[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl[6]
C08L 75/04
C09D175/04

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 93118582.3

[45]授权公告日 1998 年 5 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1038337C

[22]申请日 93.10.23 [24]颁证日 98.2.28
[21]申请号 93118582.3
[30]优先权
[32]92.10.23[33]US[31]07/965,509
[73]专利权人 巴斯福公司
地址 美国新泽西州
[72]发明人 J·W·雷福斯
D·L·ST·奥宾
[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 侯天军
[56]参考文献

US4161596	CO8D295/18
US4279833	CO7C125/065
US4758632	CO8F8/00

审查员 44 20

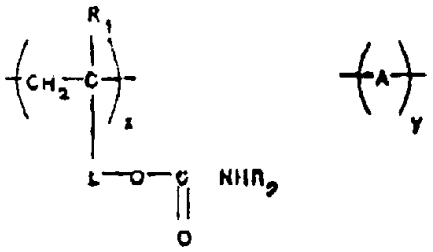
权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 含氨基甲酸酯官能团的可固化聚合物组合物

[57]摘要

本文公开了一种可固化组合物，它包括：

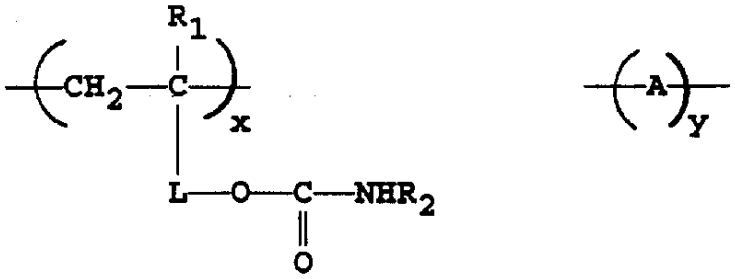
(a)一个第一组分，该组分包括下式所示的含氨基甲酸酯基聚合物。式中 R_1 表示 H 或 CH_3，R_2 表示 H、烷基或环烷基，L 表示二价的连接基团，A 表示一种或多种其它烯属不饱和单体衍生的重复单元，X 为 10%至 90%（重量），Y 为 90%至 10%（重量），其中 X+Y 的和为 100%（重量）和(b)第二组分，该组分包括具有多个可与上述氨基甲酸酯基反应的官能团的化合物。



权 利 要 求 书

1. 一种可固化组合物，其特征在于该组合物包括：

(*a*)一个第一组分，该组分包括下式所示的含氨基甲酸酯基聚合物：



其中 R_1 表示 H 或 CH_3，R_2 表示 H、烷基或环烷基，L 表示二价的连接基团，A 表示一种或多种其它烯属不饱和单体衍生的重复单元，X 为 10%至 90%(重量)，Y 为 90%至 10%(重量)，其中 $X+Y$ 的和为 100%(重量)，和

