(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102428150 B
(45)授权公告日 2014.12.10

(21)申请号 201080021727.8
(22)申请日 2010.05.07
(30)优先权数据
12/469,261 2009.05.20 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2011.11.18
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2010/034041 2010.05.07
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2010/135093 EN 2010.11.25
(73)专利权人 巴斯夫涂料有限公司
地址 德国明斯特
(72)发明人 N·凯奥佐 W·H·奥尔伯姆 D·C·克兰菲尔
(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 11038
代理人 邓毅
(51)Int.Cl.
C08G 18/00(2006.01)
C09D 175/04(2006.01)
C08G 18/79(2006.01)
C08G 18/28(2006.01)
C08G 18/36(2006.01)
C08G 18/32(2006.01)
C08G 18/22(2006.01)
(56)对比文件
CN 1344286 A,2002.04.10, 权利要求 1-20.
US 2003/0050424 A1,2003.03.13, 说明书第[0013]-[0019]段,实施例 1,2,5.
US 2005/0090636 A1,2005.04.28, 说明书第[0019]-[0059]段.
US 2007/0032594 A1,2007.02.08, 说明书第[0011]-[0029]和[0071]段.
US 2003/0125501 A1,2003.07.03, 说明书第[0013]-[0031]段.
审查员 公琳洁

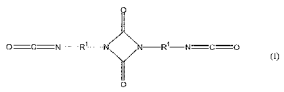
权利要求书5页 说明书14页

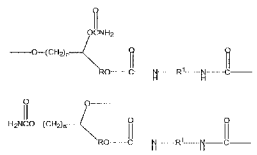
(54)发明名称

低聚物、它们的制备方法、含有它们的涂料组合物和固化的涂层

(57)摘要

一种可通过用具有活性氢且具有氨基甲酸酯基或环状碳酸酯基的化合物封端结构(I)的脲二酮化合物而制得的低聚物,其中所述反应在使化合物(I)的异氰酸酯基而非脲二酮基反应的条件下进行以形成化合物(III),然后使所述化合物(III)与选自多元醇、具有至少两个选自伯胺基和仲胺基的胺基的多元胺、以及具有至少一个为伯胺基或仲胺基的胺基的氨基醇的反应物反应以形成作为低聚物的产物;其中R^1各自独立地选自具有1-12个碳原子的亚烷基、具有5-12个碳原子的亚芳基、以及具有6-15个碳原子的芳基亚烷基和烷基亚芳基,其中亚烷基、芳基亚烷基的亚烷基部分、和烷基亚芳基的烷基部分可为直链、支化或环状的。可使任意环状碳酸酯基转化成氨基甲酸酯基。还公开了一种低聚物,其包含其中n为1-4的整数且R^1如前所定义的结构的重复单体单元。还公开了一种可固化涂料组合物,其包含至少一种所公开的低聚物和至少一种氨基树脂交联剂;一种用所述涂料组合物涂覆基材的方法,一种由所述涂料组合物获得的固化涂层以及一种具有所述固化涂层的涂覆基材。

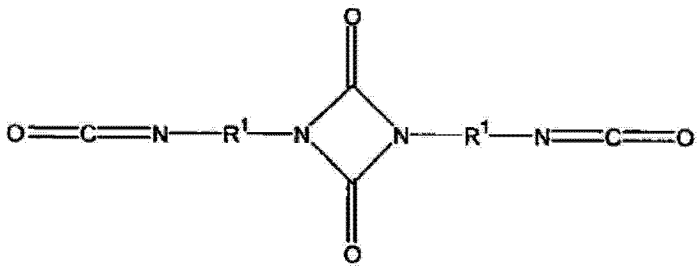

(I)



CN 102428150 B

1. 一种制备低聚物的方法，包括：

(a) 使 1 摩尔脲二酮化合物 (I)：



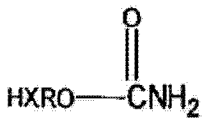
(I)

其中 R^1 各自独立地选自具有 1-12 个碳原子的亚烷基、具有 5-12 个碳原子的亚芳基、以及具有 6-15 个碳原子的芳基亚烷基和烷基亚芳基，其中亚烷基、芳基亚烷基的亚烷基部分、和烷基亚芳基的烷基部分可为直链、支化或环状的；

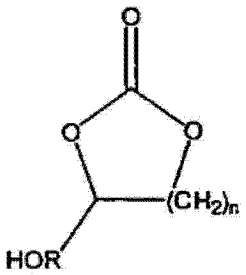
与 2 摩尔选自具有一个含能与异氰酸酯反应的活性氢的基团且进一步具有伯氨基甲酸酯基或环状碳酸酯基的化合物的化合物 (II) 反应，以形成化合物 (III)，和

(b) 使化合物 (III) 与选自多元醇、具有至少两个选自伯胺基和仲胺基的胺基的多元胺、和具有至少一个为伯胺基或仲胺基的胺基的氨基醇的具有至少两个含活性氢的基团的反应物反应，以形成所述低聚物，

其中所述化合物 (II) 具有结构 (IIa) 或结构 (IIb)：



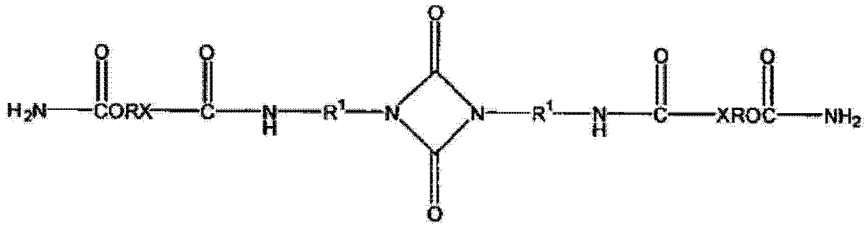
(IIa)



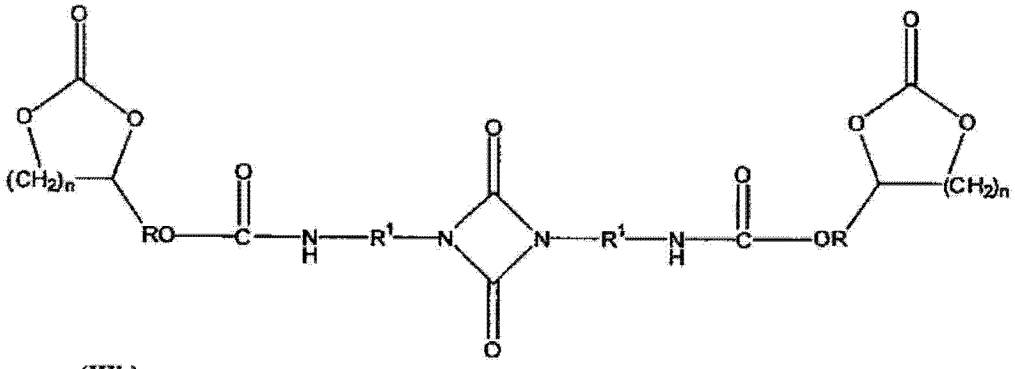
(IIb)

其中 X 为 O 或 NR^2，其中 R^2 为 H 或具有 1-6 个碳原子的烷基；n 为 1-4；且 R 为具有至多 12 个碳原子且任选包含一个或多个杂原子的烷基、芳基、烷芳基或芳烷基，

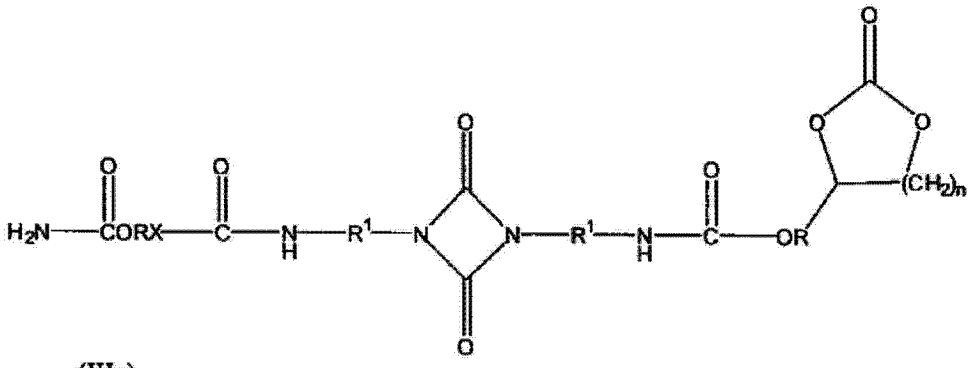
其中化合物 (III) 包含选自结构 (IIIa)、(IIIb) 和 (IIIc) 的结构：



(IIIa)



(IIIb)



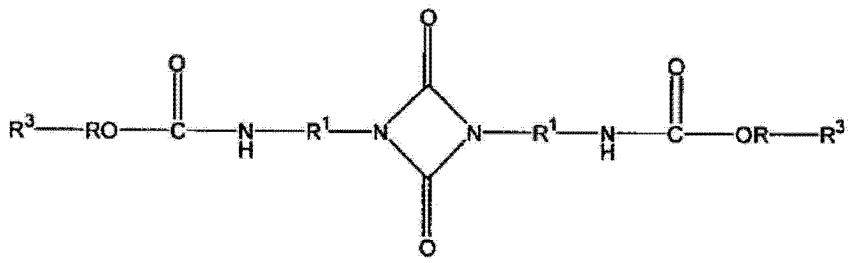
(IIIc)

