

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C09D175/04

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98117553.8

[43]公开日 1999年3月24日

[11]公开号 CN 1211601A

[22]申请日 98.7.8 [21]申请号 98117553.8

[30]优先权

[32]97.7.9 [33]US[31]890,501

[71]申请人 巴斯福公司

地址 美国新泽西

[72]发明人 G·G·迈诺夫希克 J·G·帕逊卡

A·R·巴拉克 S·迈塔

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 陈季壮

权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 氨基甲酸酯可固化涂料组合物以及提高附着力的方法

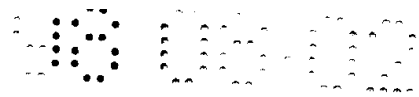
[57]摘要

本发明描述了一种可固化的涂料组合物,该组合物含有氨基甲酸酯官能的材料和可与氨基甲酸酯基团反应的交联剂。该组合物另外含有第三组分,第三组分是包括含磷的酸或酸衍生物和其它酸催化剂的催化剂混合物。用该涂料组合物制得的涂层可被固化,并可涂覆其它涂层,能对随后涂层产生良好的涂层间附着力。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

- 1、一种可固化的涂料组合物，其特征在于：该组合物含有
(A)带有多个氨基甲酸酯基团的聚合物，
(B)含有多个可与组分(A)的氨基甲酸酯基反应的基团的组分，以及
(C)催化剂混合物，其中至少一种催化剂是含磷的酸或含磷的酸衍生物。
- 2、权利要求1的可固化涂料组合物，其特征在于：组分(C)的酸值为100 - 900。
- 3、权利要求1的可固化涂料组合物，其特征在于：组合物进一步含有重均分子量为75 - 2000的氨基甲酸酯官能的材料。
- 4、权利要求1的可固化涂料组合物，其中催化剂混合物(C)含有封端的或未封端的苯基磷酸酯。
- 5、权利要求1的可固化涂料组合物，其特征在于：组合物另外含有带有一个或多个环氧基的组分，并且该组分基本上不含可与组分(A)和(B)反应的基团。
- 6、权利要求5的可固化涂料组合物，其中含环氧化物的组分含有从甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸缩水甘油酯、烯丙基缩水甘油醚、甲基丙烯酸环己基单环氧酯、甲基丙烯酸环戊二烯酯的二聚环氧化物以及环氧化的丁二烯衍生的环氧基。
- 7、权利要求1的可固化涂料组合物，其特征在于：以酸催化剂混合物的总量计，催化剂混合物含有0.5-99.5%（重量）含磷的酸或含磷的酸衍生物。
- 8、权利要求5的可固化涂料组合物，其特征在于：催化剂混合物(C)含有封端或未封端的苯基磷酸酯。
- 9、权利要求1的可固化涂料组合物，其特征在于：酸催化剂混合物含有封端的或未封端的苯基磷酸酯和选自十二烷基苯磺酸、对-甲基苯磺酸、二壬基萘二磺酸，以及路易斯酸的催化剂，其中所述催化剂是封端



的或未封端的。

10、权利要求1的可固化涂料组合物，其特征在于：组分(B)是氨基塑料树脂。

11、权利要求1的可固化涂料组合物，其特征在于：组分(B)是蜜胺甲醛树脂。

12、权利要求1的可固化涂料组合物，其特征在于：组分(A)是氨基甲酸酯官能的丙烯酸树脂。

13、用于涂覆底材以提高附着力的方法，该方法包括：

(a)将底涂层涂料组合物涂覆到底材上以形成底涂层，以及

(b)在底涂层上涂覆清漆涂层组合物以形成清漆涂层，其特征在于：至少一层涂层含有如前述权利要求的任何一个所要求的涂料组合物。

说 明 书

氨基甲酸酯可固化涂料组合物以及提高附着力的方法

本发明涉及用于多层涂层的可固化涂料组合物，该组合物含有氨基甲酸酯材料、与氨基甲酸酯材料反应的交联剂以及催化剂混合物，其中催化剂混合物中的至少一种催化剂是含磷的酸或酸衍生物。

通常将涂料组合物分成热塑性和热固性两种。热塑性涂料组合物利用分散在有机溶剂或水性溶剂中的高分子量聚合物。当涂料组合物涂覆到底材后，溶剂被除去，聚合物固定形成膜。热固性或可固化涂料组合物是利用在适当的固化条件下能互相反应的两种组分。在这些组分上的反应性基团被称为‘官能团’。当含有这些组分的组合物被涂覆后，将被涂底材置于固化环境中，使官能团反应并形成交联基料的固化膜。

官能团的各种结合在可固化涂料组合物领域已经得到使用。一种广泛使用的结合是利用 OH-官能团与氨基塑料树脂上的烷醇基的结合。这些官能团相互反应，在交联涂层中形成醚桥。另一种结合利用的是酸官能团与环氧官能团的结合，它们相互反应在交联涂层中形成酯桥。