(*b*)第二组分，该组分包括具有多个可与上述氨基甲酸酯基反应的官能团的化合物。

2. 根据权利要求 1 的可固化组合物，其特征是，上述聚合物主链是一种或多种烯属不饱和单体的聚合物，所述单体包括至少一种含氨基甲酸酯基的单体。

3. 根据权利要求 1 的可固化组合物，其特征是，组分(*b*)选自氨基塑料树脂、聚硅氧烷、聚酸酐和具有多个活泼的羟甲基官能团的化合物。

4. 根据权利要求1的可固化组合物，其特征是，X 为40%至60%(重量)，Y 为60%至40%(重量)。

5. 根据权利要求1,2,3或4的可固化组合物，其特征是组分(*b*)是氨基塑料树脂。

6. 根据权利要求5的可固化组合物，其特征是上述氨基塑料树脂是密胺甲醛树脂。

7. 根据权利要求6的可固化组合物，其特征是上述密胺甲醛树脂是完全或部分烷基化的。

8. 根据权利要求1,2,3或4的可固化组合物，其特征是 R_1 表示 CH_3。

9. 根据权利要求1,2或3的可固化涂料组合物，其特征是，—*L*—以式—*COO*—*L'*—表示，其中 *L'* 是二价的连接基团。

10. 根据权利要求1,2或3的可固化组合物，其特征是，该组合物是涂料组合物。

11. 含有权利要求1,2,3或4中任一项的可固化组合物的汽车涂料组合物。

12. 包括加颜料的底漆及该底漆上的透明和/或无色涂料组合物的基底物上的涂层，其中，所述透明和/或无色涂料组合物是权利要求1,2,3或4中任一项的可固化组合物。

13. 一种基底物上的单层涂层，它含有权利要求1的可固化组合物和颜料。

说　明　书

含氨基甲酸酯官能团的可固化聚合物组合物

本发明涉及可固化组合物，尤是可固化涂料组合物，特别是丙烯酸类组合物。

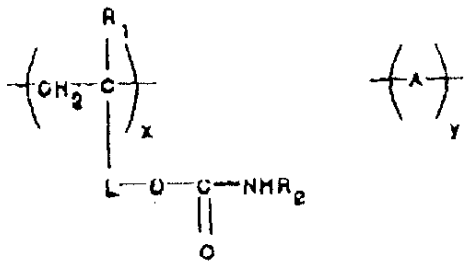
在本领域中，用于涂料和/或模塑的聚氨酯组合物已为人熟知。它们具有多个合乎需要的特性如耐溶剂、耐盐及耐其它类型的环境侵蚀。

然而，聚氨酯也确实有些缺点。制备聚氨酯的主要原料是多异氰酸酯。多异氰酸酯昂贵且难于处理。多异氰酸酯上的 *NCO* 基有很高的反应活性，因而如果多异氰酸酯用于一元涂料组合物时，必须将其化学保护。化学保护基团的使用进一步提高了该物质的成本，向组合物中引入了可能会有不利的副作用的附加组分，并且要求高达150℃水平的热固化温度。如果 *NCO* 基没有化学保护，多异氰酸酯必须用作二元涂料组合物的一部分。用于这样的组合物时，高反应活性的多异氰酸酯在用于基底或模塑之前，必须与周围环境和组合物的其它组分分开，这样进一步提高了该方法的成本和复杂程度。

人们一直希望制备一类组合物，该组合物具有聚氨酯的各种优点，并且克服了以多异氰酸酯为起始原料带来的缺点。作为解决方案之一，美国专利3，479，328公开一种方法，该方法是在聚合物主链上接上氨基甲酸酯基团。该专利介绍了不饱和的氨基甲酰氧基的羧酸酯，其中氨基甲酸酯基连接于聚合的丙烯酸酯单体的酯基部分。该专利称，聚合物首先通过羟烷基化或醚化氨基甲酸酯官能团的氨基、然后在100—135℃温度下自身交联而使聚合物交联。另外，也可以用羟烷基化聚合物与任意已知的含羟烷基的聚合物的交联剂反应，使其交联。这个羟烷基化步骤进一步提高了在可固化组合物中使用氨基甲酸酯丙烯酸类聚合物方法的成本和复杂程度，并且除了可能影响聚合物其它化学特性以外，还可能影响聚合物官能团的反应活性。

本发明的发明人发现含氨基甲酸酯官能团的丙烯酸类聚合物可以用于可固化组合物中，而不需要先有技术中要求的羟烷基化或醚化步骤。因而，本发明提供了一种可固化组合物，它包括：

