



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102732080 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 20

(21) 申请号 201210110002. 7

C11D 3/43(2006. 01)

(22) 申请日 2012. 04. 06

C11D 7/50(2006. 01)

(30) 优先权数据

61/473, 249 2011. 04. 08 US

(73) 专利权人 陶氏环球技术有限公司

地址 美国密执安州

(72) 发明人 F·A·多内特 S·E·伊特纳

A·T·甘布尔 R·J·沃彻维茨

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100

代理人 王颖

(56) 对比文件

US 4489188 , 1984. 12. 18, 权利要求 6~8, 说明书第 2 列第 1~65 行.

US 4287307 , 1981. 09. 01, 权利要求 1.

US 4489188 , 1984. 12. 18, 权利要求 6~8, 说明书第 2 列第 1~65 行.

US 4287307 , 1981. 09. 01, 权利要求 1.

US 2010/0203003 A1, 2010. 08. 12, 权利要求 1.

审查员 李关云

(51) Int. Cl.

C09D 9/00(2006. 01)

C09D 7/00(2006. 01)

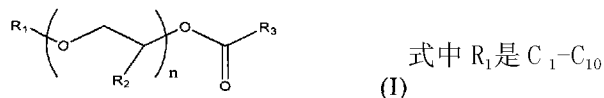
权利要求书1页 说明书9页

(54) 发明名称

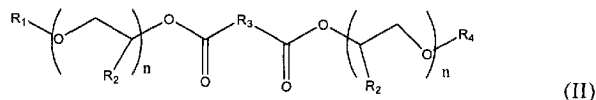
低 VOC/ 零 VOC 二醇醚-酯及其用作清洁溶剂
和漆稀释剂

(57) 摘要

本发明涉及低 VOC/ 零 VOC 二醇醚-酯及其用作清洁溶剂和漆稀释剂。本发明涉及用于溶剂型树脂和涂料的清洁溶剂和漆稀释剂, 其选自: 通式 (I) 的化合物:



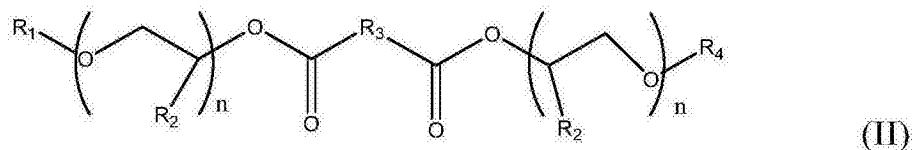
烷基、苯基或苄基, R₂是氢或甲基, R₃是包括 4-6 个碳原子的碳链, n = 2-4 ; 通式 (II) 的化合物,



式中 R₁和 R₄独立地是 C₁-C₁₀烷基、苯基或苄基, R₂是氢或甲基, R₃是包括 0-4 个碳原子的碳链, n = 1-4 ; 以及它们的混合物。本发明还涉及包含溶剂型聚合物和本发明低 VOC 和零 VOC 组合物的溶剂型组合物; 以及清洁或稀释溶剂型组合物的方法。

1. 一种用于溶剂型树脂和涂料的清洁溶剂和漆稀释剂,其包含选自下组的二醇醚-酯组合物:

通式 (II) 的化合物,

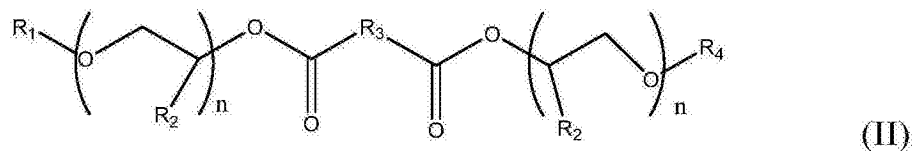


式中 R_1 和 R_4 独立地是 $C_1 - C_{10}$ 烷基、苯基或苄基, R_2 是甲基, R_3 是包括 0-4 个碳原子的碳链, $n = 1 - 4$ 。