通过在交联涂层中形成氨基甲酸乙酯桥而固化的可固化的涂料组合物在本领域也已得到使用。对于涂层的耐久性、耐环境中各种试剂的攻击性、耐冲击性以及诸如应力释放的其它物理性能而言，氨基甲酸乙酯键通常是理想的。氨基甲酸乙酯桥可通过官能团的各种结合而形成，例如 OH 官能团与异氰酸酯官能团的结合、氨基甲酸酯基团与氨基塑料树脂的结合或环碳酸酯基团与氨基的结合。

在许多涂覆应用中，通常必需在已固化涂层表面涂覆其它涂层。这样操作可能是为获得某种视觉或物理性能，或者对于已被损伤的固化涂层区域或存在涂层缺陷的区域的修复可能是必需的。在这种情况下，涂覆在固化涂层表面的涂层对固化涂层具有足够的附着力是重要的。甚至在涂覆其

它涂层之前对固化涂层进行了打磨时,对于在未打磨涂层表面上的喷逸区域的附着力因素仍然是值得关心的。

对于固化的氨基甲酸乙酯涂层,涂层间附着力是尤其值得关心的。因此,本发明涉及这样一种具有良好涂层间附着性能的可固化的涂料组合物。

另外,例如对于挡风玻璃密封胶涂覆到固化涂层上的情况而言,提高和/或改进密封材料对底涂层和/或清漆涂层涂料组合物的附着力是必需的。因此,本发明涉及对密封胶具有良好附着力的固化涂料组合物。

本发明提供一种可固化涂料组合物,组合物含有:

- (A)带有多个氨基甲酸酯基团的聚合物,
- (B)含有多个可与组分(A)的氨基甲酸酯基反应的基团的组分,以及
- (C)酸催化剂混合物,其中至少一种催化剂是含磷的酸或含磷的酸衍生物。

用该涂料组合物制得的涂层可被固化,并可涂覆其它涂料,对随后的涂层和对表面密封胶能产生良好的涂层间附着力。

本发明另外包括提高涂层间附着力的方法,该方法包括将至少一层底涂层和一层清漆涂层涂覆到底材上,其中至少一层涂料组合物含有组分(A)-(C)。

本发明另外包括提高密封胶对固化的涂料组合物的附着力的方法。

本发明包括用描述在 WO94/10211 和 US5,356,669 中的材料作为氨基甲酸酯官能的材料,本文结合引用这两篇文献。

在本发明的实践中,可将氨基甲酸酯官能的聚合物用作氨基甲酸酯官能的材料。可以用各种方法制备用于本发明组合物中的氨基甲酸酯官能的聚合物组分。一种制备该聚合物的方法是制备在单体的酯部分带有氨基甲酸酯官能团的丙烯酸单体。这样的单体是本领域公知的,并描述在例如美国专利 3,479,328、3,674,838、4,126,747、4,279,833 和 4,340,497 中,本文结合引用这几篇文献。一种合成方法包括将羟基酯与脲反应以形成氨基甲酰氧基羧酸酯(即氨基甲酸酯改性的丙烯酸)。另一种合成方法是将 α,β -不饱和酸酯与羟基氨基甲酸酯反应以形成氨基甲酰氧基羧酸酯。另一

种技术包括将伯或仲胺或二胺与诸如碳酸亚乙酯的环碳酸酯反应形成氨基甲酸羟烷基酯。然后将氨基甲酸羟烷基酯上的羟基通过与丙烯酸或甲基丙烯酸反应而酯化，以形成这种单体。制备氨基甲酸酯改性的丙烯酸单体的其它方法在本领域中已经被叙述，并且也可以被使用。如果需要，通过本领域公知的技术，可将丙烯酸单体只与其它烯属不饱和单体聚合。

制备氨基甲酸酯官能的聚合物的另一路线是将诸如丙烯酸系聚合物的已形成的聚合物与其它组分反应，形成悬挂在聚合物主链上的氨基甲酸酯官能团，如美国专利 4,758,632 所述，本文结合引用该篇文献。制备氨基甲酸酯官能的聚合物的一种技术包括在羟基官能的丙烯酸聚合物的存在下热分解脲（以放出氨和 HNCN），形成氨基甲酸酯官能的丙烯酸聚合物。另一种技术包括将氨基甲酸羟烷基酯的羟基与异氰酸酯官能的丙烯酸或异氰酸酯官能的乙烯基单体的异氰酸酯基团反应，形成氨基甲酸酯官能的丙烯酸。异氰酸酯官能的丙烯酸是本领域公知的，并描述在例如美国专利 4,301,257 中，本文结合引用该篇文献。异氰酸酯官能的乙烯基单体是本领域公知的，并包括不饱和的间-四甲基二甲苯异氰酸酯（由 American Cyanamid 以 TMI[®] 的商品名出售）。另一种技术是将环碳酸酯官能的丙烯酸上的环碳酸酯基与氨反应，以便形成氨基甲酸酯官能的丙烯酸。环碳酸酯官能的丙烯酸聚合物是本领域公知的，并描述在例如美国专利 2,979,514 中，本文结合引用这篇文献。优选途径是将羟基官能的聚合物与氨基甲酸烷基酯或氨基甲酸羟烷基酯进行氨基甲酸酯交换或酯交换反应。一种制备该聚合物的更困难但更可行的方法是将丙烯酸酯聚合物与氨基甲酸羟烷基酯进行酯交换。