其中 X 为 O 或 NR^2，其中 R^2 为 H 或具有 1-6 个碳原子的烷基；n 为 1-4；且 R 为具有至多 12 个碳原子且任选包含一个或多个杂原子的烷基、芳基、烷芳基或芳烷基。

2. 如权利要求 1 的方法，其中 n 为 1 或 2。

3. 如权利要求 1 的方法，其中 R 包含一个或多个杂原子，所述杂原子位于选自醚基、酯基、酰胺基、叔胺基、脲基和氨基甲酸酯基的基团中。

4. 如权利要求 1 的方法，其中化合物 (III) 包含结构 (IIIb) 且进一步与氨、伯胺或氨和伯胺的组合反应以获得包含结构 (IIId) 的化合物：



(IIId)

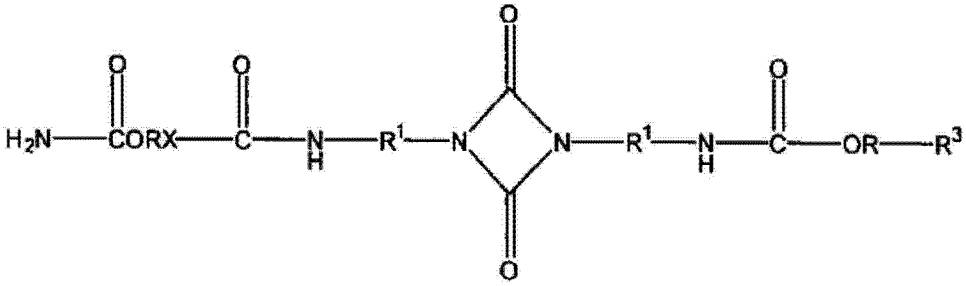
其中 X、R、和 R^1 如前所定义，且 R^3 各自独立地具有如下结构：



或

。

5. 如权利要求 1 的方法，其中化合物 (III) 包含结构 (IIIc) 且进一步与氨、伯胺或氨和伯胺的组合反应以获得包含结构 (IIIe) 的化合物：



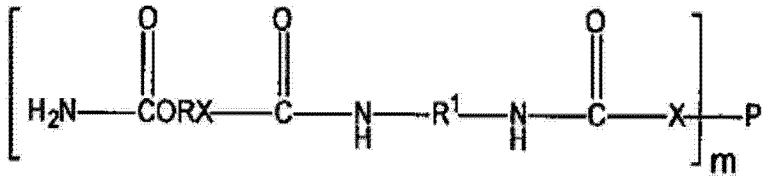
其中 X、R、和 R^1 如前所定义且 R^3 各自独立地具有如下结构：



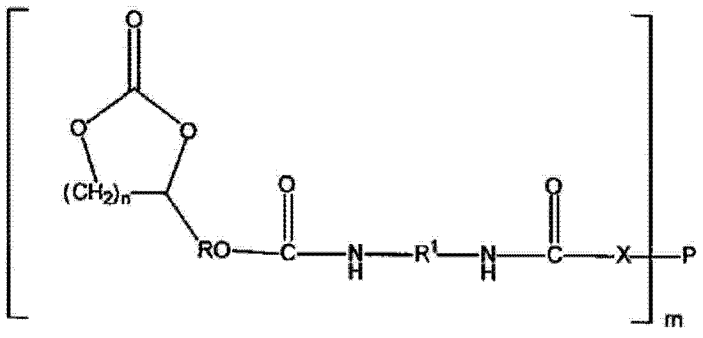
或

。

6. 如权利要求 1 的方法，其中所述低聚物具有选自如下组的结构：

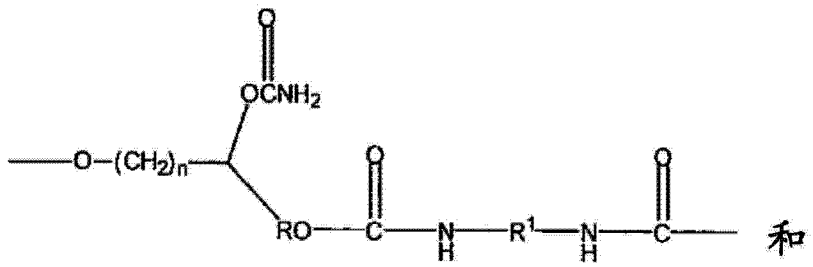


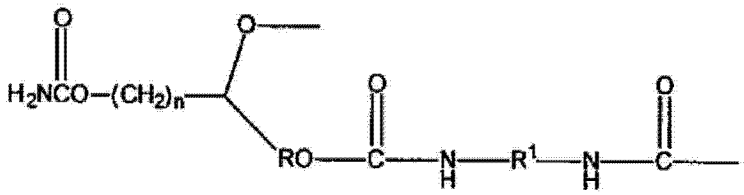
(IVa)



(IVb)

包含结构 (IVc) 重复单体单元的低聚物：





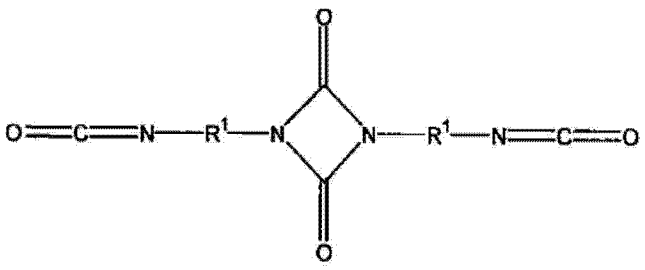
(IVc)

及其组合，其中 R^1 各自独立地选自具有 1-12 个碳原子的亚烷基、具有 5-12 个碳原子的亚芳基、以及具有 6-15 个碳原子的芳基亚烷基和烷基亚芳基，其中亚烷基、芳基亚烷基的亚烷基部分、和烷基亚芳基的烷基部分可为直链、支化或环状的；X 为 O 或 NR^2，其中 R^2 为 H 或具有 1-6 个碳原子的烷基；n 为 1-4；且 R 为具有至多 12 个碳原子且任选包含一个或多个杂原子的烷基、芳基、烷芳基或芳烷基；当 X 为 NH 时 m 为 1 或更大的整数，当 X 不为 NH 时 m 为 2 或更大的整数；P 表示作为所述具有至少两个含活性氢的基团的反应物残基的 m 价核。

7. 如权利要求 1 的方法，其中所述低聚物包含环状碳酸酯基，所述方法进一步包括使所述环状碳酸酯基与氨、伯胺或氨与伯胺的组合反应以提供氨基甲酸酯基的步骤。

8. 一种制备低聚物的方法，包括：

(a) 使 1 摩尔脲二酮化合物 (I)：



(I)

其中 R^1 各自独立地选自具有 1-12 个碳原子的亚烷基、具有 5-12 个碳原子的亚芳基、以及具有 6-15 个碳原子的芳基亚烷基和烷基亚芳基，其中亚烷基、芳基亚烷基的亚烷基部分、和烷基亚芳基的烷基部分可为直链、支化或环状的；

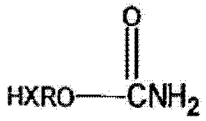
与 2 摩尔具有一个含能与异氰酸酯反应的活性氢的基团且进一步具有环状碳酸酯基的化合物 (II) 反应，以形成化合物 (III)，

(b) 使化合物 (III) 与氨、伯胺或其组合反应以获得具有如下基团的产物：

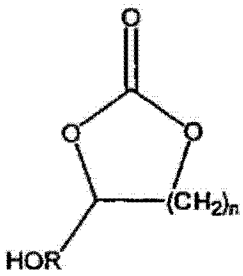


(c) 在脲二酮开环反应条件下使所述产物自缩合以制备所述低聚物，

其中所述化合物 (II) 具有结构 (IIb)，或结构 (IIa) 与结构 (IIb) 的组合 ：



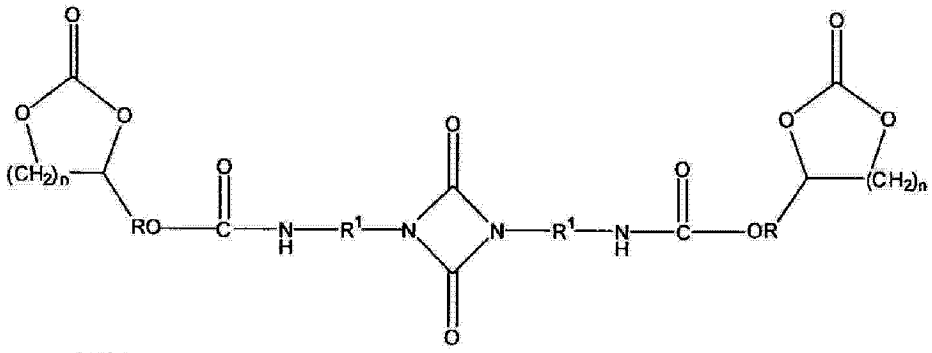
(IIa)