2. 如权利要求 1 所述的清洁溶剂和漆稀释剂,其特征在于,所述清洁溶剂和漆稀释剂选自下组:双丙甘醇苯基醚乙酰丙酸酯,以及二缩三丙二醇正丁基醚异戊酸酯。

3. 一种清洁或稀释溶剂型聚合物组合物,该方法包括使溶剂型聚合物组合物与二醇醚-酯组合物接触,所述二醇醚-酯组合物选自下组:

通式 (II) 的化合物,



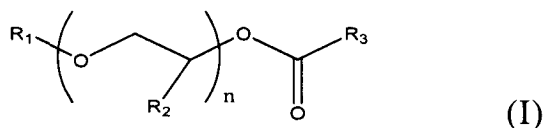
式中 R_1 和 R_4 独立地是 $C_1 - C_{10}$ 烷基、苯基或苄基, R_2 是甲基, R_3 是包括 0-4 个碳原子的碳链, $n = 1 - 4$ 。

低 VOC/ 零 VOC 二醇醚 - 酯及其用作清洁溶剂和漆稀释剂

技术领域

[0001] 本发明涉及适合用作溶剂型树脂和涂料的清洁溶剂和漆稀释剂的低 VOC 和零 VOC 二醇醚 - 酯组合物。本发明尤其涉及用于溶剂型树脂和涂料的清洁溶剂和漆稀释剂,其选自:通式 (I) 的化合物:

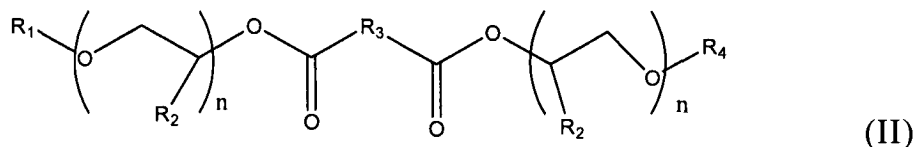
[0002]



[0003] 式中 R_1 是 C_1 - C_{10} 烷基、苯基或苄基, R_2 是氢或甲基, R_3 是包括 4-6 个碳原子的碳链, $n = 2-4$;

[0004] 通式 (II) 的化合物,

[0005]



[0006] 式中 R_1 和 R_4 独立地是 C_1 - C_{10} 烷基、苯基或苄基, R_2 是氢或甲基, R_3 是包括 0-4 个碳原子的碳链, $n = 1-4$;

[0007] 以及它们的混合物。

[0008] 本发明还涉及包含溶剂型聚合物和本发明低 VOC 和零 VOC 组合物的溶剂型组合物,以及清洁或稀释溶剂型组合物的方法。

[0009] 发明背景

[0010] 挥发性有机化合物 (VOC) 的排放有助于产生臭氧,而臭氧是烟雾是主要成分。在美国,美国环保局 (EPA) 制定并强制在州级别执行的 VOC 管理条例规定了漆、清洁溶剂和其它产品中挥发性溶剂的最大浓度。在欧洲,2004/42/EC 装饰漆溶剂指令 (Solvents Directive for Decorative Paints) 规定了 VOC 限值。VOC 管理正变得越来越严格,已经影响了矿物油精, VMP 石脑油和其它常利用刷子、喷枪、漆管和其它漆用工具用于稀释溶剂型漆和清洁漆的溶剂的使用。水、丙酮和乙酸叔丁酯是挥发性溶剂,但是它们免受 VOC 管理,因为它们对烟雾产生没有贡献。但是,水不是除去各种漆的有效溶剂。丙酮和乙酸叔丁酯是用于此目的的有效溶剂,但是它们高度易燃,使用它们会降低工人的安全性。

[0011] 美国专利第 5,609,678 号揭示了一些丙二醇醚,它们用于稀释油基树脂和清洁被油基树脂污染的设备。该文献中并未描述适用于溶剂型树脂和涂料的清洁溶剂和漆稀释剂的二醇醚 - 酯组合物。