(a)第一组分，它包括下式所示的含氨基甲酸酯基的聚合物：



其中 R_1 表示 H 或 CH_3，R_2 表示 H、烷基或环氧基，L 表示二价的

连接基团，A 表示一种或多种其它烯属不饱和单体衍生的重复单元，X 表示重量百分数 10 至 90，Y 表示重量百分数 90 至 10，X＋Y 等于 100；和

（b）第二组分，它包括含有多个可与上述氨基甲酸酯基反应的官能团的化合物。

本发明的组合物固化后具有氨酯类型的交联键，但不需要多异氰酸酯化合物。该组合物无需聚合物的羟烷基化或醚化即可固化。

用于本发明组合物的聚合物组分（a）可以用许多方法制备。制备这种聚合物的一种方法是制备在单体的酯基部分连接有氨基甲酸酯官能团的丙烯酸酯单体。本领域已熟知这些单体，例如美国专利 3，479，328、3，674，838、4，126，747、4，279，833、4，340，497 描述了这些单体，通过引用它们的公开内容，将其并入本说明书中。一种合成方法采用羟基酯与脲反应形成氨基甲酰氧基羧酸酯（即氨基甲酸酯改性的丙烯酸酯）。另一种合成方法是用 α、β—不饱和酸酯与羟基氨基甲酸酯反应形成氨基甲酰氧基羧酸酯。另一种方法是，伯胺或仲胺或二胺与环状碳酸酯如碳酸亚乙酯反应形成氨基甲酸的羟烷基酯，然后与丙烯酸或甲基丙烯酸反应使氨基甲酸羟烷基酯的羟基酯化而制得单体。还可以采用本领域已知的其它方法制备的氨基甲酸酯改性的丙烯酸单体。然后，丙烯酸单体可以用本领域已熟知的方法聚合，如果需要的话，或与其它烯属不饱和

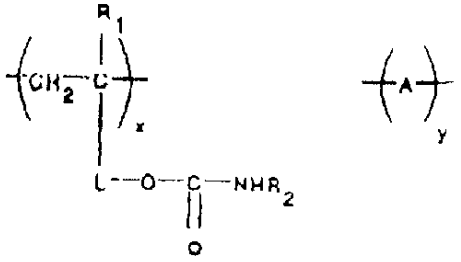
单体一起聚合。

用于本发明组合物的聚合物(a)的另一个制备方法是将已形成的丙烯酸类聚合物与另一组分反应，使氨基甲酸酯官能团连接于聚合物主链上。美国专利4，758，632描述了该方法，通过引用它的公开内容，将其并入本说明书中。用作组分(a)的聚合物的一种制备方法 采用在含羟基官能团丙烯酸类聚合物的存在下，热分解脲(得到氨和 *HNCO*)，形成含氨基甲酸酯官能团的丙烯酸聚合物。另一方法是用氨基甲酸羟烷酯的羟基与含异氰酸酯官能团的丙烯酸类或乙烯类单体的异氰酸酯基反应，形成含氨基甲酸酯官能团的丙烯酸类化合 物。含异氰酸酯官能团的丙烯酸类化合物在本领域是已知的，例如美国专利4，301，257描述了的该化合物，通过引用它的公开内容，将其并入本说明书中。异氰酸酯乙烯类单体在本领域是为人熟 知 的 ，它 包括在不饱和的异氰酸四甲基间二甲苯酯(*American Cyanamid* 有售，TMI^R)。另一个方法是将含环碳酸酯官能团丙烯酸类化合物的环碳酸酯基与氨反应，以制得含氨基甲酸酯官能团的丙烯酸类化合物。含环碳酸酯官能团的丙烯酸类聚合物在本领域是已知的，如美国专利2，979，514描述了该聚合物。通过引用该专利的公开内容，将其并入本发明书中。一种比较困难但更实用的方法采用丙烯酸酯聚合物与氨基甲酸羟烷酯的酯交换反应制备这种聚合物。

一般情况下，聚合物(a)的分子量为2000—20,000，优选4000

—6000。分子量可用 *GPC* 方法、以聚苯丙烯为标准测定。聚合物的氨基甲酸酯的含量，以含有每当量的氨基甲酸酯官能团的分子量表示，一般在 200 和 500 之间，优选在 300 和 350 之间。可以调整组分(*a*)和(*b*)的玻璃化转化温度(*Tg*)以使固化的组合物的 *Tg* 适于特定的应用。作为涂料，未反应的组分(*a*)和(*b*)的平均 *Tg* 应在 10℃和 80℃之间，并且调整它们各自的 *Tg* 以取得最适宜的性能。