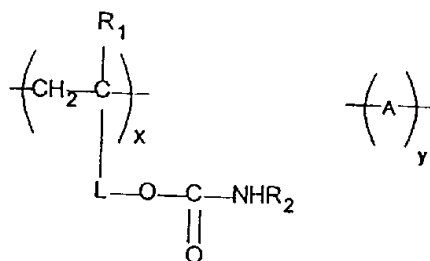
也可以使用其它聚合物。例如根据美国专利申请 No.08/098,169 描述的方法制备氨基甲酸酯官能的聚氨酯，本文结合引用这篇文献。根据 JP51/4124 描述的方法制备氨基甲酸酯官能的聚酯，本文结合引用这篇文献。

氨基甲酸酯官能的聚合物的分子量可为 2000-20,000，优选 4000-6000。本文使用的分子量指重均分子量，可通过 GPC 法用聚苯乙烯作为标准进行确定。以每当量氨基甲酸酯官能团的分子量计，聚合物中氨基甲



酸酯的含量通常将是 200-1500，优选 300-500。

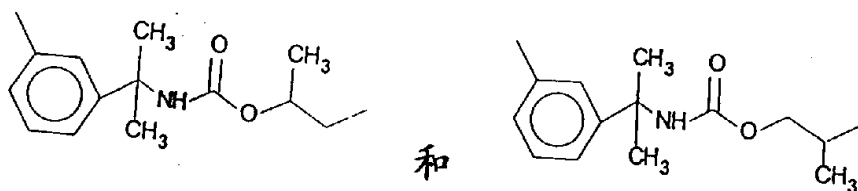
一类氨基甲酸酯官能的聚合物组分可用根据如下通式的无规重复单元表示：



在上述通式中， R_1 指 H 或 CH_3 ， R_2 指 H、烷基，优选 1-6 个碳原子的烷基，或环烷基，优选 6 个环碳原子以下的环烷基。应该认识到，术语烷基和环烷基包括取代的烷基和环烷基，例如卤素取代的烷基或环烷基。然而，必须避免对固化材料的性能有不利影响的取代基。例如，醚键被认为对水解敏感，应当避免在交联基料中存在醚键。值 x 和 y 指重量百分比， x 为 10-90%，优选 40-60%； y 为 90-10%，优选 60-40%。

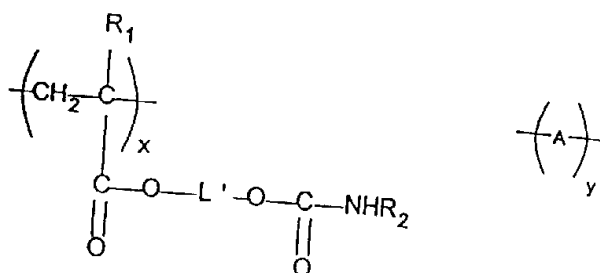
在上述通式中， A 指从一种或多种烯属不饱和单体衍生的重复单元。用于与丙烯酸单体共聚的这些单体是本领域公知的。它们包括丙烯酸或甲基丙烯酸的烷基酯，例如丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸异癸酯、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯等；以及乙烯基单体，如不饱和的间-四甲基二甲苯异氰酸酯（由 American Cyanamid 以 TMI[®] 的商品名出售）、苯乙烯、乙烯基甲苯等。

L 指二价连接基团，优选 1-8 个碳原子的脂族、环脂族或 6-10 个碳原子的芳族连接基。L 的实例包括



$-(\text{CH}_2)-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 等。在一个优选实施方案中， $-\text{L}-$ 指 $-\text{COO}-\text{L}'-$ ，

其中 L' 是二价连接基团。因此，在本发明的优选实施方案中，氨基甲酸酯官能的聚合物组分用根据以下通式的无规重复单元表示：



在该通式中，R₁、R₂、A、x 和 y 是如上所定义的。L' 可以是二价脂族连接基团，优选 1-8 个碳原子的二价脂族连接基团，如-(CH₂)₁-、-(CH₂)₂-、-(CH₂)₄-等，或二价芳族连接基团，优选不到 8 个碳原子的二价芳族连接基团，如环己基等。然而，根据用于制备聚合物的技术的不同，可以使用其它二价连接基团。例如，如果将氨基甲酸羟烷基酯加成到异氰酸酯官能的丙烯酸聚合物中，作为异氰酸酯基的残基，连接基团 L' 将包括-NHCOO-氨基甲酸乙酯键。