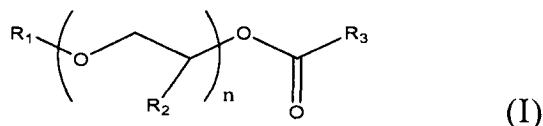
[0012] 美国专利申请公开第 20090198002A1 号揭示了用于水性涂料组合物的聚结剂组合物,其包含二元酯如 C_4 - C_6 二元酸 (特别是琥珀酸,戊二酸和己二酸) 的双 - 二醇醚酯的掺混物,最高沸点为 400°C 。该文献中并未描述适用于溶剂型树脂和涂料的清洁溶剂和漆稀释剂的二醇醚 - 酯组合物。

[0013] 本发明用于提供包含特定二醇醚-酯的低 VOC 或零 VOC 组合物,该组合物适合用作溶剂型组合物(例如用于各种基材的装饰性和保护性涂料)的清洁溶剂和稀释剂。

发明内容

[0014] 在本发明的第一方面,提供一种用于溶剂型树脂和涂料的清洁溶剂和漆稀释剂,其包含选自下组的二醇醚-酯组合物:通式(I)的化合物,

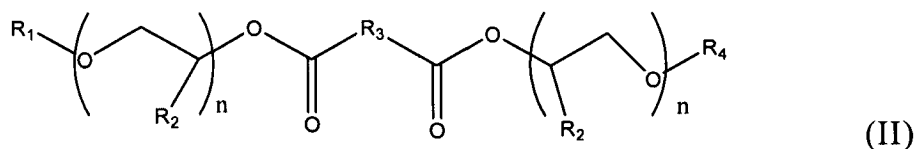
[0015]



[0016] 式中 R_1 是 C_1 - C_{10} 烷基、苯基或苄基, R_2 是氢或甲基, R_3 是包括 4-6 个碳原子的碳链, $n = 2-4$;

[0017] 通式(II)的化合物,

[0018]



[0019] 式中 R_1 和 R_4 独立地是 C_1 - C_{10} 烷基、苯基或苄基, R_2 是氢或甲基, R_3 是包括 0-4 个碳原子的碳链, $n = 1-4$;

[0020] 以及它们的混合物。

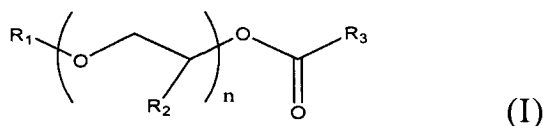
[0021] 在本发明的第二方面,提供一种溶剂型组合物,其包含所述本发明第一方面的清洁溶剂和漆稀释剂以及溶剂型聚合物。

[0022] 在本发明的第三方面,提供一种清洁或稀释溶剂型聚合物组合物的方法,该方法包括使溶剂型聚合物组合物与本发明第一方面的用于溶剂型树脂和涂料组合物的清洁溶剂和漆稀释剂接触。

具体实施方式

[0023] 本发明涉及用于溶剂型树脂和涂料的清洁溶剂和漆稀释剂,其包含选自下组的二醇醚-酯组合物:通式(I)的化合物,

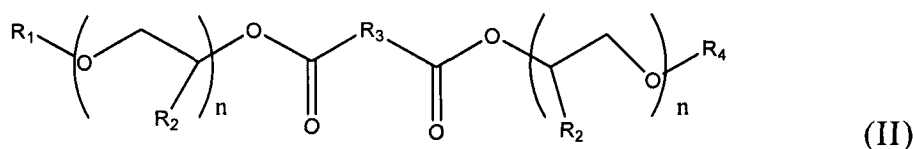
[0024]



[0025] 式中 R_1 是 C_1 - C_{10} 烷基、苯基或苄基, R_2 是氢或甲基, R_3 是包括 4-6 个碳原子的碳链, $n = 2-4$;

[0026] 通式(II)的化合物,

[0027]



[0028] 式中 R_1 和 R_4 独立地是 C_1 - C_{10} 烷基、苯基或苄基, R_2 是氢或甲基, R_3 是包括 0-4 个碳原子的碳链, $n = 1-4$;

