

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09D175/00

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96112709.0

[45] 授权公告日 2001 年 7 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1068620C

[22] 申请日 1996.10.4 [24] 颁证日 2001.5.2

[21] 申请号 96112709.0

[30] 优先权

[32] 1995.10.6 [33] US [31] 540,277

[32] 1996.8.15 [33] US [31] 698,522

[73] 专利权人 巴斯福公司

地址 美国新泽西

[72] 发明人 W·H·奥鲍姆 B·D·巴迈尔

J·D·麦杰 T·A·西弗

G·G·梅诺西克 P·J·哈里斯

J·W·雷福斯

[56] 参考文献

US3959201A 1976.5.25 C09D3/48

审查员 李 旭

[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 王 杰

权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 可固化的涂料组合物

[57] 摘要

一种可固化涂料组合物,含有(A)氨基甲酸酯—或脲—官能团化合物,它是下列化合物的反应产物:(1)含有一个氨基甲酸酯或脲基团或一个可以转变成氨基甲酸酯或脲基团的基团,和羟基官能团的化合物,它是下列化合物的反应产物:(a)含有一个氨基甲酸酯或脲基团或一个可以转变成氨基甲酸酯或脲基团的基团,和一个可与内酯或羟基羧酸反应的活性氢基团的化合物,和(b)内酯或羟基羧酸,和(2)可与化合物(A)(1)反应从而将化合物(A)(1)上的羟基转变成氨基甲酸酯基的组份,或含有可与化合物(A)(1)上的羟基和氨基甲酸酯或脲基团或可转变成氨基甲酸酯或脲基团的基团反应的基团的组份,(B)含有多个可与氨基甲酸酯或脲反应的基团的化合物。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 一种可固化涂料组合物，其特征在于含有

(A) 下列化合物的反应产物：

(1) 含有氨基甲酸酯或脲基团和羟基官能团的化合物，它是下列化合物的反应产物：(a) 含有氨基甲酸酯或脲基团或可以转变成氨基甲酸酯或脲基团的基团，和可与内酯或羟基羧酸反应的活性氨基的化合物，和 (b) 内酯或羟基羧酸，和

(2) 可与化合物 (A) (1) 反应从而将化合物 (A) (1) 上的羟基转变成氨基甲酸酯基的组份，或含有可与在化合物 (A) (1) 上的羟基和氨基甲酸酯或脲基团或可转变成氨基甲酸酯或脲的基团反应的基团的组份，

(B) 含有多个可与氨基甲酸酯或脲反应的基团的化合物。

2. 权利要求 1 的化合物，其特征在于处在化合物 (A) (1) (a) 上的所述活性氨基是羟基或伯氨基。

3. 权利要求 1 的涂料组合物，其特征在于所述化合物 (A) (1) (a) 是羟烷基氨基甲酸酯或羟烷基环状碳酸酯。

4. 权利要求 1 的涂料组合物，其特征在于所述化合物 (A) (1) (a) 是作为环状碳酸酯开环产物的 β -羟基氨基甲酸酯。

5. 权利要求 1 的涂料组合物，其特征在于 (A) (1) (b) 是内酯，其特征在于 (A) (1) (b) 内酯的当量与在 (A) (1) (a) 上活性氨基的当量之比为 0.1:1 到 10:1。