在本发明的实践中也可以使用低分子量的氨基甲酸酯官能的材料如低聚或非聚合的材料。这些化合物可通过各种方法制备。

一种制备这些氨基甲酸酯官能的材料的方法是将醇（本文将‘醇’定义为带有一个或多个 OH 基的化合物）与脲反应以形成带氨基甲酸酯基的化合物。该反应通过加热醇与脲的混合物而完成。另一种技术是将多元醇与单异氰酸酯（如异氰酸甲酯）反应以形成带有多个仲氨基甲酸酯基的化合物，或将醇与氰酸反应以形成带有伯氨基甲酸酯基（即未取代的氨基甲酸酯）的化合物。该反应也可在加热条件下进行，优选在本领域所公知的催化剂的存在下进行。氨基甲酸酯的制备也可以是将醇与碳酰氯、然后与氨反应，以形成带有伯氨基甲酸酯基的化合物；或将多元醇与碳酰氯、然后与伯胺反应，以形成带有仲氨基甲酸酯基的化合物。另一种途径是将异氰酸酯（如 HDI、IPDI）与诸如氨基甲酸羟丙基酯的化合物反应，以形成氨基甲酸酯封端的异氰酸酯衍生物。最后，氨基甲酸酯可通过氨基甲酸

酯交换的途径进行制备，其中醇或氨基甲酸羟烷基酯与氨基甲酸烷基酯（如氨基甲酸甲酯、氨基甲酸乙酯、氨基甲酸丁酯）反应以形成含伯氨基甲酸酯基的化合物。该反应可在加热条件下进行，优选在诸如有机金属催化剂（如二月桂酸二丁基锡）的催化剂的存在下进行。其它制备氨基甲酸酯的技术也是本领域公知的，并描述在例如 P. Adams & F. Baron 的“氨基甲酸的酯”，化学通讯，v.65，1965 中。

可使用各种醇制备对本发明实践有用的氨基甲酸酯化合物。它们通常带有 1-160 个碳原子，优选 1-60 个碳原子，并且可以是单官能或多官能（优选 2-3 个官能度）的脂族、芳族或环脂族的醇。它们可以仅含 OH 基，或它们可以含有 OH 基加诸如 O、S、Si、N、P 的杂原子和其它基团如酯基、醚基、氨基或不饱和键。有用的醇的实例包括 1,6-己二醇、1,2-己二醇、2-乙基-1,3-己二醇、乙基-丙基-1,5-戊二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇、1,3-二羟基丙酮二聚体、2-丁烯-1,4-二醇、羟泛酸、酒石酸二甲酯、五乙二醇、二甲基甲硅烷基二丙醇以及 2,2'-硫代二乙醇。

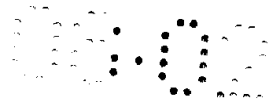
另一种途径是将异氰酸酯（优选二异氰酸酯，如 HDI、IPDI）与诸如氨基甲酸羟丙基酯的化合物反应以形成氨基甲酸酯封端的多异氰酸酯衍生物，如美国专利申请系列号 08/098,176 所描述的方法。多异氰酸酯可以是包括环脂族多异氰酸酯的脂族多异氰酸酯或芳族多异氰酸酯。有用的脂族多异氰酸酯包括脂族二异氰酸酯，如二异氰酸亚乙基酯、1,2-二异氰酸根合丙烷、1,3-二异氰酸根合丙烷、1,6-二异氰酸根合己烷、二异氰酸 1,4-亚丁基酯、赖氨酸二异氰酸酯、1,4-亚甲基双-(环己基异氰酸酯)和异佛尔酮二异氰酸酯。有用的芳族二异氰酸酯和脂族二异氰酸酯包括甲苯二异氰酸酯、间-二甲苯二异氰酸酯和对-二甲苯二异氰酸酯的各种异构体，还可以使用 4-氯-1,3-亚苯基二异氰酸酯、1,5-四氢化萘二异氰酸酯、4,4'-二苈基二异氰酸酯以及 1,2,4-苯三异氰酸酯。另外，可以使用 $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -四甲基二甲苯二异氰酸酯的各种异构体。异氰酸酯的缩二脲如来自 Mobay 的 DESMODUR[®] N-100 也是有用的。

在本发明的一个实施方案中，多异氰酸酯与含有可与异氰酸酯反应的

基团和氨基甲酸酯基的化合物反应，所述化合物例如氨基甲酸羟烷基酯，如氨基甲酸羟丙基酯或氨基甲酸羟乙基酯。另一方面，多异氰酸酯可与这样的取代基发生加成反应，即当该取代基与多异氰酸酯化合物的反应完成后能够形成氨基甲酸酯基。例如，多异氰酸酯可与带有活泼氢（如羟基）和环碳酸酯基（如缩水甘油与 CO_2 的反应产物）的化合物反应，并且环碳酸酯基然后与氨反应形成氨基甲酸酯官能团。另一方面，多异氰酸酯可与活泼氢（如羟基）和环氧基，然后再与 CO_2 反应，将环氧基转化为环碳酸酯，环碳酸酯基然后再与氨反应形成氨基甲酸酯官能团。