聚合物组分(*a*)以根据下列分子式的无规重复单元表示：

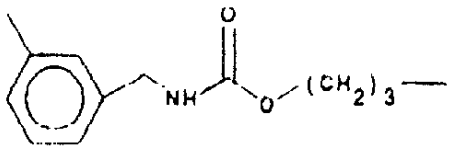


在上述分子式中，R_1 表示 *H* 或 CH_3。R_2 表示 *H*、烷基(优选 C_1—C_6 烷基)或环烷基(优选最多有 6 个环碳原子的环烷基)。术语烷基和环烷基包括取代的烷基或环烷基，如卤素取代的烷基或环烷基。然而，应当避免使用对固化材料性能有不利影响的取代基。例如，醚键被认为易于水解，所以应当避免在交联基质中可存在醚键的位置上出现醚键。*X* 和 *Y* 的值表示重量百分数，*X* 是 10—90%，优选 40—60%，*Y* 是 90—10%，优选 60—40%。

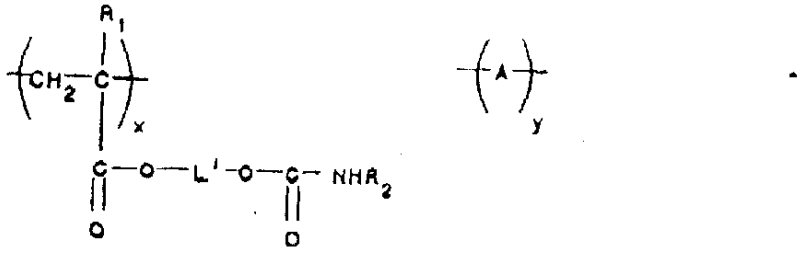
在分子式中，*A* 表示一种或多种烯属不饱和单体衍生的重复单元。这些与丙烯酸类单体共聚合的单体在本领域是已知的。它们包括丙烯酸或甲基丙烯酸的烷基酯如丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙

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；乙烯类单体如不饱和的异氰酸四甲基间二甲苯酯（*American Cyanamid* 有售，TMI^R）、苯乙烯、乙烯基甲苯等。

L 表示二价的连接基团，优选 1 至 8 碳原子的脂肪族连接基团、至多 8 个碳原子的环脂肪族连接基团、或 6 至 10 碳原子芳香族连接基团。*L* 的例子包括



$-CH_2-$，$-(CH_2)_2-$，$-(CH_2)_4-$ 等等。在一个优选的实施方案中，$-L-$ 以 $-COO-L'-$ 表示，其中 L' 中二价的连接基团。因而，在本发明的优选的实施方案中，聚合物组分(*a*)以下列分子式的无规重复单元表示：



在该分子式中，R_1、R_2、*A*、*X* 和 *Y* 的定义同上。L' 可以是二价的脂肪烃连接基团，优选含 1 至 8 个碳原子的脂肪链基团，如—

CH_2—、—$(CH_2)_2$—、—$(CH_2)_4$—等，或者是二价的环脂肪族连接基团，优选最多可含8个碳原子的环脂肪烃基，如环己基等。然而，根据聚合物的制备方法，也可以使用其它二价的连接基团。例如，如用氨基甲酸羟烷基酯加成于含异氰酸酯官能团的丙烯酸类聚合物上，连接基团 L' 将含有作为异氰酸酯残基的—$NHCOO$—氨酯基团。