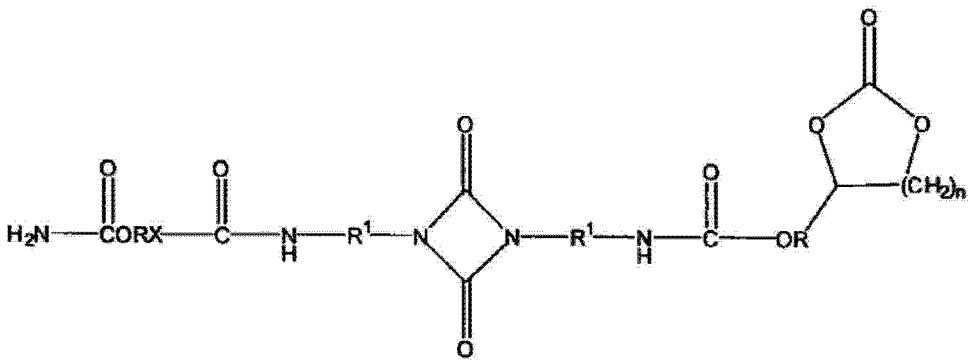
(IIb)

其中 X 为 O 或 NR^2，其中 R^2 为 H 或具有 1-6 个碳原子的烷基 ；n 为 1-4 ；且 R 为具有至多 12 个碳原子且任选包含一个或多个杂原子的烷基、芳基、烷芳基或芳烷基，

其中化合物 (III) 包含选自结构 (IIIb) 和 (IIIc) 的结构 ：



(IIIb)



(IIIc)

其中 X 为 O 或 NR^2，其中 R^2 为 H 或具有 1-6 个碳原子的烷基 ；n 为 1-4 ；且 R 为具有至多 12 个碳原子且任选包含一个或多个杂原子的烷基、芳基、烷芳基或芳烷基。

9. 如权利要求 8 的方法，其中 n 为 1 或 2。

10. 一种可固化涂料组合物，包含 ：

(a) 如权利要求 1 或权利要求 8 之一的低聚物，和

(b) 氨基树脂。

11. 如权利要求 10 的可固化涂料组合物，其中所述组合物不含颜料。

12. 一种通过将权利要求 10 的可固化涂料组合物的层施涂至制品并使该施涂的层固化而制备的涂覆制品。

低聚物、它们的制备方法、含有它们的涂料组合物和固化的涂层

技术领域

[0001] 本发明或本公开文本所描述的发明涉及低聚物、制备低聚物的方法、含有这些低聚物的涂料组合物以及由这些涂料组合物得到的固化涂层。

背景技术

[0002] 本章节提供了与本公开文本相关的背景信息，其可能包括或不包括现有技术。

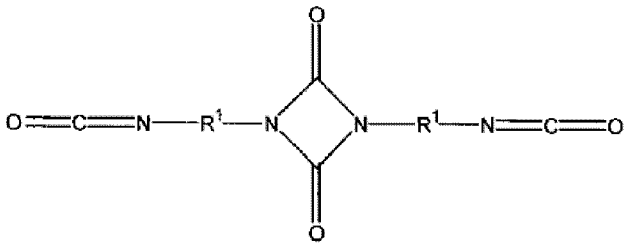
[0003] 低聚物是可固化组合物如涂料组合物中的有用组分。低聚物可用于涂料体系中，例如作为稀释剂或在固化条件下经历反应以形成固化的交联膜的固化剂。由于在使用多官能反应物时可形成各种低聚物，因此制备低聚物的一个问题是制备具有恒定特征、分子量或二者的低聚物。已尝试了由双官能反应物形成线性低聚物的初级简单体系。使用三官能或者甚至更高官能度的反应物反应获得了与其他多官能物质胶凝的材料。当使用多官能反应物时，由于在可能同时发生的多个反应的控制方面存在的固有困难，因此难以制备批次间具有恒定组成的低聚物组合物。采用保护基团可能是解决诸如此类问题的一种方式，但是保护基的除去通常需要额外的反应步骤，且在许多情况下需要额外的纯化步骤。此外，各官能团对封端化合物不具有选择性，这不可避免地得到产物混合物，所述混合物包括其中所有官能团均被封闭的那些以及其中不足量的官能团被封闭的那些，因此在最终产物中导致物质的分布。

[0004] 因此，本领域仍然需要可靠且恒定地形成具有更恒定特性的低聚物的方法。此外，如果低聚物特性和分子量使得涂料组合物的性能（如挥发性有机物含量，固化温度和固化膜的物理性能）通过掺入所述低聚物而得以提高，则所述低聚物在涂料组合物中是有用的。

[0005] 发明概述

[0006] 上述缺陷和缺点由如下方法至少部分解决，所述方法包括：使1摩尔结构(I)的脲二酮化合物：

[0007]



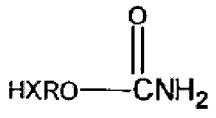
(I)

[0008] 其中各 R^1 独立地选自具有1-12个碳原子的亚烷基、具有5-12个碳原子的亚芳基和具有6-15个碳原子的芳基亚烷基和烷基亚芳基，其中亚烷基、芳基亚烷基的亚烷基部分、和烷基亚芳基的烷基部分可为直链、支化或环状的；

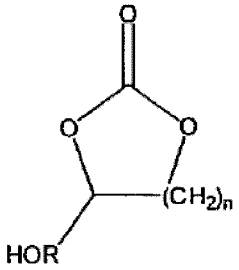
[0009] 与2摩尔化合物(II)反应，所述化合物(II)选自：具有一个含能与异氰酸酯反应的活性氢的基团以及伯氨基甲酸酯基（例如，结构(IIa)的化合物）或环状碳酸酯基的化

合物（例如，结构（IIb）的化合物）：

[0010]



(IIa)

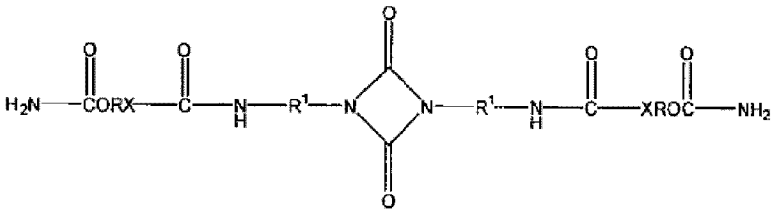


(IIb)

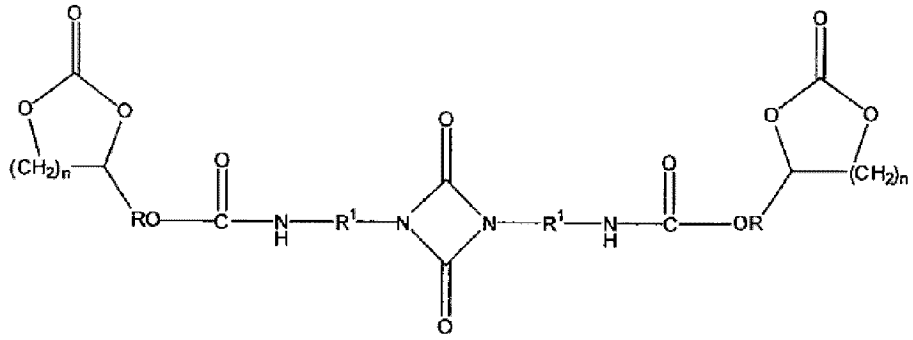
[0011] 其中 X 为 O 或 NR^2，其中 R^2 为 H 或具有 1-6 个碳原子的烷基；n 为 1-4，在某些实施方案中为 1 或 2；且 R 为具有至多 12 个碳原子且任选包含一个或多个杂原子的烷基、芳基、烷芳基或芳烷基，在一些具体实施方案中，所述杂原子可为选自醚基、酯基、酰胺基、叔胺基、脲基和氨基甲酸酯基的基团一部分；

[0012] 所述反应在使式（I）化合物的异氰酸酯基而非脲二酮基发生反应的条件下进行，从而形成包含结构（IIIa）、（IIIb）和（IIIc）中的至少一种的化合物（III）：

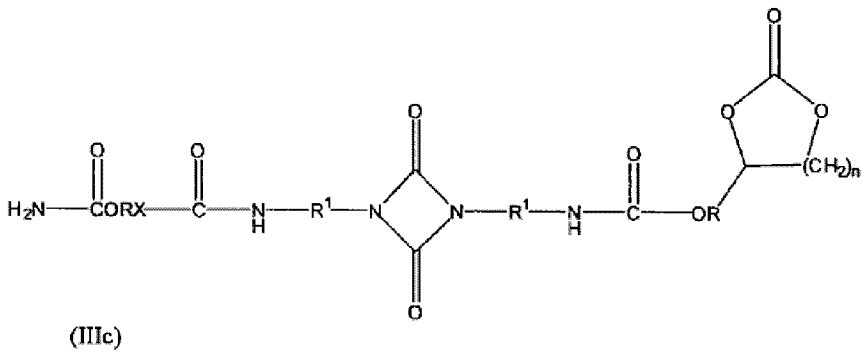
[0013]



(IIIa)



(IIIb)

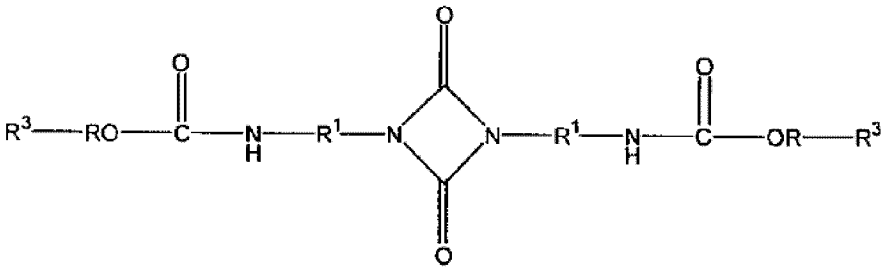


(IIIc)