6. 权利要求 5 的涂料组合物，其特征在于 (A) (1) (b) 内酯的当量与在 (A) (1) (a) 上活性氨基的当量之比为 1:1 到 5:1。

7. 权利要求 1 的涂料组合物，其特征在于化合物 (B) 是氨基塑料。

8. 权利要求 1~7 中任一项的涂料组合物，其特征在于所述氨基塑料是蜜胺树脂。

9. 权利要求 1 的涂料组合物，其特征在于 VOC 小于 $300\text{kg}/\text{m}^3$ 。

10. 权利要求 1~7 中任一项的涂料组合物，其特征在于呈液态并含有小于 25% (重) 非反应性有机溶剂。

11. 权利要求 1~7 中任一项的涂料组合物, 其特征在于是透明涂料组合物。
12. 权利要求 1~7 中任一项的涂料组合物, 其特征在于还可含有颜料。
13. 权利要求 1~7 中任一项的涂料组合物, 其特征在于所述组份(A)(2)是将化合物(A)(1)上的羟基转变成氨基甲酸酯或脲的组份。
14. 权利要求 13 的涂料组合物, 其特征在于所述组份(A)(2)是烷基氨基甲酸酯或羟烷基氨基甲酸酯。
15. 根据权利要求 13 的涂料组合物, 其特征在于所述组份(A)(2)是脲的热分解副产物。
16. 权利要求 13 的涂料组合物, 其特征在于所述组份(A)(2)含有碳酰氯和氨。

说明书

可固化的涂料组合物

本发明涉及可固化的涂料组合物，特别是涉及用氨基甲酸酯—或脲—官能团化合物作为其组份之一的可固化组合物。

可固化涂料组合物如热固性涂料广泛用于涂料领域。它们经常用于汽车和涂料工业的面涂。色层加透明层（color-plus-clear）复合涂料用作需要具有优良的光泽、颜色浓度、映象的清晰度或特殊的金属效果的面涂是特别有效的。汽车工业广泛采用这些涂料用于汽车的车身。但是，色层加透明层复合涂料需要在透明涂料中具有相当高的透明性以获得所需的视觉效果。为了获得所需的视觉效果如高的映象清晰度（DOI），光泽度高的涂料还需要在涂料的表面产生低程度的视觉偏差。

这种涂料对被称为环境侵蚀的现象特别敏感。环境侵蚀表现为在涂层的面漆上面或里面不能被擦掉的点或斑痕。

可固化涂料组合物以具有本领域推荐的氨基甲酸酯或脲官能度的可固化组份为主要成分，来提供耐侵蚀涂料，例如 US 专利 5356669 和 WO94/10211。

除了耐环境侵蚀之外，还需要许多其它性质。例如，还希望提供具有高度柔韧性的涂料。如果涂料被置于其上的基材本身具有强的柔韧性，如在塑料、皮革或织物基材的情况下，它就是特别有利的。

为降低挥发性有机物的含量（VOC），还需要减少涂料组合物所需溶剂的量，这是对环境有利的。

最后，还希望提供不同类型的氨基甲酸酯—或脲—官能团物质的选择性，来提供具有如耐久性、硬度和耐刻痕、划痕、溶剂和酸等性质的良好组合。

本发明提供了一种涂料组合物，含有

(A) 氨基甲酸酯—或脲—官能团化合物，它是下列化合物的反应产物：



(1) 含有一个氨基甲酸酯或脬基团或一个可以转变成氨基甲酸酯或脬基的基团和羟基官能团的化合物，它是下列化合物的反应产物，(a) 含有一个氨基甲酸酯或脬基团或一个可以转变成氨基甲酸酯或脬基的基团，和一个可与内酯或羟基羧酸反应的活性氨基团的化合物，和 (b) 内酯或羟基羧酸，和

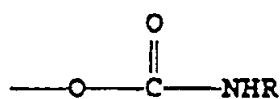
(2) 可与化合物 (A) (1) 反应从而将化合物 (A) (1) 上的羟基转变成氨基甲酸酯基的组份，或含有可与在化合物 (A) (1) 上的羟基和氨基甲酸酯或脬基团或可转变成氨基甲酸酯或脬基的基团反应的基团的组份，

(B) 含有多个可与氨基甲酸酯或脬反应的基团的化合物。

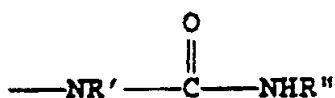
本发明提供的涂料具有如耐久性、硬度和耐刻痕、划痕、溶剂和酸等性质的良好组合。本发明的涂料组合物还提供了低水平的 VOC，并可用于制备适用在柔韧基材上的具备良好柔韧性的涂料。