另一种合成方法是首先将多异氰酸酯上的异氰酸酯基与带有可与异氰酸酯反应、并且是非 NCO-官能团的化合物反应。该加成产物然后与这样的化合物反应，该化合物含有至少一个氨基甲酸酯基或可转化为氨基甲酸酯的基团，并且含有至少一个可与非 NCO-官能团反应的基团。非 NCO-官能团的实例包括羧基、环氧基、羟基、氨基。例如，OH 官能的加成产物（可以通过将多异氰酸酯与氨基醇反应形成）可与氨基甲酸酯基或氨基甲酸烷基酯 COO 部分上的氧反应，或与羟甲基丙烯酰胺（ $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ）的羟甲基反应。对于与氨基甲酸烷基酯上的 COO 基反应的情况，聚氨酯上的羟基与 COO 基进行酯交换反应，产生悬挂在聚氨酯上的氨基甲酸酯基。对于与羟甲基丙烯酰胺反应的情况，不饱和双键与过氧化物反应形成环氧基。环氧基然后与 CO_2 反应形成可与氨反应转化成氨基甲酸酯基的环碳酸酯基。另一方面，酸官能的多异氰酸酯（通过将多异氰酸酯与羟基官能的羧酸反应形成的）可与乙酸酐反应产生可与氨基甲酸羟烷基酯反应的酸酐官能的三异氰酸酯。

上述多异氰酸酯与这样的化合物进行加成反应，该化合物含有氨基甲酸酯基或可转化成氨基甲酸酯的基团，并含有可与多异氰酸酯上的 NCO 或非 NCO-官能团反应的基团。可加成到二异氰酸酯或异氰脲酸酯 NCO 基团上的含氨基甲酸酯的化合物优选是含活泼氢的氨基甲酸酯，如氨基甲酸羟烷基酯（例如氨基甲酸羟丙基酯或氨基甲酸羟乙基酯）。含可转化成氨基甲酸酯的基团和可与 NCO 反应的基团的化合物包括通过与氨反应可转化成氨基甲酸酯的含活泼氢的环碳酸酯化合物（例如缩水甘油与 CO_2



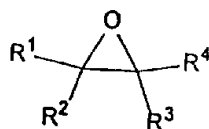
的反应产物)；通过与 CO_2 、然后与氨反应可转化成氨基甲酸酯的单缩水甘油醚 (例如 Cardura E[®])；通过与 CO_2 、然后与氨反应可转化成氨基甲酸酯的单缩水甘油酯 (例如羧酸与表氯醇的反应产物)；烯丙醇，其中的醇基可与 NCO 反应，双键可与过氧化物反应转化成氨基甲酸酯；以及乙烯基酯，其中的酯基可与 NCO 反应，乙烯基可与过氧化物、然后与 CO_2 、再然后与氨反应转化成氨基甲酸酯。

非聚合的或低聚的氨基甲酸酯官能的化合物通常的分子量为 75-2000，优选 75-1500。正如本文所使用的，分子量指重均分子量。分子量可通过 GPC 法确定。

在本发明的涂料组合物中也可以使用聚合的与非聚合的或低聚的氨基甲酸酯官能的化合物的混合物。

许多材料可被用作交联剂，与氨基甲酸酯反应形成如上所示的氨基甲酸酯键。这些材料包括蜜胺甲醛树脂 (包括单体的或聚合的蜜胺树脂以及部分或全部烷基化的蜜胺树脂)、脲树脂 (例如：诸如脲甲醛树脂的羟甲基脲、诸如丁基化的脲甲醛树脂的烷氧基脲)、聚酐 (例如聚丁二酸酐)、酚/甲醛加成产物以及聚硅氧烷 (例如三甲氧基硅烷)。尤其优选的是诸如蜜胺甲醛树脂或脲甲醛树脂的氨基塑料树脂。甚至更优选的是在固化温度低于 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 的固化过程中其中一个或多个氨基氮被氨基甲酸酯基取代的氨基塑料树脂，如美国专利 5,300,328 所述。

在优选实施方案中，本发明的组合物还含有带有一个或多个环氧基的组分。环氧化物是本领域公知的。环氧化物可具有如下通式：



其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自相互独立地是 H (但须 R^1 - R^4 的至少一个不是 H)、有机基团 (可聚合或不可聚合的，并可以含有不饱和键和/或杂原子)，或 R^1 或 R^2 的一个与 R^3 或 R^4 的一个一起形成环，该环可含有不饱和键和/或杂原子。



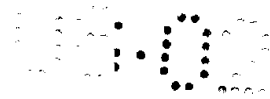
实质上，尽管在本发明的实践中可以使用任何环氧化物，但优选地，环氧化物基本上不带可与两个组分中的任何一个反应的基团，所述两个组分可相互反应以形成氨基甲酸乙酯键。‘基本上不带’这样的基团的意思指在可相互反应形成氨基甲酸乙酯的两个组分中任何一个与环氧化物上任何反应成分之间的反应程度是如此足够地小，以致于可以避免任何不需要的对涂料的涂层间附着性能的不利影响。