[0014] 其中 X、R、R^1 和 n 如前所定义。

[0015] 在某些实施方案中，使包含结构 (IIIb) 或 (IIIc) 的化合物 (III) 在保留脲二酮结构的反应条件下进一步与氨反应，以获得包含作为与结构 (IIIb) 化合物的反应产物的结构 (IIId) 的化合物：

[0016]



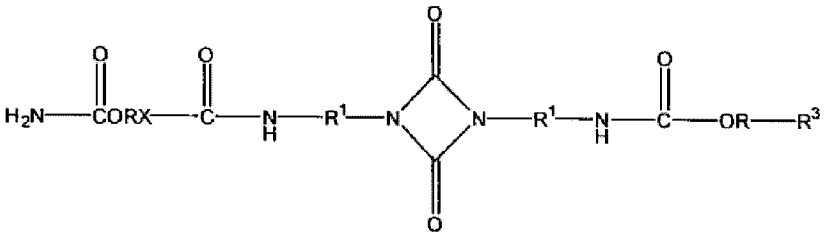
(IIId)

[0017] 其中 X、R 和 R^1 如前所定义且 R^3 独立地具有如下结构：

[0018]



[0019] 或者获得包含作为与结构 (IIIc) 化合物的反应产物的结构 (IIIe) 的化合物：

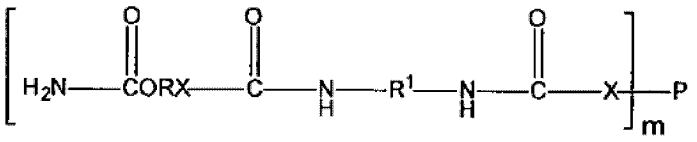


(IIIe)

[0020] 其中 X、R、R^1 和 R^3 如前所定义。

[0021] 然后通过如下方法制备可固化低聚物，其中可进一步使化合物 (III)（作为其结构 (IIIa)-(IIIc) 中的一种或多种）与具有至少 2 个含活性氢基团的反应物反应，以获得为低聚物的产物，所述反应物选自多元醇、具有至少 2 个选自伯胺基或仲胺基的胺基的多元胺和具有至少 1 个为伯胺基或仲胺基的胺基的氨基醇。所述具有至少 2 个活性氢的反应物可由式 $P(XH)_m$ 表示，其中 X 如前所定义，当 X 为 NH 时，m 为 1 或更大的整数，或者当 X 不为 NH 时，m 为 2 或更大的整数，且 P 表示所述反应物的 m 价的核。在某些实施方案中，m 为 2 至约 40 的整数；m 也可为 2 至约 20，或 2 至约 10 的整数。尽管反应物 $P(XH)_m$ 可为简单的多官能化合物，但是在某些实施方案中，反应物 $P(XH)_m$ 本身为低聚物或聚合物；在这些实施方案中，醇和 / 或胺基团可在末端位置，位于沿所述低聚物或聚合物主链的位置，或二者兼有。当具有结构 (IIIa) 的化合物 (III) 与反应物 $P(XH)_m$ 反应时，产物包含具有 (IVa) 结构的物质：

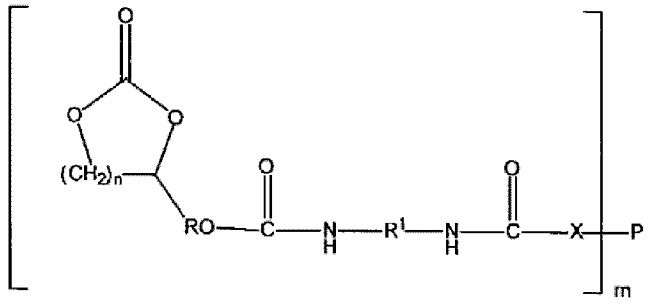
[0022]



(IVa)

[0023] 其中 R、X、R^1、P 和 m 如前所定义。当具有结构 (IIIb) 的化合物 (III) 与反应物 $P(XH)_m$ 反应时，产物包含具有结构 (IVb) 的物质：

[0024]

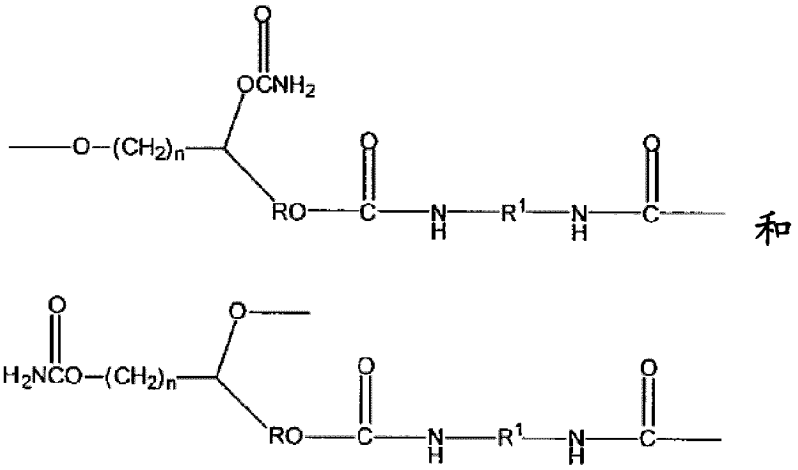


(IVb)

[0025] 其中 R、X、R^1、P、n 和 m 如前所定义。当具有结构 (IIIc) 的化合物 (III) 与反应物 $P(XH)_m$ 反应时，产物为具有结构 (IVa) 的物质与具有结构 (IVb) 的物质的混合物。

[0026] 通过使用催化剂、加热或二者而使脲二酮开环可使具有结构 (IIId) 的化合物 (III) 自聚合，使所得单异氰酸酯、单羟基化合物自缩合以形成包含结构 (IVc) 的重复单体单元的低聚物：

[0027]



和

(IVc)

[0028] 可引入少量单羟基化合物或具有单一异氰酸酯反应性基团的其他化合物以在产物达到所需重均分子量时终止聚合反应。

[0029] 具有结构 (IIIe) 的化合物 (III) 可与含活性氢的多官能和单官能化合物在使脲二酮环开环的条件下反应，以提供自聚合和共聚合产物的混合物，其中一方面所述脲二酮化合物得到结构 (IVc) 单体单元的前体，而另一方面得到单官能异氰酸酯化合物。

[0030] 还公开了一种可固化涂料组合物，其包含 (a) 至少一种低聚物 (IV) 和 (b) 至少一种氨基树脂交联剂。可将所述涂料组合物施涂至基材，如汽车车身或零件并固化。

[0031] 还公开了一种衍生自所述涂料组合物的固化涂层。

[0032] 本发明所用的“一个”和“一种”表示存在“至少一个（种）”所述项目；可能的话，可存在多个这样的项目。当用于数值时，“约”表示计算值或测量值在数值方面允许存在少

许不精确性（在一定程度上接近该值的精确值；大致或合理地接近所述值；几乎）。如果出于某种原因，在本领域中由“约”所提供的不精确性与通常含义不存在不同理解，则本文所用的“约”表示至少存在可能是由于通常的测量方法或使用这些参数所导致的偏差。此外，所公开的范围包括公开了整个范围内的所有数值以及进一步划分的范围。

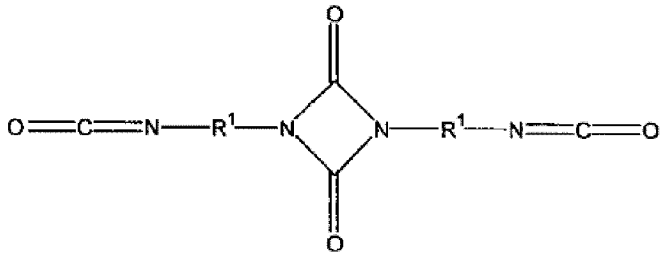
[0033] 发明详述和示例性实施方案

[0034] 从下文的描述将明了其他适用领域和优点。应当理解的是，尽管对本发明的各实施方案进行了示例性描述，该描述和具体实例旨在对本发明的范围进行阐述而非限制。

[0035] 如上所述，由于当使用多官能反应物时，尤其是当反应物的反应性基团的反应性不存在差异时，在可能同时发生的多个反应的控制方面可能存在的固有困难，因此可能难以制备批次间具有恒定组成的低聚物组合物。采用保护基团可能是解决诸如此类问题的一种方式，但是其除去通常需要额外的反应步骤，且在许多情况下需要额外的纯化步骤。本发明公开了一种形成低聚物的方法，其采用自保护二异氰酸酯等效物（结构 (I) 的脲二酮化合物）作为形成低聚物的反应物。由于脲二酮基不与化合物 (II) 反应，所述脲二酮基随后可断开以提供两种用于与反应物 $P(XH)_m$ 反应的单异氰酸酯化合物。

[0036] 在制备低聚物 (IV) 的方法的第一步中，使具有结构 (I) 的化合物 (I) 与具有活性氢基团以及氨基甲酸酯基或环状碳酸酯基二者的化合物 (II) 反应：

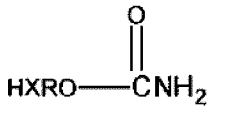
[0037]



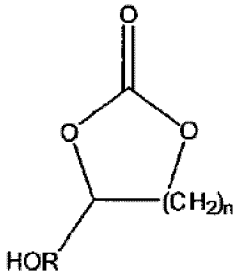
(I)