根据本发明，化合物 (A) 具有氨基甲酸酯或脬的官能度，并且通过含有氨基甲酸酯或脬基团或可以转变成氨基甲酸酯或脬基的基团和羟基的化合物 (A) (1) 与化合物 (A) (2) 反应形成。化合物 (A) (1) 是至少有一个氨基甲酸酯或脬基（或可以转变成氨基甲酸酯或脬基的基团）和一个活性氨基的化合物 (A) (1) (a) 与内酯或羟基羧酸 (A) (1) (b) 的反应产物。

通常氨基甲酸酯基团的特征在于通式：



其中 R 是 H 或优选 1 到 4 个碳原子的烷基。优选 R 是 H 或甲基，更优选 R 是 H。脬基团的特征通常在于通式：



其中 R' 和 R'' 分别代表 H 或优选 1 到 4 个碳原子的烷基，或 R' 和 R'' 共同形成杂环结构（例如其中 R' 和 R'' 形成亚乙基桥）。



化合物(A)(1)可以通过内酯或羟基羧酸与具有活性氢的化合物反应生成,上述具有活性氢的化合物能够打开内酯的环(例如羟基、伯胺、酸)或者与羟基羧酸和氨基甲酸酯或脬基团或可以转变成氨基甲酸酯或脬的基团进行缩合反应。当含有活性氢和可转变成氨基甲酸酯或脬的基团的化合物用于与内酯或羟基羧酸反应时,基团转变成氨基甲酸酯或脬的反应可以在开环反应过程中或在其之后完成。 β -羟基氨基甲酸酯可以通过借助与后续段落所述类似的方法进行环状碳酸酯开环而获得。

含有氨基甲酸酯或脬基团和一个活性氢的化合物是本领域已知的。例如羟烷基氨基甲酸酯如羟丙基氨基甲酸酯和羟乙基亚乙基脬是众所周知的并可从市场购得。专利US2842523记载了氨基氨基甲酸酯。羟基脬的制备也可通过恶唑烷酮与氨或伯胺反应,或者通过环氧乙烷与氨反应生成氨基醇,并接着将此化合物的胺基或其它氨基醇与氢氯酸反应,再与脬反应形成羟基脬来完成。氨基脬的制备例如可以通过酮与其中一个胺基被保护不反应(如通过位阻现象)的二元胺反应,接着与HNC(即脬的热分解产物),再与水的反应进行。可选择的替代方式是,这些化合物可以由如下所说的具有活性氢和可以转变成氨基甲酸酯或脬的基团的化合物开始制备,接着在与内酯或羟基羧酸的反应之前,将这些基团转变成氨基甲酸酯或脬。

可以转变成氨基甲酸酯的基团包括环状碳酸酯基团、环氧基和不饱和键。环状碳酸酯基可以通过与氨或伯胺反应转变成氨基甲酸酯基团,它们使环状碳酸酯开环形成 β -羟基氨基甲酸酯。环氧基可以通过首先与二氧化碳反应转变成环状碳酸酯基团而转变成氨基甲酸酯基团。此反应可以在从常压到二氧化碳超临界值的压力的任何压力下进行,但优选在高压(如60-150psi)下进行。反应温度优选在60-150 $^{\circ}$ C。有效的催化剂包括能活化环氧乙烷环的任何催化剂,如叔胺或季胺盐(例如溴化四甲基铵)、卤化有机锡和卤化烷基磷复合体组合物(如 $(\text{CH}_3)_3\text{SnI}$, Bu_4SnI , Bu_4PI 和 $(\text{CH}_3)_4\text{PI}$)、优选与冠状醚结合的钾盐(如 K_2CO_3 , KI)、辛酸锡、辛酸钙和类似物。可将环状碳酸酯基团接着转变成如上所述的氨基甲酸酯基团。任何不饱和的键转变成氨基甲酸酯基都是通过首先与过氧化物反应转变成环氧基,再与二氧化碳反应形成环状碳酸酯,接着与氨或伯胺反应形成氨基甲