有用的环氧化物可通过将诸如丁醇、三羟甲基丙烷的醇与表卤代醇（例如表氯醇）反应、或在过氧化物存在下与烯丙基反应制得。也可以使用低聚的或聚合的聚环氧化物如含有甲基丙烯酸缩水甘油酯的丙烯酸聚合物或低聚物，或环氧端基的聚缩水甘油醚如双酚 A 的二缩水甘油醚（DGEBA）。环氧化的聚氨酯树脂或聚酯树脂可通过将本领域公知的含 OH 基的聚氨酯或聚酯与表卤醇反应制得。也可以通过将异氰酸酯端基的组分如单体的多异氰酸酯或聚合物或低聚物与缩水甘油反应制得。还可以使用其它公知的聚环氧化物如环氧线型酚醛清漆。

在一个优选的实施方案中，环氧化物是含丙烯酸的聚合物或低聚物，优选从甲基丙烯酸缩水甘油酯单体、丙烯酸缩水甘油酯、烯丙基缩水甘油醚、甲基丙烯酸环己基单环氧酯、甲基丙烯酸环戊二烯酯的二聚环氧化物或环氧化的丁二烯衍生其环氧基，更优选从甲基丙烯酸缩水甘油酯衍生其环氧基。在另一个优选的实施方案中，含环氧基的组分和相互反应形成氨基甲酸乙酯键的组分之一均为丙烯酸聚合物或低聚物。优选地，存在于涂料组合物中的环氧化物的量优选为 0.0001-0.05 环氧当量/100g 树脂。

在本发明一个优选的实施方案中，可固化形成氨基甲酸乙酯键的一个组分是丙烯酸树脂，包括一个或多个环氧基的组分是环氧丙烯酸树脂。这样的环氧丙烯酸树脂优选包括一种或多种组分如甲基丙烯酸月桂基酯、丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯或丙烯酸丁酯。用本领域公知的技术，通过改变单体组成调节环氧丙烯酸树脂的环氧当量、分子量和玻璃化转变温度，以确定特定的涂料组合物的最佳性能。

在用于本发明实践的涂料组合物中，非必要地可使用溶剂。尽管本发明所使用的组合物能够以例如基本上是固体粉末或分散体的形式被使



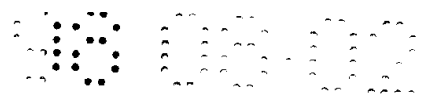
用,但通常理想的是组合物基本上为液体状态(即通过使用溶剂而得到)。所述溶剂应当作为组合物中全部组分的溶剂。通常,根据各种组分的溶解特性的不同,溶剂可以是任何有机溶剂和/或水。在一个优选的实施方案中,溶剂是极性有机溶剂。更优选地,溶剂是极性脂族溶剂或极性芳族溶剂。更优选地,溶剂是酮、酯、乙酸酯、质子惰性的酰胺、质子惰性的亚砷或质子惰性的胺。有用溶剂的实例包括甲乙酮、甲基异丁基酮、乙酸间-戊酯、乙酸乙二醇丁醚酯、乙酸丙二醇单甲基醚酯、二甲苯、N-甲基吡咯烷酮或芳族烃的掺合物。在另一个优选实施方案中,溶剂是水或水与少量共溶剂的混合物。

用于本发明实践的涂料组合物包括催化剂混合物以增强固化反应,提高清漆涂层与底涂层之间的涂层间的附着力,并提高密封胶对固化后的涂料组合物的附着力。在本发明的优选实施方案中,催化剂混合物包括酸值为200-900、存在的量是催化剂混合物总量的0.5-95.5%的含磷的酸或含磷的酸衍生物。磷酸酯催化剂可以是封端的或未封端的。该催化剂的实例包括焦磷酸酯、磷酸的酯,磷酸的酯包括但不限于苯基酸磷酸酯和带有1-8个碳原子长度的烷基链的烷基酸磷酸酯。催化剂混合物还包括其它催化剂,例如磺酸,包括但不限于十二烷基苯磺酸、对-甲基苯磺酸、二壬基萘二磺酸,以及路易斯酸。

在优选的实施方案中,催化剂混合物包括封端的或未封端的苯基酸磷酸酯和封端的或未封端的十二烷基苯磺酸。以涂料组合物的总重量计,存在的催化剂混合物的总量为0.25-5.0%,以涂料组合物的总重量计,其中优选的范围是1.0-3.0%。

在本发明优选实施方案中,存在于涂料组合物中的溶剂的量为约0.01%(重量)-99%(重量),优选10%(重量)-60%(重量),更优选30%(重量)-50%(重量)。

其它有用的添加剂如表面活性剂、填料、稳定剂、润湿剂、分散剂、粘结促进剂、UV吸收剂、HALS等也可掺入到涂料组合物中。尽管这些添加剂是现有技术公知的,但必须控制使用的量,以避免对涂料组合物产生不利影响。