[0038] 其中 R^1 各自独立地选自具有 1-12 个碳原子的亚烷基、具有 5-12 个碳原子的亚芳基、以及具有 6-15 个碳原子的芳基亚烷基和烷基亚芳基，其中亚烷基、芳基亚烷基的亚烷基部分、和烷基亚芳基的烷基部分可为直链、支化或环状的；所述化合物 (II) 可具有结构 (IIa)、结构 (IIb) 或者两种结构的组合：

[0039]

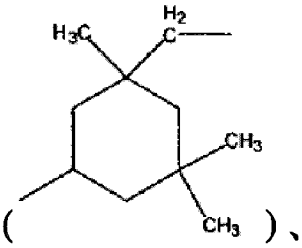
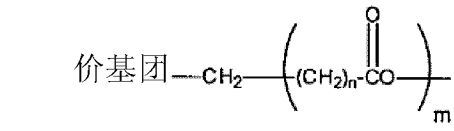


(IIa)



(IIb)

[0040] 其中 X 为 O 或 NR^2，其中 R^2 为 H 或具有 1-6 个碳原子的烷基，且在某些实施方案中 X 为 O；n 为 1-4，在某些实施方案中为 1 或 2；且 R 为具有至多 12 个碳原子且任选包含一个

或多个杂原子的烷基、芳基、烷芳基或芳烷基，在一些具体实施方案中，所述杂原子可为选自醚基、酯基、酰胺基、叔胺基、脲基和氨基甲酸酯基的一部分。在一些实施方案中，R^1 各自独立地为具有 4 或 6 个碳原子的二价亚烃基、亚异佛尔酮基二价基团 ，亚环己基二价基团或甲代亚苯基二价基团；且在一些实施方案中，R 为亚甲基或聚内酯二价基团 ，其中 n 为 3-6 的整数且 m 为 1 至约 10 的整数，且在一些实施方案中 m 为 1 至约 4 的整数。结构 (I) 和 (II) 的化合物可商购获得。结构 (I) 的脲二酮例如可根据公知方法（例如如美国公开专利申请公开文本 2007/0032594 所述，通过引用将其并入本文）通过二异氰酸酯的二聚而制备。也可发生一定程度的二异氰酸酯三聚（以形成异氰脲酸酯）。脲二酮的商业来源可包含 5-30 重量％二异氰酸酯的相应异氰脲酸酯。尽管不一定是优选的，三聚体化合物的存在通常不会导致在第一反应步骤或随后的反应步骤中产生问题，但是当使用二异氰酸酯的脲二酮和异氰脲酸酯混合物时，预期低聚物产物也包含异氰脲酸酯与化合物 (II) 的反应产物。在一个实例中，所述化合物 (I) 包含六亚甲基二异氰酸酯的脲二酮，其可以以 DESMODUR ® N3400（其是六亚甲基二异氰酸酯的脲二酮与异氰脲酸酯的混合物）或 DESMODUR ® XP-2730 由 Bayer Corporation，Pittsburgh PA 商购获得。

[0041] 可用于第一反应步骤中的化合物 (II) 的非限制的示例性实例包括羟丙基氨基甲酸酯、羟丁基氨基甲酸酯、碳酸甘油酯、2- 羟乙基 -N- 甲基氨基甲酸酯、羟烷基 -1,3- 二噁烷 -2- 酮、1,3- 丙二醇单氨基甲酸酯，这些醇的相应聚己内酯扩链产物（其可如 Bammel 等，美国专利 5,760,127 所述制备，通过引用将其并入本文），以及这些的组合。

[0042] 在所述方法的第一步反应中，通过使基于每摩尔化合物 (I) 为约 2 摩尔或更多的化合物 (II) 反应而用化合物 (II) 将脲二酮化合物 (I) 封端，从而使化合物 (I) 的两个端异氰酸酯基都发生反应。所述第一步反应可在异氰酸酯基与结构 (IIa) 的 -XH 基团或结构 (IIb) 的 -OH 基团反应的典型反应条件下进行，条件是所述脲二酮基在所选反应条件下不发生反应。在某些实施方案中，所述第一步反应在约 20℃至约 100℃的温度下，任选在催化剂的存在下进行。在其他实施方案中，所述反应可在约 20℃至约 80℃的温度，或在约 50℃至约 80℃的温度下，同样任选在催化剂存在下进行。尽管高于 100℃的温度通常不是优选的，但是如果在所述反应条件下，所选化合物 (I) 的脲二酮基不发生任何明显程度的开环反应（优选完全不发生开环反应），则也可采用该温度。

[0043] 在第一步反应过程中可使用的合适催化剂的非限制的示例性实例包括叔胺如三乙胺、DABCO，以及有机锡和有机铋化合物如二月桂酸二丁基锡、二丁基氧化锡、辛酸铋以及这些的组合。如果使用催化剂的话，则其量通常为约 0.01 重量％至约 5 重量％，基于化合物 (I) 和 (II) 的总重。在某些实施方案中，所述催化剂可为以化合物 (I) 和 (II) 的总重计为约 0.05 重量％至约 2 重量％，或者可为以化合物 (I) 和 (II) 的总重计为约 0.1 重量％

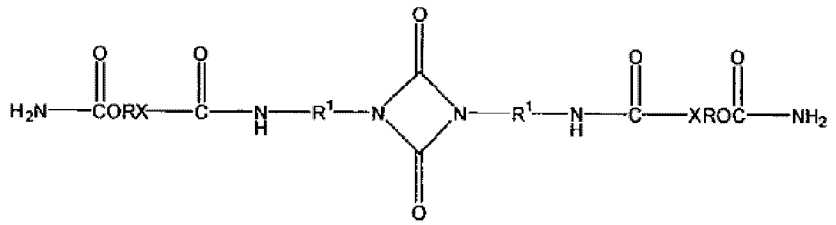
至约 1 重量%。

[0044] 第一步反应可在纯净或在一种或多种非质子（因此不具有反应性）溶剂存在下进行。合适的溶剂的非限制性实例包括脂族和芳族烃如甲苯、二甲苯和 Aromatic 100（例如以 SOLVESSO 100 获自 ExxonMobil）；酮如甲基乙基酮、甲基异丁基酮和甲基丙基酮；酯如乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯、丙酸乙酯和丙酸丙酯；和二醇二醚和醚酯如乙二醇二乙醚、乙二醇单丁醚乙酸酯、丙二醇单丙醚乙酸酯等。合适的溶剂可以组合使用。

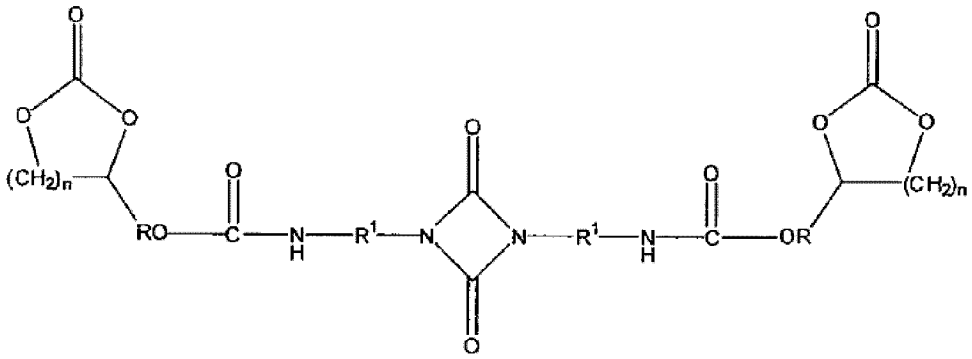
[0045] 所述反应可通过游离异氰酸酯基的消失而监控，这可例如通过滴定（例如与过量叔胺反应并用酸滴定残余胺）或通过红外光谱法测定。所述反应可在大气压下进行，但是也可使用更高的压力。可在用于第二反应步骤之前将第一步的反应产物 - 化合物 (III) 分离，或者可不经分离或纯化而用于第二反应步骤。直至反应完全的反应时间可依赖于实施类似于此的反应的本领域技术人员应当预见的各种因素而变化，如催化剂的存在与否、催化剂的种类、反应温度、所选的具体反应物和反应介质中的反应物浓度。

[0046] 产物化合物 (III) 包含结构 (IIIa)、(IIIb) 和 (IIIc) 中的至少一种：

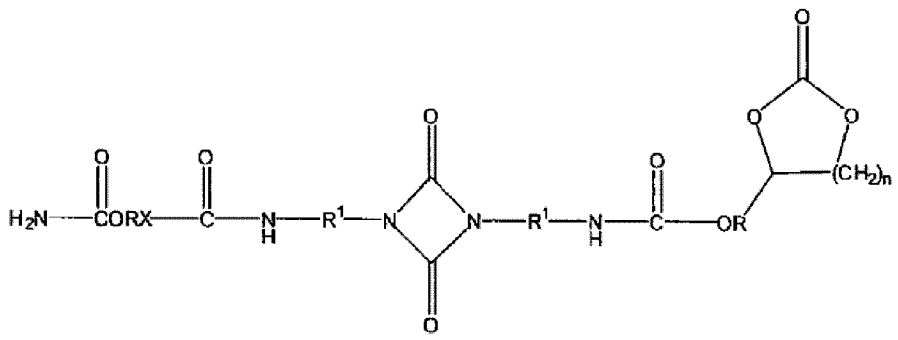
[0047]



