3 丙二醇	2.5：1		通过
18	1，3-丁二醇	2.5：1		失败
19	2-甲氧基乙醇(甲基溶纤剂)	2.5：1		通过
20	2-乙氧基乙醇(溶纤剂)	2.5：1		通过

TEXANOL LTC：通过，擦洗=1.0

表 3C

实施例 2，操作	酸	LTC
1	异丁酸	通过
2	乙酸	通过
3	丙酸	通过

表3D

实施例3，化合物	VOC	LTC
苯甲酸异癸酯	15%	通过
己二酸双(2-乙基己基)酯	0.6%	通过

通过本发明的优选实施方式的说明，本领域的技术人员将迅速领会上述学说可以应用于本权利要求范围内的其他实施方式。所有专利，专利文件和出版物的全部内容都将在此处逐一引用以作参考。