本发明的组合物通过含氨基甲酸酯官能团聚合物(*a*)与组分(*b*)反应而固化，组分(*b*)是具有多官能团的化合物，这些官能团可与组分(*a*) 上氨基甲酸酯基反应。这样的反应性官能团包括氨基塑料交联剂或其 它化合物如酚/甲醛加成物上的活泼羟甲基或甲基烷氧基、异氰酸酯基、硅氧烷基、环碳酸酯基和酸酐基。化合物(*b*)的例子包括密胺甲醛树脂(包括单体密胺或聚合的密胺树脂，和部分或完全烷基化的密胺树脂)、脲树脂(例如，羟甲基脲如脲甲醛树脂，烷氧基脲如丁基化的脲甲醛树脂)、聚酸酐(如聚琥珀酸酐)、聚硅氧烷(如三甲氧基硅氧烷)。特别优选氨基塑料树脂和密胺甲醛树脂或脲甲醛树脂。更优选的氨基塑料树脂是可用于固化温度低于150℃的工艺中的、其中的一个或多个氨基氮原子上有氨基甲酸酯基取代基的氨 基 塑 料 树 脂 。该树脂见于同时递交、申请人为 *John W. Rehfuss* 的美国专利申请，题目为“用于固化聚合物组合物氨基甲酸酯去 官 能化的氨基塑料”(“ *Carbamate—Defunctionalized Aminoplast curing for polymer*

Compositions")。

本发明的可固化组合物可以有许多应用，如用于如铸造、模塑和涂料。在本发明的组合物中可以非限定性地使用溶剂。虽然本发明的组合物例如可以以主要为固体粉末或分散体的形式使用，但常常希望该组合物以主要为流体的形式使用，这可以通过使用溶剂而达到。该溶剂应既是含氨基甲酸酯官能团聚合物(*a*)的溶剂，又是组分(*b*)的溶剂。根据组分(*a*)和(*b*)的溶解性能，溶剂一般可以是任意有机溶剂和/或水。在一优选实施方案中，该溶剂是极性有机溶剂。更优选该溶剂是极性脂肪族溶剂或极性芳香族溶剂。更更优选溶剂是酮、酯、乙酸酯、非质子酰胺、非质子亚砜或非质子胺。可用溶剂的例子包括甲乙酮、甲基异丁基酮、乙酸正戊酯、乙二醇的丁基醚的乙酸酯、丙二醇的单乙醚的乙酸酯、二甲苯、*N*—甲基吡咯烷酮或芳香碳氢化合物的共混物。在另一优选实施方案中，溶剂是水或水与少量含水共溶剂的混合物。

本发明的组合物可以含有促进固化反应的催化剂。例如，当氨基塑料化合物、特别是单体密胺用作组分(*b*)时，可以使用强酸催化剂以促进固化反应。这些催化剂在本领域是熟知的，例如它包括对甲苯磺酸、二壬基萘二磺酸、十二烷基苯磺酸、磷酸苯酯、马来酸单丁酯、磷酸丁酯、羟基磷酸酯。本发明的组合物可用的其它催化剂包括路易斯酸、锌盐和锡盐。

在本发明的一个优选实施方案中，本发明组合物用作涂料组

合物。在该组合物中可以含有溶剂，其含量为约0.01%(重量)至约99%(重量)，优选为约10%(重量)至约60%(重量)，更优选为约30%(重量)至约50%(重量)。

可以用本领域已熟知的几种方法中的任一方法将涂料组合物涂敷于工件上。这些方法例如包括喷涂、蘸涂、辊涂、帘流涂布等等。汽车车身的板的涂敷优选喷涂。

在一特别优选的实施方案中，本发明组合物作为"彩色加透明"组合涂料的一部分，用作涂敷于颜料底漆之上的透明和/或无色的涂料组合物。这种组合涂料因其色彩浓度和液体式的光亮表面外观而很受欢迎。它们尤其适用于汽车涂料。本发明的组合物也可用作"彩色加透明"组合作料的底漆。

这种组合涂料的其它颜料底漆组合物在本领域是熟知的，这里不需详 细说明。本领域用于底漆组合物的已知聚合物包括丙烯酸类、乙烯类、聚氨酯类、聚碳酸酯类、聚酯类、醇酸树脂类和聚硅氧烷类 聚合物。优选的聚合物包括丙烯酸类和聚氨酯类聚合物。底漆聚合物优选可交联的聚合物，因而该聚合物包括一种或多种类型的可交联官能团。这样的官能团例如包括羟基、异氰酸酯、胺、环氧、丙烯酸酯、乙烯基、硅烷和乙酰乙酸酯基。这些基团可用这样的方 式屏蔽或保护，该方式可以使这些基团在希望的固化条件(通常为升高的温度)下去掉保护并发生交联反应。常用的可交联官能团包括羟基、环氧、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。