[0029] 以及它们的混合物。

[0030] 在本文中, “溶剂型树脂”指分散或溶解在包含小于 10 重量%水的介质(“溶剂”)中的树脂或聚合物。在本文中, “溶剂型组合物”指分散或溶解在包含小于 10 重量%水的介质中的组合物。在本文中, “溶剂型涂料”指分散或溶解或能够分散或溶解在包含小于 10 重量%水的介质中的液体、部分干燥的或干着色的或未着色的涂料或粘合剂组合物。“清洁溶剂和漆稀释剂”指能溶解溶剂型树脂或涂料的介质。

[0031] 在文中所述的各情况中, R_3 是包含一定数目碳原子的碳链;所述碳链可以是例如饱和的、不饱和的、取代的、环结构的一部分,或其组合。所述碳链中的各碳原子可具有取代基,例如 $-OH$ 、 $-Cl$ 、 $=O$ 等。

[0032] 通式 I 的二醇醚-酯的例子是二甘醇苯基醚苯甲酸酯,双丙甘醇苯基醚乙酰丙酸酯,和二缩三丙二醇正丁基醚异戊酸酯。通式 II 的双-二醇醚酯的例子是双-双丙甘醇正丁基醚己二酸酯,双-二甘醇正丁基醚丙二酸酯,双-二甘醇正丁基醚琥珀酸酯,和双-双丙甘醇甲基醚马来酸酯。

[0033] 本发明的二醇醚-酯是单羧酸或二羧酸和二醇醚的酯,二醇醚通过醇或酚与环氧乙烷或环氧丙烷反应得到。本领域技术人员已知的数种合成方法均可用于制备上述酯。例如,可将符合化学计量比量的二醇醚和所需的二羧酸在催化量的强酸(例如浓硫酸和对甲苯磺酸)和溶剂(例如庚烷)存在下加热,共沸除水,得到所需产物。另一种制备方法使用一酰氯(或二酰氯)而不是羧酸作为反应物。在此情况中,在酰氯与二醇醚反应的过程中,释放出的是氯化氢气体而不是水。可使用水洗涤器收集氯化氢。另一种制备方法包括所需酸的简单烷基酯与二醇醚在钛催化剂如钛酸四异丙酯存在下发生酯交换反应。另一种酯化方法使用酸酐作为反应物,并且通过共沸除去水。该方法的目标在于生产二酯。在高真空中通过闪速蒸馏纯化通过任何上述方法得到的二醇醚酯。

[0034] 本发明的用于溶剂型树脂和涂料的洗涤溶剂和漆稀释剂的二醇醚酯的结构要求如通式(I)和(II)所示。二醇醚酯在 $0-25^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内通常为液体,有利于其用作稀释剂和清洁溶剂。这些产品通过方法 24 测得的挥发物含量希望小于 10%,优选小于 5%,最优选小于 1%,从而在美国可以用作低 VOC 溶剂。为了在欧洲被归为 VOC 豁免类别,溶剂必须在高于 250°C 、优选高于 280°C 的温度才沸腾。

[0035] 通式(I)所述的二醇醚单酯由苯甲酸(或苯甲酰氯)、乙酰丙酸乙酯、异戊酸和戊酸制得。通式(II)所述的双-二醇醚酯由丙二酸、琥珀酸、马来酸酐和己二酸(或己二酰氯)制得。用于这些制备的二醇醚是乙二醇正己基醚,三甘醇正己基醚,双丙甘醇 2-乙基己基醚,二甘醇正己基醚,二甘醇苯基醚,二甘醇正丁基醚,双丙甘醇苯基醚,二缩三丙二醇正戊基醚,双丙甘醇甲基醚,二缩三丙二醇甲基醚,双丙甘醇正丁基醚,双丙甘醇正丙基醚,二缩三丙二醇正丙基醚,丙二醇正丁基醚,二缩三丙二醇正丁基醚,三甘醇正丁基醚,丙二醇甲基醚,三甘醇正戊基醚,和乙二醇正戊基醚。可以使用乙二醇苯基醚和丙二醇苯基醚制