(IIIa)



(IIIb)



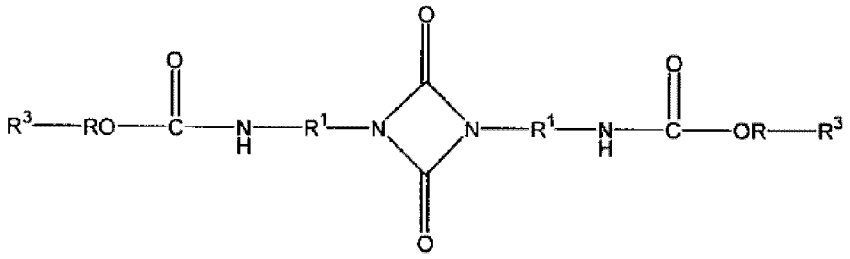
(IIIc)

[0048] 其中 X、R、R^1 和 n 如前所定义。

[0049] 当将具有环状碳酸酯基的化合物 (II) 用作第一反应步骤中的反应物时，产物化合物 (III) 具有环状碳酸酯基，如结构 (IIIb) 和 (IIIc) 所示。当在第一步中反应的化合物

(II) 包含至少一种具有环状碳酸酯基的结构和至少一种具有氨基甲酸酯基的结构时，得到结构 (IIIc)。在某些实施方案中，使包含结构 (IIIb) 或 (IIIc) 的化合物 (III) 进一步与氨（其可呈氢氧化铵的其含水形式）在保持脲二酮环不发生反应的温和条件下反应，以获得作为结构 (IIIb) 化合物反应产物的结构 (IIId) 化合物：

[0050]



(IIId)

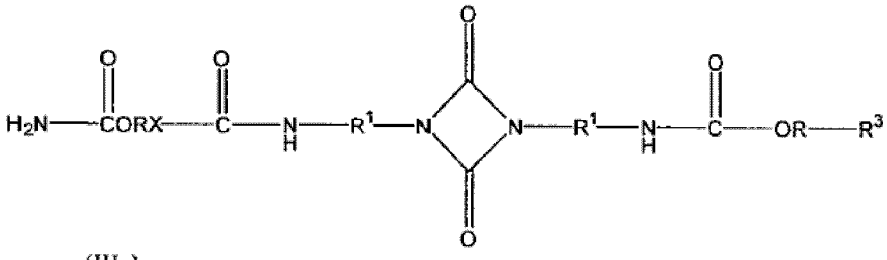
[0051] 其中 X、R 和 R^1 如前所定义，且 R^3 各自独立地具有如下结构：

[0052]



[0053] 或获得包含作为结构 (IIIc) 化合物反应产物的结构 (IIIe) 的化合物：

[0054]



(IIIe)

[0055] 其中 X、R、R^1 和 R^3 如前所定义。环状碳酸酯环与氨的反应可在保留脲二酮环的温度的温和条件下进行；例如在室温或更低的温度下，特别地为 10℃或更低，更特别地为 0℃或更低。其可在有机溶剂如甲醇中进行，或者所述反应可在水或水与有机溶剂的混合物中进行。当使用水作为唯一的溶剂或作为溶剂混合物的一部分时，可使用氢氧化铵代替氨。或者可使用液化氨作为所述溶剂。

[0056] 使化合物 (III) 与具有至少两个活性氢的反应物反应。所述具有至少两个活性氢的反应物可由式 $P(XH)_m$ 表示，其中 X 如前所定义，当 X 为 NH 时 m 为 1 或更大的整数，当 X 不为 NH 时 m 为 2 或更大的整数，且 P 表示所述反应物的 m 价核。在某些实施方案中，m 为 2 至约 40 的整数；m 也可为 2 至约 20，或 2 至约 10 的整数。尽管反应物 $P(XH)_m$ 可为简单的多官能化合物，但是在某些实施方案中，反应物 $P(XH)_m$ 本身为低聚物或聚合物；在这些实施方案中，带有多个活性氢的醇和 / 或胺基团可存在于末端位置、位于沿低聚物主链、或二者兼有，其在导致四元脲二酮环断开并与所述活性氢反应的反应条件下形成低聚物 (V)。

[0057] 应当很容易知晓的是，如果通过脲二酮环断开而形成的化合物 (III) 的两个片段不同，或者如果具有不同结构的多种化合物 (III) 发生反应，则可形成多于一种的低聚物

(V)。在一些实施方案中，使用脲二酮环断开时产生相同片段的对称化合物(III)，从而使低聚物(V)分子全部具有相同结构。

[0058] 所述具有至少两个活性氢的反应物的活性氢基团的非限制的示例性实例为羟基、伯胺基、仲胺基和硫醇基。在某些实施方案中，所述具有至少两个活性氢的反应物可具有(因而m可为)2至约40个、或2至约20个、或2至约10个含活性氢的基团，其可选自刚才提及的这些基团的实例。例如，反应物$P(XH)_m$可选自多元醇(包括二元醇、三元醇和更高官能度的多元醇($P(OH)_m$)，多元胺(包括二元胺、三元胺和更高官能度的多元胺($P(NR^2H)_m$))，氨基醇($P(OH)_n(NR^2H)_{m-n}$，其中n为至少为1且小于m的整数)以及这些的组合。合适物质(IV)的具体示例性实例包括1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、1,3-丙二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、二甘醇、三甘醇和四甘醇、丙二醇、二丙二醇、甘油、环己烷二甲醇、2-甲基-2-乙基-1,3-丙二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、环己二醇、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、三羟甲基丁烷、3,5,5-三甲基-2,2-二羟基甲基己烷-1-醇、甘油、1,2,6-己三醇、甘油、季戊四醇、二(三羟甲基丙烷)、双甘油和二(三羟甲基乙烷)；乙二胺、二乙三胺、三乙四胺、丙二胺、丁二胺、环己二胺、三(2-氨乙基)胺、六亚甲基二胺、1,8-二氨基辛烷、二氨基环己烷的异构体、2,5-二氨基-2,5-二甲基己烷、1-氨基-3,3,5-三甲基-5-氨甲基环己烷、壬三胺、1-甲基环己烷二胺的异构体，其他烷基取代的环己烷二胺如异丙基-2,4-/或-2,6-二氨基环己烷、1,3-环己烷双(甲胺)、5-氨基-2,2,4-三甲基-1-环戊烷甲胺、2,4′-和4,4′-亚甲基双(环己胺)、3,3′-二甲基-4,4′-亚甲基双(环己胺)、含有甲基作为主要主要构成部分的二氨基双环己基甲烷的异构体(单甲基二氨基双环己基甲烷)、3(4)-氨甲基-1-甲基环己胺和桥接的环己烷二胺；以及氨基醇如乙醇胺、氨基乙基乙醇胺、2-氨基-1-丙醇、2-氨基-2-甲基-1-丙醇(AMP)、2-氨基-2,2-二甲基乙醇、2-氨基-2-乙基-1-3-丙二醇(AEPD)、三(羟甲基)氨基甲烷、1-氨基-1-甲基-2-羟基环己烷和2-氨基-2-甲基-1-丁醇；以及这些的组合。

[0059] 其中活性氢官能反应物为低聚物的实例包括但不限于已通过与内酯如ε-己内酯缩合而扩链的任意上述多元醇；低分子量羟基官能聚酯、聚脲或聚氨酯；以及二聚脂肪酸二醇。具体化合物的示例性实例包括用ε-己内酯扩链的三羟甲基丙烷(其可以以1摩尔三羟甲基丙烷对3-12摩尔ε-己内酯的反应物之比制备)、异佛尔酮二异氰酸酯三聚体与2-乙基-1,3-己二醇的反应产物、及获自Vertellus的Polycin M-365。

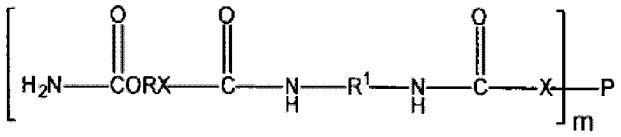
[0060] 化合物(III)与具有至少两个活性氢的反应物的反应可在已知的化合物(III)的脲二酮环断开且所得异氰酸酯基与所述具有至少两个活性氢的活性氢反应的条件下进行。合适的反应温度可部分取决于所用的催化剂(如果使用催化剂的话)。当使用脲二酮环开环催化剂时，典型的反应温度为约20℃至约115℃。在其他实施方案中，所述反应可在约20℃至约110℃的温度，或者在约50℃至约110℃的温度，或在约80℃至约110℃的温度下进行。用于脲二酮环开环的合适催化剂的非限制的示例性实例为氢氧化季铵或如美国专利6,914,115第2栏第50-60行和第5行第47行至第6栏第34行(通过引用将其并入本文)所述的氟化物；如美国公开专利申请2004/0219367第[0016]-[0021]，[0050]-[0053]和[0073]-[0075]段(通过引用将其并入本文)所述的有机金属化合物；如美国公开专利申请2005/0003206第[0017]-[0019]和[0060]-[0061]段(通过引用将其并入本文)