酸酯。

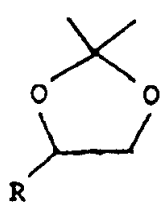
其它基团，如羟基或异氰酸酯基团也可转变成氨基甲酸酯基团形成化合物(A)(1)(a)。但是，如果这些基团是在化合物(A)(1)(a)上，并接着在与内酯或羟基羧酸反应之后转变成氨基甲酸酯，它们就会被保护住，致使它们不能与内酯、羟基羧酸或其它活性氢反应。当这些基团的保护是不可能时，向氨基甲酸酯或脲的转变将不得不先于与内酯或羟基羧酸的反应完成。羟基可以通过与单异氰酸酯（例如甲基异氰酸酯）形成仲氨基甲酸酯基团的反应，或与氰酸（它可通过热分解脲即时形成）形成伯氨基甲酸酯（即未取代氨基甲酸酯）的反应转变成氨基甲酸酯基团。此反应优选在采用本领域已知的催化剂情况下进行。羟基也可以与碳酰氯反应，再与氨反应形成含有伯氨基甲酸酯基团的化合物，或者通过羟基与碳酰氯反应，再与伯胺反应形成含有仲氨基甲酸酯基团的化合物。其它的途径是将异氰酸酯与化合物如羟烷基氨基甲酸酯反应，形成氨基甲酸酯-封端的异氰酸酯衍生物。例如，在甲苯二异氰酸酯上的一个异氰酸酯基团可与羟丙基氨基甲酸酯反应，接着另一个异氰酸酯与过量的多羟基化合物反应形成羟基氨基甲酸酯。最后，氨基甲酸酯的制备可以通过将酯基转移来完成，其中羟基与烷基氨基甲酸酯（例如甲基氨基甲酸酯，乙基氨基甲酸酯，丁基氨基甲酸酯）反应形成含伯氨基甲酸酯的化合物。此反应是在热，优选存在催化剂如有机金属催化剂（例如二月桂酸二丁基锡）情况下进行。用于制备氨基甲酸酯的其它技术也是本领域已知的，并在 P. Adams 和 F. Baron 的“Ester of Carbamic Acid”, Chemical Review, 1965 第 5 卷中得到描述。

诸如恶唑烷酮之类物质可以在与内酯或羟基羧酸反应之后转变成脲。例如，羟乙基恶唑烷酮可用于引发与内酯或羟基羧酸的反应，接着进行氨或伯胺与恶唑烷酮的反应，生成脲官能团。

其它基团，如氨基或异氰酸酯基团也可转变成脲基团，形成化合物(A)(1)(a)。但是，如果这些基团是在化合物(A)(1)(a)上，并接着在与内酯或羟基羧酸反应之后转变成脲，它们就被保护住了，致使它们被保护而不能与内酯、羟基羧酸或其它活性氢反应。当这些基团

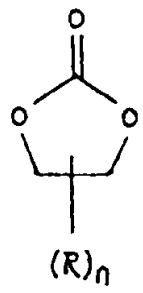
的保护是不可能时，向氨基甲酸酯或脲的转变将不得不先于与内酯或羧基羧酸的反应完成。氨基转变成脲基团是通过与单异氰酸酯（如甲基异氰酸酯）反应形成仲脲基团，或与氰酸（可通过脲的热分解即时形成）反应形成伯脲基团。此反应优选在存在本领域已知的催化剂情况下进行。氨基也可以与碳酰氯反应，再与氨反应形成含有伯脲基团的化合物，或者通过氨基与碳酰氯反应，再与伯胺反应形成含有仲脲基团的化合物。其它的途径是将异氰酸酯与羟基脲化合物反应，形成脲-封端的异氰酸酯衍生物。例如，在甲苯二异氰酸酯上的一个异氰酸酯基团可与羟乙基亚乙基脲反应，接着另一个异氰酸酯基与过量的多羟基化合物反应形成羟基氨基甲酸酯。