底漆聚合物可以是可自身交联的聚合物，或需要可以与聚合物上的官能团反应的另外的交联剂。聚合物含有羟基官能团时，交联剂例如可以是氨基塑料树脂、异氰酸酯和保护的异氰酸酯(包括异氰脲酸酯)、和含酸或酸酐官能团的交联剂。

零件模塑、浇铸、或用上述涂层涂敷以后，组合物置于固化条件下以固化涂料层。虽然可用许多固化方法，但是优选热固化。热固化一般是将涂敷的工件置于主要由辐射热源产生的升高的温度中实施。固化温度随交联剂中的保护基团的不同而改变，但它们一般在93℃和177℃之间，并且优选在121℃和141℃之间。固化时间根据所用的具体组分和涂层的物理常数和厚度的不同而改变，但典型的固化时间范围为15分钟至60分钟。

在下列的实施例中将进一步描述本发明。

制备1—含氨基甲酸酯官能团的丙烯酸聚合物

在5升的三颈圆底烧瓶上，中间口装备搅拌机，一个侧口装上热电偶以监测反应温度。通过这个侧口，还装备有通氮气管。另一侧口装有*Claissen*接口和冰冷凝管。

将198克氨酯级的混合芳香溶剂(*Solvesso*® 100)和225克氨酯级的甲苯投入烧瓶中。在通氮气的情况下搅拌混合物并加热至回流。混合物加热至回流温度127℃时，停止通氮气。

将923克*TMI*®(不饱和的异氰酸四甲基间二甲苯酯，

American Cyanamid)、692 克丙烯酸乙基己酯和 269 克 50%的过乙酸叔丁酯的无味溶剂油(*mineral spirits*)中的溶液投入另一容器中。该混合物在 3.5 小时内泵入上述回流溶剂中。第一批料加完以后，在 30 分钟内再加入 27 克的上述过乙酸叔丁酯溶液和 27 克氨酯级的混合芳香溶剂。第二批引发剂加入后，用 8.2 克的氨酯级的混合芳香溶剂冲洗泵并通过泵加入反应混合物中。然后反应混合物在回流温度 135℃下反应 1 小时。

在此回流阶段结束之后，将该反应物料冷却至 70℃。投入 1.1 克的二月桂酸二丁基锡并和该反应物料混合 5 分钟。随即在 30 分钟内将 565 克氨基甲酸羟丙酯投入反应混合物中。然后将该反应物料慢慢加热至 100℃并保持在此温度下反应，直至用红外光谱或滴定测出异氰酸酯官能团已消失。异氰酸酯消失时，向容器中加入 852g 的乙二醇的单丁基醚并使其均匀化。停止加热，从容器中移出含氨基甲酸酯官能团的丙烯酸聚合物。

制备 2—氨基甲酸酯改性的密胺

5 升的三颈圆底烧瓶，中间口装上真空密封的搅拌机，一个侧口装上热电偶以监测反应温度。另一个侧口暂时装上水冷凝管。通过收集容器和反应烧瓶这个侧口上的过冷凝管抽真空。

将 1708 克六甲氧基化的单体密胺和 1044 克氨基甲酸丁酯投入烧瓶中。慢慢加热至 60℃的同时，搅拌使混合物均匀。混合物温度达 60℃时，将 1.2 克的十二烷基苄磺酸投入容器中。移去冷凝

管，烧瓶接上真空装置。混合物以1℃/分的速度升温至100℃。混合物达70℃时，采用15—20″的真空度。收集在过冷冷凝管中冷却的甲醇。在100℃、25″真空度下，2.5小时内蒸出了化学计量的(279克)甲醇。然后，停止加热和抽真空，容器中投入433克的二甲苯，均匀化并从混合物中分离出氨基甲酸酯改性的密胺。