备苯甲酸酯和琥珀酸酯,但是所得的二醇醚酯为固体,在 50-100℃范围内熔化,因此限制了其用作稀释剂和清洁溶剂。除了可以 1-100 重量% (以清洁溶剂和漆稀释剂的重量为基准计) 的各种浓度使用的二醇醚-酯外,本发明的用于溶剂型树脂和涂料的清洁溶剂和漆稀释剂还可包括常用于漆稀释和清洁的其它溶剂,例如矿物油精,烷烃,芳族烃,丙酮和酯,例如乙酸烷基酯,丙酸烷基酯,苯甲酸烷基酯,己二酸烷基酯和邻苯二甲酸烷基酯。

[0036] 本发明的溶剂型组合物包含本发明的清洁溶剂和漆稀释剂以及溶剂型聚合物。溶剂型聚合物包括例如醇酸树脂、苯乙烯化的醇酸树脂、丙烯酸类改性的醇酸树脂、氨基甲酸酯聚合物或预聚物、氨基甲酸酯改性的醇酸树脂、环氧树脂等。溶剂型组合物可包含颜料、增量剂和其它涂料领域中已知的涂料助剂。

[0037] 在本发明的清洁或稀释溶剂型聚合物组合物的方法中,使溶剂型聚合物组合物与本发明的清洁溶剂和漆稀释剂接触。

[0038] 通过以下实施例进一步描述本发明的一些实施方式:

[0039] 实施例 1-制备二甘醇苯基醚苯甲酸酯

[0040] 在 2 升单颈烧瓶中加入 517.5 克总羟基含量为 3.0 摩尔的工业级双丙甘醇苯基醚, 363.3 克 (2.97 摩尔) 苯甲酸, 300 毫升庚烷和 20 滴浓硫酸, 该烧瓶配有磁力搅拌器、加热罩和与氮气吹扫的冷凝器连接的迪安斯塔克冷阱 (Dean-Stark trap)。将该烧瓶加热到 115℃, 建立恒定的通过冷阱的庚烷回流, 在冷阱处收集酯化产生的水。使反应继续, 总共进行 48 小时, 此时收集到理论量的水。使反应混合物冷却到 25℃, 然后通过活化的碱性氧化铝的小床过滤, 以中和催化剂。将滤液放在长颈烧瓶中, 在 Büchi 旋转蒸发仪中以较低的压力除去庚烷。残余物在真空下闪式蒸馏, 分离二甘醇苯基醚苯甲酸酯, 其在 0.1mmHg 的沸点为 165℃。通过计算机程序, 根据安托万方程 $\log P = A - B / (T + C)$ 拟合蒸气压数据, 将在降低的压力下的沸点校正到标准沸点。经计算, 标准沸点约为 440℃。然后, 按照 EPA 方法 24 的规定测试产物样品, 发现其仅含 0.7% 的挥发物。

[0041] 二醇醚-酯的性质如表 1.1 所示。化合物 1-3 不是本发明的化合物。

[0042]

	溶剂类型	化学名称	挥发性, % (EPA 方法24)	沸点 (°C, 在760 mmHg)
1	酯醇	2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯(Texanol®)	99.8	255
2	二醇二酯	三甘醇二-2-乙基己酸酯 (Optifilm® Enhancer 400)	1.1	422
3	二-烷基酯	二(2-乙基己基)己二酸酯	0.8	417
4	二醇醚酯	三甘醇正己基醚苯甲酸酯	0.4	441
5	二醇醚酯	双丙甘醇2-乙基己基醚苯甲酸酯	4.3	420
6	二醇醚酯	二甘醇正己基醚苯甲酸酯	3.5	390
7	二醇醚酯	乙二醇苯基醚苯甲酸酯	2.6 (固体)	370
8	二醇醚酯	二甘醇苯基醚苯甲酸酯	0.7	440
9	二醇醚酯	二缩三丙二醇正戊基醚苯甲酸酯	2.2	425
10	二醇醚酯	双丙甘醇苯基醚苯甲酸酯	1.5	422
11	二醇醚酯	双丙甘醇正丁基醚苯甲酸酯	10.7	375
12	二醇醚酯	二缩三丙二醇正丁基醚苯甲酸酯	4.3	410
13	二醇醚酯	乙二醇正戊基醚苯甲酸酯	45.6	305