具有一个活性氢和一个可转变成氨基甲酸酯的化合物优选种类是羟烷基环状碳酸酯。羟烷基环状碳酸酯可通过很多途径制得。一些象 3-羟丙基碳酸酯（即甘油碳酸酯）的羟烷基环状碳酸酯是工业上可得到的。环状碳酸酯化合物可以由几种不同途径的任意一种合成。一种途径包括将含环氧基的化合物与二氧化碳在一定条件并存在上述催化剂的情况下反应。环氧化物可以通过与β-丁内酯在存在这种催化剂的情况下反应。另一途径是乙二醇如甘油是在至少为 80℃ 温度下，与二乙基碳酸酯，在存在催化剂（如碳酸钾）情况下反应形成羟烷基碳酸酯。可选择的是，含结构如下的 1, 2-二醇的缩酮的官能化合物：



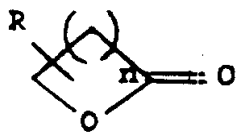
可以用水开环，优选用痕量的酸，形成 1, 2-乙二醇，它接着进一步与二乙基碳酸酯反应形成环状碳酸酯。

环状碳酸酯正如现有技术已知的那样，典型的含有 5-6-元环。由于其易于合成，并且易于得到，优选五元环。六元环可以通过碳酰氯与 1, 3-丙二醇在形成环状碳酸酯已知条件下反应来合成。实际应用的优选羟烷基环状碳酸酯用通式表示：



其中 R (或者如果 n 大于 1, 每一种情况下的 R) 是 1 - 18 个碳原子的羟烷基, 优选 1 - 6 个碳原子, 更优选 1 - 3 个碳原子, 可以是直链或支链的, 并可以有除羟基 (其本身可以是伯、仲或叔的) 之外的取代基, n 是 1 或 2, 其可被一个或多个其它取代基如保护住了的胺或不饱和基团取代。R 更优选是 $-C_mH_{2m}OH$, 其中羟基可以是伯或仲羟基, 并且 m 是 1 到 8, 最优选 R 是 $-(CH_2)_p-OH$, 其中羟基是伯羟基, p 是 1 到 2。

可被活性氢开环的内酯是已知的。它们包括例如, ϵ -己内酯、 γ -己内酯、 β -丁内酯、 β -丙内酯、 γ -丁内酯、 α -甲基- γ -丁内酯、 β -甲基- γ -丁内酯、 γ -戊内酯、 δ -戊内酯、 γ -壬内酯、 γ -辛内酯和戊内酯。在优选实施例中, 内酯是 ϵ -己内酯。用于本发明实际应用中的内酯的特征在于通式:



其中 n 是 1 到 7 的正整数, R 是一个或多个氢原子, 或者含 1 - 7 个碳原子取代的或未取代的烷基。

内酯开环反应典型是在高温 (如 80 - 150 °C) 下进行。反应物通常是液态的, 所以不需要溶剂。但是, 即使反应物是液态的, 在提高良好的反应条件情况下, 采用溶剂是有效的。任何不参与反应的溶剂都可采用, 包括极性的和非极性有机溶剂。有效的溶剂实例包括甲苯、二甲苯、甲乙酮、甲基异丁基酮和类似物。优选存在催化剂。有效的催化剂包括质子酸 (如辛酸, Amberlyst 15 (Rohm & Haas)), 和锡催化剂 (如辛酸亚锡)。可选择的是, 反应可以由在分子上形成羟基化合物的钠盐与内酯环反应开始。

内酯的开环反应如果有足够的内酯存在下, 就会伸长分子的链。可以通过改变氨基甲酸酯或脲化合物 (A) (1) (a) 和内酯 (A) (1) (b) 的相对量来控制链的长度。有羟基或胺基的内酯环的打开导致酯或

酰胺和羟基的形成。此羟基可以与其它可得到的内酯环反应，这样就加长了链。因此反应就通过内酯相对于起始反应物 (A) (1) (a) 的量的比例得以控制。在本发明的实践中，由 (A) (1) (b) 而来的内酯的当量与在 (A) (1) (a) 上的活性氢的当量的比优选从 0.1:1 到 10:1，更优选 1:1 到 5:1。当内酯被酸打开时，产生的化合物有酸基团，其可以通过已知的技术如与环氧乙烷反应转变成羟基。