本发明的涂料组合物可以是透明的或着色的涂漆。当它是着色涂漆时，颜料可以是任何有机或无机化合物或有色材料、填料、金属或其它无机片状材料如云母片或铝片，以及本领域通常称为颜料的其它材料。以涂料组合物中各成分的总固体重量计，用于涂料组合物中颜料的量通常是1%-100%（即P:B的比值为0.1-1）。

无论催化剂混合物被用于底涂层还是清漆层，本发明的涂料组合物均能使涂层间附着力提高。可在该两层中均使用催化剂混合物，但由于会增加成本，因此是不实际的。

在一个优选的实施方案中，含有本发明催化剂混合物的涂料组合物被用作复合彩色加透明涂层的清漆涂层。其中有用的着色底涂层包括本领域公知的许多类型中的任何一种，并且不需要在本文进行详细解释。本领域公知的可用于底涂层涂料组合物中的聚合物包括丙烯酸类、乙烯基类、聚氨酯类、聚碳酸酯类、聚酯类、醇酸类和聚硅氧烷类聚合物。优选的聚合物包括丙烯酸类和聚氨酯类聚合物。在本发明一个优选的实施方案中，底涂层组合物也可以利用氨基甲酸酯官能的丙烯酸聚合物。底涂层聚合物可以是热塑性的，但优选是可交联的，并含有一种或多种类型的可交联官能团。这样的基团包括如羟基、异氰酸酯基、胺基、环氧基、丙烯酸酯基、乙烯基、硅烷基以及乙酰乙酸酯基。这些基团可以以这样一种方式被掩蔽或封端，以致于它们在所需要的固化条件（通常是高温条件）下对于交联反应而言是未封端的和有效的。有用的可交联官能团包括羟基、环氧基、酸、酸酐、硅烷和乙酰乙酸酯基。优选的可交联官能团包括羟基官能团和氨基官能团。

底涂层聚合物可以是可自交联的，或需要单独的可与聚合物的官能团反应的交联剂。当聚合物含有羟基官能团时，例如交联剂可以是氨基塑料树脂、异氰酸酯和封端的异氰酸酯（包括异氰脲酸酯）以及酸或酸酐官能的交联剂。

本文描述的涂料组合物优选地进行熟化以便固化涂层。

本发明另外包括一种用于提高多层涂料组合物涂层间附着力的方法。该方法包括将一层底涂层组合物涂覆到底材上，接着涂覆一层清漆涂



层涂料组合物，其中至少一种涂料组合物含有：

- (A)带有多个氨基甲酸酯基团的聚合物，
- (B)含有多个可与组分(A)的氨基甲酸酯基反应的基团的组分，以及
- (C)催化剂混合物，其中至少一种催化剂是含磷的酸或含磷的酸衍生物。

待涂覆的底材可以是涂覆有底漆或未涂覆底漆的。如果未涂覆底漆，底材可以不进行处理或例如通过磷酸盐处理进行处理。涂覆的底涂层的厚度为 0.3-1.5 密耳，其中优选范围是 0.5-1.2 密耳。通常涂覆的清漆涂层的厚度最多达 2.5 密耳。清漆涂层的厚度在 0 - 2.4 密耳的范围内，其中 0 指清漆涂层的喷逸。优选地，涂覆的清漆涂层的厚度大于 1.2 密耳，更优选地为 1.4-2.0 密耳。在这样的膜厚范围内，当至少一层涂层含有包括含磷的酸或酸衍生物的催化剂混合物时，发现涂层间的附着力得到提高。

通过本领域公知的许多技术中的任何一种，可将涂料组合物涂覆在制品上。这些技术包括如喷涂、浸涂、辊涂、幕涂等。对于汽车车身板，优选的是喷涂。

尽管可以使用各种固化方法，但优选的是热固化。热固化通常通过将涂覆制品暴露在主要由辐射热源产生的高温中进行。固化温度将根据用于交联剂中的特定封端基的不同而变化，然而通常的固化温度范围为 82 °C 到 177 °C。固化时间将根据所使用的特定组分以及物理参数如涂层厚度的不同而变化，然而通常的固化时间范围为 15 至 60 分钟。

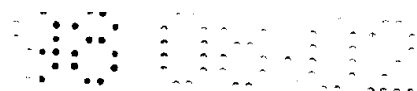
在含有含磷的酸或酸衍生物的催化剂混合物的清漆涂料组合物中还发现了其它优点，因为催化剂混合物的添加使清漆涂层的发黄减少。