[0043]

14	二醇醚酯	乙二醇正丁基醚苯甲酸酯	78.1	290
15	二醇醚酯	三甘醇正戊基醚苯甲酸酯	1.7	425
16	二醇醚酯	双丙甘醇苯基醚乙酰丙酸酯	2.6	414
17	二醇醚酯	乙二醇正己基醚乙酰丙酸酯	37.4	332
18	二醇醚酯	二甘醇正己基醚乙酰丙酸酯	10.6	383
19	二醇醚酯	二甘醇苯基醚乙酰丙酸酯	1.2	420
20	二醇醚酯	二缩三丙二醇甲基醚乙酰丙酸酯	6.9	367
21	二醇醚酯	二缩三丙二醇正丙基醚乙酰丙酸酯	7.2	385
22	二醇醚酯	三甘醇正丁基醚乙酰丙酸酯	3.6	403
23	二醇醚酯	二缩三丙二醇正丁基醚乙酰丙酸酯	3.1	403
24	二醇醚酯	二缩三丙二醇正丁基醚异戊酸酯	27.5	390
25	二醇醚酯	二甘醇苯基醚异戊酸酯	10	382
26	二醇醚酯	三甘醇正己基醚异戊酸酯	8.1	396
27	二醇醚酯	三甘醇正丁基醚异戊酸酯	20.6	360
28	二醇醚酯	三甘醇正己基醚戊酸酯	5.8	398
29	双-二醇醚酯	双-乙二醇苯基醚琥珀酸酯	固体	485
30	双-二醇醚酯	双-二甘醇正丁基醚琥珀酸酯	0.4	452
31	双-二醇醚酯	双-丙二醇苯基醚琥珀酸酯	0.3 (固体)	483
32	双-二醇醚酯	双-乙二醇正己基醚琥珀酸酯	0.8	430
33	双-二醇醚酯	双-二缩三丙二醇甲基醚琥珀酸酯	1.6	464

[0044]

34	双-二醇 醚酯	双-双丙甘醇正丙基醚琥珀酸酯	1.8	450
35	双-二醇 醚酯	双-双丙甘醇正丁基醚琥珀酸酯	1.0	460.0
36	双-二醇 醚酯	双-二甘醇正丁基醚马来酸酯	0.5	476.0
37	双-二醇 醚酯	双-乙二醇正己基醚马来酸酯	0.8	456.0
38	双-二醇 醚酯	双-二缩三丙二醇甲基醚马来酸酯	4.3	449.0
39	双-二醇 醚酯	双-双丙甘醇正丁基醚马来酸酯	0.1	476.0
40	双-二醇 醚酯	双-丙二醇甲基醚马来酸酯	33.1	380.0
41	双-二醇 醚酯	双-二甘醇正己基醚丙二酸酯	1.7	440
42	双-二醇 醚酯	双-丙二醇甲基醚丙二酸酯	72.5	330
43	双-二醇 醚酯	双-二甘醇正丁基醚己二酸酯	0.5	479
44	双-二醇 醚酯	双-乙二醇正己基醚己二酸酯	0.3	450
45	双-二醇 醚酯	双-双丙甘醇甲基醚己二酸酯	0.5	420
46	双-二醇 醚酯	双-二缩三丙二醇甲基醚己二酸酯	0.9	471
47	双-二醇 醚酯	双-双丙甘醇正丁基醚己二酸酯	0.2	485
48	双-二醇 醚酯	双-双丙甘醇正丙基醚己二酸酯	0.5	470
49	双-二醇 醚酯	双-丙二醇正丁基醚己二酸酯	4.6	443
50	双-二醇 醚酯	双-丙二醇甲基醚己二酸酯	18.6	405