具有羟基活性氢的化合物 (A) (1) 也可以与羟基羧酸反应形成氨基甲酸酯或脲官能化合物 (A)。有效的羟基羧酸包括二甲基羟基丙酸。羟基硬脂酸、酒石酸、乳酸、2-羟乙基苯甲酸和 N-(2-羟乙基) 亚乙基二胺三乙酸。反应可以在典型的酯转移条件进行如温度为从室温到 150 °C、存在酯转移催化剂如辛酸钙、金属氢氧化物 (如 KOH)、I 或 II 族金属 (如 Na、Li)、与冠状醚结合使用得以增效碳酸盐 (如 K₂CO₃)、金属氧化物 (如二丁基锡氧化物)、金属醇盐 (如 NaOCH₃、Al (OC₃H₇)₃)、金属酯 (如辛酸亚锡、辛酸钙) 或质子酸 (如 H₂SO₄)、MgCO₃、或 Ph₄SbI

。反应进行的条件也可以是室温下、存在聚合物负载的催化剂如由 R.Anand 在 Synthetic Communication 的 24 (19), 2743-47 (1994) 描述的 Amberlyst-15 (Rohm & Haas)，其公开内容被结合在此处以供参考。

化合物 (A) (1) 上的终端羟基接着通过与化合物 (A) (2) 反应被转变成氨基甲酸酯或脲，化合物 (A) (2) 与化合物 (A) (1) 反应将在化合物 (A) (1) 上的羟基转变成氨基甲酸酯或脲基团，或其含有与在化合物 (A) (1) 上的羟基反应的基团和氨基甲酸酯或脲基团或可以转变成氨基甲酸酯或脲的基团。

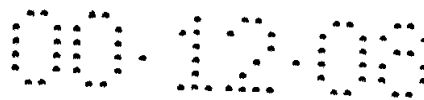
大量的化合物可以用作化合物 (A) (2) 将在化合物 (A) (1) 上的羟基转变成氨基甲酸酯基团。羟基转变成氨基甲酸酯基团可以通过与单异氰酸酯 (如甲基异氰酸酯) 的反应形成仲氨基甲酸酯基团，或者与氰酸 (通过脲的热分解形成) 形成伯氨基甲酸酯基团 (即未取代氨基甲酸酯)。此反应优选在已知的催化剂存在下完成。羟基也可以与碳酰氯反应，接着与氨反应形成含有一个 (或多个) 伯氨基甲酸酯基团的化合物，或者通过



羟基先与碳酰氯，再与伯胺反应形成含有仲氨基甲酸酯基的化合物。

各种化合物均可用作有一个可与在化合物(A)(1)上的羟基反应的基团和氨基甲酸酯或脲基团或可以转变成氨基甲酸酯或脲的基团的化合物(A)(2)。烷基氨基甲酸酯(如甲基氨基甲酸酯、丁基氨基甲酸酯)或取代的烷基氨基甲酸酯(如羟丙基氨基甲酸酯)可以与在化合物(A)(1)上的羟基进行酯转移反应。这种反应是在加热的，优选在有催化剂如有机金属催化剂(如二月桂酸二丁基锡)情况下进行。羟甲基丙烯酰胺可以与在化合物(A)(1)上的羟基反应，从而转变成氨基甲酸酯。在这个反应中，不饱和键与上述过氧化物、CO₂和氨反应。部分被保护的甲苯二异氰酸酯也可以用作化合物(A)(2)。在一个实施例中，在部分被保护的甲苯二异氰酸酯上的未被保护的异氰酸酯可与在(A)(1)上的羟基反应。另一个异氰酸酯可以是未被保护的并与羟烷基氨基甲酸酯(如羟丙基氨基甲酸酯)或羟基脲(如羟乙基亚乙基脲)反应。可供选择的是未被保护的异氰酸酯可与羟烷基氨基甲酸酯(如羟丙基氨基甲酸酯)或羟基脲(如羟乙基亚乙基脲)反应，接着去除另一个异氰酸酯基的保护，并与在化合物(A)(1)上的羟基反应。其它的多异氰酸酯可用于在(A)(1)的羟基上附加氨基甲酸酯或脲基团，但是它们会导致发生竞争性的副反应，其中多异氰酸酯与多于一个的(A)(1)分子，或多于一个的羟烷基氨基甲酸酯或羟基脲反应。