所述的叔烷基铵羧酸盐化合物；如美国公开专利申请 2005/0096450 第 [0023]-[0026]，[0038]-[0041] 和 [0056]-[0071] 段（通过引用将其并入本文）所述的催化剂；乙酰丙酮金属化物、金属氢氧化物和金属醇盐如乙酰丙酮锌 (II)、乙酰丙酮钙、乙酰丙酮镁、乙酰丙酮铝 (III)、乙酰丙酮锆 (IV)、乙酰丙酮铝 (III) 等；如美国公开专利申请 2007/0266897 第 [0015] 和 [0028]-[0031] 段（通过引用将其并入本文）所述的含磷催化剂；如美国公开专利申请 2005/0239992 第 [0015]-[0018]，[0060]-[0063] 和 [0088] 段所述的有机金属催化剂以及第 [0100] 段所述的催化剂（所述各段通过引用并入本文）；如美国公开专利申请 2005/00239956 第 [0015]-[0033]，[0039]-[0057]，[0067]-[0084]，[0101]-[0105] 和 [0128]-[0136] 段（通过引用将其并入本文）所述的催化剂；如美国公开专利申请 2008/0097025 第 [0025]-[0029] 和 [0043]-[0050] 段（通过引用将其并入本文）所述的催化剂；以及如美国公开专利申请 2008/0139753 第 [0014]-[0018] 和 [0030]-[0042] 段（通过引用将其并入本文）所述的催化剂；如果需要的话，这些催化剂可组合使用。也可在不存在脲二酮环开环催化剂下在更高温度下实施化合物 (III) 与物质 (IV) 的反应。所述反应通常可在约 100℃至约 180℃的温度下进行。在某些实施方案中，使用约 120℃至约 160℃的温度。

[0061] 所述反应可在存在或不存在溶剂下进行。所述反应也可在使用与用于化合物 (I) 与 (II) 反应相同的反应溶剂，且在所述催化剂的存在下进行。示例性的溶剂为对该反应呈惰性的有机溶剂，包括二甲苯、甲苯、芳族 S-100、甲基戊基酮、乙酸丁酯、乙酸戊酯等。如果需要的话，所述反应可在高于大气压下进行。反应程度可通过使用红外光谱法观测与脲二酮基相关的峰的消失而监控。

[0062] 化合物 (III) 与具有至少两个活性氢的反应物的反应获得低聚物 (IV)。当使具有结构 (IIIa) 的化合物 (III) 与反应物 $P(XH)_m$ 反应时，产物包含具有结构 (IVa) 的物质：

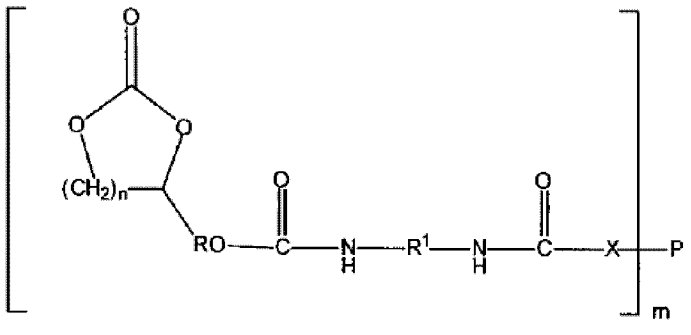
[0063]



(IVa)

[0064] 其中 R、X、R^1、P 和 m 如前所定义。当使具有结构 (IIIb) 的化合物 (III) 与反应物 $P(XH)_m$ 反应时，产物包含具有结构 (IVb) 的物质：

[0065]



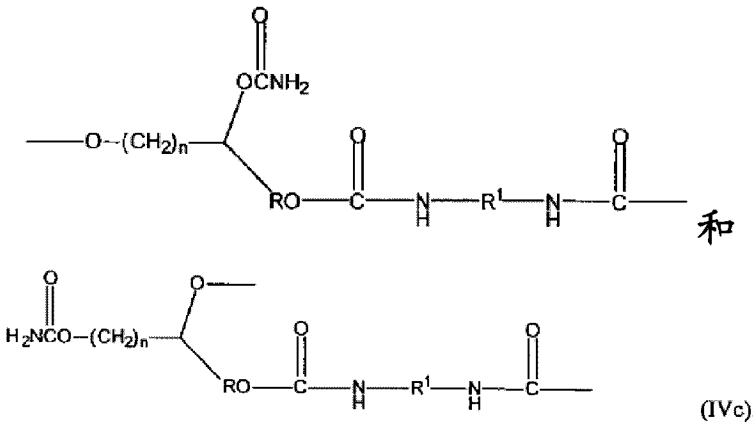
(IVb)

[0066] 其中 R、X、R^1、P、n 和 m 如前所定义。当使具有结构 (IIIc) 的化合物 (III) 与反应物 $P(XH)_m$ 反应时，产物为具有结构 (IVa) 的物质和具有结构 (IVb) 的物质的混合物。

[0067] 具有结构 (IIId) 的化合物 (III) 可通过用催化剂、加热或二者使脲二酮环开环而

自聚合，所得单异氰酸酯、单羟基化合物自缩合以形成包含结构 (IVc) 的重复单体单元的低聚物：

[0068]

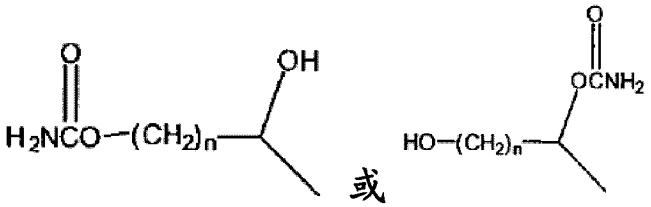


[0069] 其中 n 为 1-4 的整数且 R^1 如前所定义。可引入少量单羟基化合物或其他具有单异氰酸酯反应性基团的化合物以在产物具有所需重均分子量时终止反应。

[0070] 具有结构 (IIIe) 的化合物 (III) 可与含多官能和单官能活性氢的化合物在脲二酮环开环的条件下反应，以提供自缩聚和共聚合产物的混合物，其中一方面所述脲二酮化合物获得具有结构 (IVc) 的单体单元的前体，另一方面获得单官能异氰酸酯化合物。

[0071] 当化合物 (III) 包含结构 (IIIb) 或 (IIIc) 时，低聚物 (IV) 具有一个或多个环状碳酸酯基团。如上文与制备具有结构 (IIId) 和 (IIIe) 的化合物 (III) 有关的描述所述，任何环状碳酸酯环可与氨（其可呈氢氧化铵的其含水形式）反应，从而使所述环状碳酸酯环转化成具有下述结构的氨基甲酸酯基：

[0072]



[0073] 正如所知晓的那样，其通常以某种组合的形式存在。

[0074] 还公开了一种可固化涂料组合物，其包含 (a) 至少一种低聚物 (IV) 和 (b) 至少一种氨基树脂交联剂。用于本发明的氨基树脂为通过使活化氮与低分子量醛反应，任选进一步与醇（优选具有 1-4 个碳原子的一元醇）反应以形成醚基团而获得的物质。活化氮的优选实例为活化胺如蜜胺、苯并胍胺、环己基碳胍胺 (cyclohexylcarboguanamine) 和乙酰基胍胺；脲类，包括脲本身、硫脲、亚乙基脲、二羟基亚乙基脲和胍基脲；乙内酰脲；酰胺，如双氰胺；以及具有至少一个伯氨基甲酸酯基或至少两个仲氨基甲酸酯基的氨基甲酸酯官能化合物。在某些实施方案中，所述氨基树脂为胺 / 甲醛缩合物，尽管也可使用其他醛如乙醛、巴豆醛和苯甲醛。合适氨基树脂的非限制性实例包括单体型或聚合物型蜜胺甲醛树脂，包括用通常具有 1-6 个，优选 1-4 个碳原子的醇部分或全部烷基化的蜜胺树脂，如六甲氧基甲基化的蜜胺；脲 - 甲醛树脂，包括羟甲基脲和硅氧烷基脲如丁基化的脲甲醛树脂、烷基化的苯并胍胺、胍基脲、胍类、双胍类和多胍等。

[0075] 合适涂料组合物可为单组分、双组分或多组分涂料组合物，且可呈粉末涂料组合

物、粉浆涂料组合物、水基涂料 / 水分散体或溶剂基涂料组合物形式。

[0076] 在某些实施方案中，所述可固化涂料组合物为清漆涂料组合物。本发明所用的术语“清漆”是指位于底漆层或色漆层之上的通常呈透明的涂层。此外，所述清漆通常为基材上的最外层涂层。除了所述低聚物 (IV) 和氨基树脂交联剂，所述可固化清漆涂料组合物可包含同样可与氨基树脂交联剂反应的其他聚合物或低聚物。所述其他聚合物或低聚物可具有 600-10,000 的数均分子量且可具有基于活性氢基团为 32-2000 的当量。这些含活性氢基团的聚合物和低聚物包括例如丙烯酸系聚合物、改性丙烯酸系聚合物、聚酯包括聚内酯、聚氨酯和聚硅氧烷、星形酯低聚物、聚氨酯低聚物和天然产物低聚物如二聚脂肪二氨基甲酸酯或二元醇化合物。

[0077] 用于本发明方法中的涂料组合物可包含催化剂以促进低聚物 (IV) 与氨基树脂交联剂之间的固化反应。非限制性的合适实例包括对甲苯磺酸、二壬基萘二磺酸、十二烷基苯磺酸、苯基磷酸、马来酸单丁酯、磷酸丁酯和羟基磷酸酯。强酸催化剂通常用例如胺封闭。可用于所述可固化组合物中的其他催化剂包括路易斯酸、锌盐和锡盐。