[0045] 实施例 2-二甘醇苯基醚苯甲酸酯和其它溶剂作为漆刷清洁剂的评价

[0046] 溶剂除去刷子上漆的能力的评价如下所述。将数毫升的给定测试溶剂放在 5 打兰小瓶中。将 1/4" 刷子浸在 KILZ™(马斯特化学工业 (Masterchem Industries)) 内油基底漆中,然后浸在测试溶剂中。刷子在小瓶中清洁数秒,按照极差 - 差 - 良好 - 优异的标准目测评定。对于不同溶剂观察到以下结果:

	物质	性能
	水	极差
	矿物油精	优异
	双-双丙甘醇正丁基醚己二酸酯	良好
	二甘醇苯基醚苯甲酸酯	良好
[0047]	双-乙二醇正己基醚琥珀酸酯	良好
	双-二甘醇正丁基醚己二酸酯	良好
	工业级二甘醇苯基醚	差，成块
	六甘醇苯基醚	
	(低聚物的分布)	差，成块
	SOLUSOLV™ 2075 (OPTIFILM™ 400)	良好

[0048] 测试结果显示本发明的二醇醚-酯优于水，与商购的低 VOC 溶剂 (SOLUSOLV™ 2075) 一样好。作为比较，非本发明的二甘醇苯基醚（工业级）和六甘醇苯基醚之类的溶剂表现较差。

[0049] 实施例 3-通过紫外可见吸收对二甘醇苯基醚苯甲酸酯和其它溶剂作为漆 清洁溶剂的评价

[0050] 对各种溶剂通过冲洗除去管子上漆的能力进行评价。对条件加以设计，以模拟漆管的冲洗。由 3” 长、内径 0.1” 的塑料吸管制备管状部分。将 KILZ™ 内油基底漆引入各管中，并从各管中排出，留下涂布管内部的薄层。向 10 毫升吸管中装入各 4 毫升各种试验清洁溶剂。各溶剂在重力的作用下通过管子，并未施加辅助除去漆的压力。然后，用丙酮和矿物油精的 50/50 掺混物冲洗各管子，以除去任何残余的漆。对各管收集丙酮 / 油精掺混物。用新鲜的丙酮 / 油精将收集的丙酮 / 油精掺混物从 1 份稀释到 4 份。然后，用 Nicolet Evolution 300 分析稀释的溶液的紫外可见吸收光谱。较低的吸光度表明在用丙酮 / 油精冲洗之前，初始溶剂较好地将漆从管上清除。

[0051] 测试了本发明的三种二醇醚酯。此外，测试了水，矿物油精和碳酸亚丙酯。水作为参考，因为众所周知水对漆的溶解性较差。测试了矿物油精，因为它常用于漆清洁，但是它是 100% VOC。测试碳酸亚丙酯作为比较目的，因为根据联邦公报 (Federal Register) 该溶剂是少数几个获得 VOC 豁免权的溶剂之一，原因在于该溶剂形成光化学烟雾的可能性低。在 150 纳米波长间隔下各溶剂的结果如下表所示。

[0052] 表 3.1 残余溶剂型涂料的测量

[0053]

波长 (纳米)	450	600	750	900	1050
丙酮/油精参比	-0.025	-0.023	-0.032	-0.005	-0.056
水	2.524	2.652	2.379	1.964	1.51
矿物油精	1.1719	1.824	1.558	1.214	0.882
二甘醇苯基醚苯甲酸酯	1.056	1.097	0.909	0.701	0.501
双-二甘醇正丁基醚己二酸酯	2.05	2.166	1.846	1.433	1.037
双-双丙甘醇正丁基醚己二酸酯	1.977	2.103	1.803	1.412	1.025
碳酸亚丙酯	2.899	3.004	2.78	2.386	1.85

[0054] 本发明的双-双丙甘醇正丁基醚己二酸酯和双-二甘醇正丁基醚己二酸酯在冲洗漆的测试中几乎与矿物油精一样有效。本发明的二甘醇苯基醚苯甲酸酯更有效,水和碳酸亚丙酯的效力明显较低。