实施例1

合并下列物质以制备透明涂料组合物：

665克氨基甲酸酯化的丙烯酸聚合物(制备1)

167克氨基甲酸酯化的密胺(制备2)

345克乙酸丁酯

44克 *Exxate*^{R} 800(辛酸甲酯异构体)

19克 *Tinuvin*^{R} 384*B*

6克 *Tinuvin*^{R} 123

12克25%的活泼噁唑烷保护的十二烷基苯磺酸。

这种涂料组合物喷涂于已经以彩色的丙烯酸底漆喷涂并抛光的钢板上。用乙酸丁酯调整粘度为30秒。钢板在82℃烘烤10分钟，在132℃烘烤20分钟。

膜组成：底漆涂层　　15微米

　　透明涂层　　51微米

Tukon 硬度 13.5

MEK 摩擦200，轻微的擦痕。

实施例 2

合并下列物质以制备透明涂料组合物：

184 克氨基甲酸酯化的丙烯酸聚合物(制备 1)

60 克六甲氧基化的单体密胺

130 克乙酸丁酯

14 克乙酸丁基溶纤剂

6 克 *Tinuvin*® 384*B*

1.9 克 *Tinuvin*® 123

3.8 克活泼嗯唑烷保护的十二烷基苄磺酸

将这种涂料组合物喷涂于已经以彩色丙烯酸底漆喷涂并抛光的钢板上。用乙酸丁酯调整粘度为 20 秒。钢板在 82℃烘烤 10 分钟，在 132℃烘烤 20 分钟。

膜组成：　　底漆涂层　　15 微米

　　透明涂层　　58 微米

制备 3—含氨基甲酸官能团的丙烯酸聚合物

5 升的三颈圆底烧瓶，在中间口装上搅拌器，在一个侧口装上热电偶以监测反应温度，也通过这个口通入清除/吹扫用氮气。另一个口装上 *claissen* 接头和水冷凝管。

将 235 克二甲苯和 356 克乙酸戊酯投入上述烧瓶中。混合物在氮气保护下搅拌并加热至回流。混合物达回流温度 143℃时，不再继续通氮气。将 301 克苯乙烯、196 克乙酸乙基己酯、337 克甲基丙

烯酸乙基己酯、445 克甲基丙烯酸羟乙酯、226 克甲基丙烯酸环己酯、123 克的过乙酸叔丁酯在无味溶剂油（*mineral spirits*）中的 50%溶液和 116 克二甲苯投入另一容器中。在 4 小时内将该混合物泵入回流溶剂中。加料完成以后，通过泵将 35 克的二甲苯加入反应混合物中。反应混合物在回流温度 140℃下保持 1 小时。

该混合物冷却至 120℃并加入 205 克的脲。脲溶解时温度降低。反应混合物慢慢加热至 150℃，并保持在 150℃至完成剩余的合成反应。

然后将 2 克 *King Industry* 的催化剂 *Nacure*® *XP*－348（*metal* carboxylate），此时，用氮气喷吹反应容器以便于脲热分解形成的氨的抽出。

每隔 1 小时一次性补充少量催化剂(0.5 克)。以滴定监测反应中羟基的消失。滴定测定没有羟基时，停止喷吹氮气和加热，将 560 克甲基异丁基酮加入混合物中。使混合物均匀，然后分离出聚合物。

实施例 3

将 50 克由制备 3 得到的含氨基甲酸酯官能团的丙烯酸聚合物、7.7 克六甲氧基化的单体密胺和 0.6 克噁唑烷保护的十二烷基苄磺酸混合，制得涂料组合物。组合物涂敷于玻璃板上，随后抽真空以形成 200 微米厚的涂层。固化的涂料在 132℃下烘烤 30 分钟。该涂料通过了 200*MEK* 耐磨测验。

根据优选的实施例已详细描述了本发明。然而在本发明的基本思想和范围内，可以有许多变化和改进。