在以下非限定性的实施例中，本发明得到进一步描述。

实施例

底涂涂料的制备

制备具有以下配方的银色底涂层组合物。以涂料组合物的总重量计，用量用重量百分比表示。



成分	对比例	本发明	本发明
		-A-	-B-
烷氧基化的蜜胺树脂 A	13.28	13.34	13.29
烷氧基化的蜜胺树脂 B	5.82	5.85	5.83
乙酸丁酸纤维素溶液	4.42	4.45	4.43
烷氧基化的蜜胺树脂 C	2.46	2.48	2.47
88%的工业乙醇	3.65	3.68	3.66
微凝胶树脂的非水性分散体	15.11	15.18	15.12
n-甲基吡咯烷酮	2.01	2.02	2.01
UV 吸收剂溶液	2.40	2.41	2.40
Tinuvin [®] 1130	0.72	0.72	0.72
Lindron [®] 22 丙烯酸聚合物	0.08	0.09	0.09
氧代乙酸己酯 Exxate [®] 600	6.71	6.74	6.71
硅酸镁分散体	4.56	4.58	4.56
流变剂分散体	5.81	5.84	5.81
白色颜料分散体,类型 I	0.93	0.94	0.94
柔性丙烯酸树脂	18.91	18.99	18.93
Nacure [®] 5225 封端的 DDBSA 催化剂	1.69	1.14	1.35
Nacure [®] 4575 封端的 PAP 催化剂	0.00	0.00	0.30
Nacure [®] XP-333 未封端的 PAP 催化剂	0.00	0.15	0.00
铝浆-类型 I	7.13	7.17	7.14
铝浆-类型 I	4.16	4.18	4.17
白色颜料分散体	0.04	0.05	0.05
<u>清漆涂料的制备</u>			

制备具有以下配方的清漆涂料组合物。以涂料组合物的总重量计,用量用重量百分比表示。



成分	对比例	本发明	本发明
		-A-	-B-
Exxate [®] 600	1.55	2.96	1.56
UV 溶液	8.75	8.45	8.75
氨基甲酸酯官能的丙烯酸树脂	52.72	50.95	52.73
Resimene 747 [®] 蜜胺树脂	7.90	7.63	7.91
活泼的中间体	12.88	12.45	12.89
Lindron 22 [®] 丙烯酸聚合物	0.11	0.10	0.11
GMA 丙烯酸树脂	1.04	1.00	1.04
Tinuvin 123 [®]	0.83	0.80	0.84
n-甲基吡咯烷酮	0.54	0.52	0.52
BYK 405 [®]	0.11	0.10	0.11
Tinuvin 400 [®]	0.55	0.53	0.56
辛酸	0.30	0.29	0.30
Nacure XC-6206 [®] 酸催化剂	2.22	2.15	0.0
Nacure 4575 [®] , 封端的 PAP 催化剂	0.00	0.43	0.0
X-333, 未封端的 PAP 催化剂	0.0	0.0	1.27
流变剂分散体, 类型 I	4.22	4.08	4.23
流变剂分散体, 类型 II	5.63	5.44	5.64
甲基-2-己酮	0.55	2.00	0.56

后处理

将银色底涂层组合物以约 1.0 密耳的厚度涂覆到涂有底漆的钢板上, 作为底涂层/清漆涂层的复合涂层的底涂层。随后以 0-2.0 密耳的不同厚度涂覆清漆涂层。将钢板在 124 °C 的金属温度下湿碰湿地部分固化 15 分钟。第二底涂层涂覆 1.0 密耳厚, 第二清漆涂层涂覆 2.0 密耳厚, 并在 124 °C 烘烤 15 分钟, 接着在 132.0 °C 湿碰湿地固化 15 分钟。

然后按照 ASTM 3359 描述的方法对钢板进行附着力试验, 该方法包括将部分涂层划成十字格图案, 并粘贴和揭去压敏粘接胶带。钢板用合格



/不合格来评估，其中合格表示 10%或更少的第二底涂层/清漆涂层在试验中被揭去，不合格表示大于 10%的第二底涂层/清漆涂层在试验中被揭去。

涂层间附着力 (ICA) III 试验

将板后处理，并根据后处理部分描述的方法进行试验，所不同的是第一底涂层/清漆涂层在 149 ℃ 固化 25 分钟，第二底涂层/清漆涂层在 129 ℃ 固化 10 分钟。

涂层间附着力 (ICA) IV 试验

将板后处理，并根据后处理部分描述的方法进行试验，所不同的是第一底涂层/清漆涂层在 149 ℃ 固化 50 分钟，第二底涂层/清漆涂层在 129 ℃ 固化 10 分钟。

结果描述在以下表 I 中

表 I

制备	后处理	ICA III	ICA IV
对比的底涂层和清漆涂层	不合格	1.1 密耳和以下的清漆涂层不合格	0.9 密耳和以下的清漆涂层不合格
底涂层 a/对比的清漆涂层	合格	0.2 密耳的清漆涂层合格	大于 0.4 密耳的清漆涂层合格
底涂层 b/对比的清漆涂层	合格	合格	n/a
对照的底涂层/清漆涂层 A	合格	0.4 密耳的清漆涂层合格	大于 0.4 密耳的清漆涂层合格
对比的底涂层/清漆涂层 B	合格	n/a	n/a

通过参考本发明的优选实施例，本发明已经得到详细描述。然而，应当明白，在本发明的精神和范围内能够进行各种变化和改进。