[0078] 所述涂料组合物中可包含溶剂。所述溶剂通常可为任意有机溶剂和 / 或水。在一个优选实施方案中，所述溶剂包括极性有机溶剂。更优选所述溶剂包括一种或多种选自极性脂族溶剂或极性芳族溶剂的有机溶剂。仍更优选地，所述溶剂包括酮、酯、乙酸酯或这些中的任意溶剂的组合。有用溶剂的实例包括但不限于甲基乙基酮、甲基异丁基酮、乙酸 m- 戊酯、乙二醇丁醚乙酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、二甲苯、N- 甲基吡咯烷酮、芳族烃的混合物以及这些的混合物。在另一优选实施方案中，所述溶剂为水或水与少量共溶剂的混合物。当所述涂料组合物包含任选的多异氰酸酯交联剂时，通常避免使用极性溶剂如醇和二醇醚，尽管也可使用少量极性溶剂（虽然可预见在所述涂料固化过程中可能与异氰酸酯基发生一定程度的反应）。

[0079] 所述涂料组合物中可掺入其他试剂，例如位阻胺光稳定剂、紫外光吸收剂、抗氧化剂、表面活性剂、稳定剂、润湿剂、流变调节剂、分散剂、增粘剂等。这些添加剂是公知的且可以包含通常用于涂料组合物中的量。

[0080] 可通过喷涂将所述涂料组合物涂覆于基材上。静电喷涂为优选的方法。可将所述涂料组合物施涂一道或多道以提供固化后通常为约 20 微米至约 100 微米的膜厚。

[0081] 可将所述涂料组合物施涂至许多不同类型的基材上，包括金属基材如裸钢、磷化钢、电镀钢或铝；以及非金属基材如塑料和复合材料。所述基材也可为其上已具有其他固化或未固化涂层如电沉积底漆层、头二道混合底漆层和 / 或底漆层的任何这些材料。

[0082] 在将所述涂料组合物施涂至基材后，优选通过将涂层暴露于热下达足以使反应物形成不溶聚合物网络的时间而使涂层固化。固化温度通常为约 105℃至约 175℃，固化时间通常为约 15 分钟至约 60 分钟。优选涂层在约 120℃至约 150℃的温度下固化约 20 分钟至约 30 分钟。

[0083] 正如所述的那样，在一个实施方案中，将所述涂料组合物用作汽车色漆加清漆复合涂层的清漆。施加于其上的着色底漆组合物可为本领域所公知的许多种类中的任一种，无需在本文中详细解释。可用于所述底漆组合物中且本领域已知的聚合物包括丙烯酸系树脂、乙烯基树脂、聚氨酯、聚碳酸酯、聚酯、醇酸树脂和聚硅氧烷。优选聚合物包括丙烯酸系树脂和聚氨酯。底漆聚合物可为热塑性的，但优选为可交联的且包含一种或多种可交联官

能团。这类基团包括例如羟基、异氰酸酯基、胺基、环氧基、丙烯酸酯基、乙烯基、硅烷基和乙酰乙酸酯基团。可以以使得其在所需固化条件（通常为升高的温度）下解封闭并用于交联反应的方式掩蔽或封闭这些基团。优选的可交联官能团包括羟基官能团和氨基官能团。

[0084] 底漆聚合物可为可自交联的，或者可需要能与所述聚合物的官能团反应的单独交联剂。当所述聚合物包含羟基官能团时，例如所述交联剂可为氨基树脂、异氰酸酯和封闭的异氰酸酯（包括异氰脲酸酯）以及酸或酐官能交联剂。

[0085] 正如工业中广泛应用的那样，通常以湿碰湿方式将所述清漆涂料组合物施涂于底漆组合物上。优选将所述涂料组合物置于一定条件下从而如上文所述使所述涂层固化。

[0086] 所述涂料组合物也可用作单层面漆或作为底漆。单层面漆或底漆组合物包含一种或多种上述颜料，并提供颜色和 / 或金属效应。包含低聚物 (IV) 的可固化底漆组合物可与清漆组合物一起使用，所述清漆组合物如现有技术中所述的那些，包括包含具有羟基、羧基、环氧基和 / 或氨基甲酸酯基的成膜物质和交联剂（包括氨基树脂、多异氰酸酯、聚环氧化物和聚羧酸）的那些。

[0087] 涂覆有可固化涂料组合物的基材可为汽车车身或零件。然后使施涂的涂料组合物固化以提供涂覆的汽车车身或零件。

[0088] 在下文实施例中对本发明进一步加以描述。所述实施例仅仅是示例性的，绝非将本发明范围限制至所描述的和所请求保护的范围。所有份数均为重量份，除非另有说明。

实施例

[0089] 本发明实施例 1

[0090] 在氮气下，将羟丙基氨基甲酸酯 (HPC，0.493 摩尔，58.7g)、二月桂酸二丁基锡 (DBTL，Fastcat 4202，0.00025 摩尔，0.16g) 和甲基丙基酮 (MPK，200ml) 装入烧瓶中。在搅拌下将该混合物加热至 60℃。经 1.5 小时向该 HPC 溶液中滴加六亚甲基二异氰酸酯均聚物 (DESMODUR N 3400，0.298 摩尔，100g) 的 MPK(50ml) 溶液。将反应温度保持在 60-80℃，通过 IR 监控反应。在 5 小时后，通过用 IR 观察异氰酸酯峰消失，认为反应完全。

[0091] 在氮气下，将一部分羟丙基氨基甲酸酯封端的 DESMODUR N3400 溶液 (47.39％非挥发分，7.87g)、Polycin M-365（多羟基官能树脂，2.20g) 和水合乙酰丙酮锌 (0.03g) 装入烧瓶中并搅拌。将该混合物加热至回流 (106℃)，移除氮气流并搅拌 4 小时。该材料没有显示出形成凝胶的迹象。IR 仅显示位于 1764cm^{-1} 处的脲二酮峰痕迹。

[0092] 本发明实施例 2

[0093] 在氮气下将羟丙基氨基甲酸酯 (HPC，0.493 摩尔，58.7g)、二月桂酸二丁基锡 (DBTL，Fastcat 4202，0.00025 摩尔，0.16g) 和甲基丙基酮 (MPK，200ml) 装入烧瓶中。在搅拌下将该混合物加热至 60℃。经 1.5 小时向该 HPC 溶液滴加六亚甲基二异氰酸酯均聚物 (DESMODUR N 3400，0.298 摩尔，100g) 的 MPK(50ml) 溶液。将反应温度保持在 60-80℃，通过 IR 监控该反应。在 5 小时后，通过用 IR 观察异氰酸酯基峰消失，认为反应完全。

[0094] 在氮气下，将一部分羟丙基氨基甲酸酯封端的 DESMODUR N3400 溶液 (47.39％非挥发分，7.87g) 和 Polycin M-365（多羟基官能树脂，2.20g) 装入烧瓶中并搅拌。将该混合物加热至回流 (109℃)，移除氮气流，并搅拌 3.5 小时。该材料没有显示出形成凝胶的迹象。IR 仅显示出现位于 1764cm^{-1} 处的脲二酮峰痕迹。

[0095] 本发明实施例 3

[0096] 在氮气下，将羟丙基氨基甲酸酯 (HPC，0.493 摩尔，58.7g)、二月桂酸二丁基锡 (DBTL，Fastcat 4202，0.00025 摩尔，0.16g) 和甲基丙基酮 (MPK，200ml) 装入烧瓶中。在搅拌下，将该混合物加热至 60℃。经 1.5 小时向 HPC 溶液中滴加六亚甲基二异氰酸酯 (DESMODUR N 3400，0.298 摩尔，100g) 的 MPK(50ml) 溶液。将反应温度保持在 60-80℃，通过 IR 监控该反应。在 5 小时后，通过用 IR 观察异氰酸酯基峰消失，认为反应完全。

[0097] 在氮气下，将一部分羟丙基氨基甲酸酯封端的 DESMODUR N3400 溶液 (43.34％非挥发分，13.41g)、乙二醇 (0.91g) 和水合乙酰丙酮锌 (0.14g) 装入烧瓶中并搅拌。将该混合物加热至回流 (104℃)，移除氮气流，并搅拌 4 小时。该材料没有显示出形成凝胶的迹象。IR 显示位于 1764cm^{-1} 处的脲二酮峰消失。

[0098] 本发明实施例 4 :涂料

[0099] 实施例 4A. 将实施例 1(61.94％非挥发分，5.02g) 与 Res imene HM2608(蜜胺交联剂，0.58g) 和对甲苯磺酸 (0.07g) 混合。搅拌该混合物直至所有物料溶解。使用 #4 间隙，在刮板上将该物料刮涂并施涂至金属板上。然后将该板置于 110℃的烘箱中达 1 小时，以提供位于所述板上的固化涂层。

[0100] 实施例 4B. 将实施例 1(61.94％非挥发分，4.99g) 与 Resimene HM 2608(蜜胺交联剂，0.75g) 和对甲苯磺酸 (0.06g) 混合。搅拌该混合物直至所有物料溶解。使用 #4 间隙，在刮板上将该物料刮涂并施涂至金属板上。然后将该板置于 110℃的烘箱中达 1 小时，以提供位于所述板上的固化涂层。

[0101] 已参照其优选实施方案对本发明进行了详细描述。然而，应理解的是，可在本发明以及所附权利要求书的精神和范围内进行各种改变和变化。