本发明的组合物通过氨基甲酸酯或脲官能团化合物(A)与组份(B)的反应而被固化，组份(B)是具有多个可与在组份(A)上的氨基甲酸酯或脲基团反应的官能团的化合物。这种可反应的基团包括在氨基塑料交联剂或在其它化合物如苯酚/甲醛加成物上的活性羟甲基或甲基烷氧基、硅氧烷或硅烷基团和酞基团。化合物(B)的实例包括蜜胺甲醛树脂(包括单体或聚合的蜜胺树脂和部分或全部烷基化的蜜胺树脂)、脲树脂(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)、N-羟甲基丙烯酰胺乳化剂、异丁氧基甲基丙烯酰胺乳液、聚酞(如聚琥珀酸酞)和硅氧烷或硅烷(如二甲基二甲氧基硅烷)。特别优选氨基塑料树脂如蜜胺甲醛树脂或脲甲醛树脂。还优选的是氨基塑料树脂，其中的一个或多个氨基氮用于



专利 US5300328 记载的固化温度低于 150℃ 的工艺被氨基甲酸酯基取代的。可以选择性的将一种溶剂用于本发明实际应用中的涂料组合物。本发明的涂料组合物可以不采用溶剂，特别是如果限制了组份(A)链的长度时。但是，在多数情况下，需要在涂料组合物中采用溶剂。这种溶剂应该作为氨基甲酸酯或脲官能团化合物(A)和组份(B)的溶剂。通常，根据组份(A)和(B)的溶解性，溶剂可以是任何有机溶剂和/或水。在优选实施方案中，溶剂优选是极性有机溶剂。更优选溶剂是极性脂肪溶剂或极性芳香溶剂。进一步优选的溶剂是酮、酯、乙酸酯、质子惰性酰胺、质子惰性亚砷、或质子惰性胺。有效的溶剂的实例包括甲基乙基酮、甲基异丁基酮、乙酸戊酯、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、或芳烃的掺合物。在另一实施方案中，溶剂可以是水或水与共溶剂的混合物。

用于本发明的涂料组合物可以包括催化剂改进固化反应。例如当氨基塑料化合物，特别是单体蜜胺用作组份(B)时，强酸催化剂可以用于促进固化反应。这种催化剂是已知的并且包括例如对甲苯磺酸、二壬基苯二磺酸、十二烷基苯磺酸、酸性磷酸苯酯、一丁基马来酸酯、丁基磷酸酯和羧基磷酸酯。其它也可用于本发明的组合物的催化剂包括路易斯酸、锌盐和锡盐。

尽管溶剂在涂料组合物中存在的量是约 0.01 到 99 重量百分比，但其优选是小于 35%，更优选小于 25%，最优选小于 15%。涂料组合物优选 VOC (VOC 在此处是根据 ASTM D3960 的 VOC 定义的) 小于 419.5kg/m³，更优选小于 300kg/m³，最优选小于 179.8 kg/m³。

涂料组合物可以通过任何已知的技术涂在制品上。这些技术包括，例如喷涂、浸涂、辊涂、幕涂等等。对于汽车的车体优选喷涂。采用本发明的涂料组合物可获得的一个有利结果是可以制备具有高度柔韧性的涂层。因此，在优选实施方案中，涂料用于其上的基材的柔韧性强，如塑料、皮革、或者织物基材。

可采用任何添加剂，例如表面活性剂、填料、稳定剂、湿润剂、分散剂、粘性改良剂、UV 吸收剂、HALS 等等都可结合入涂料组合物中。当

这种试剂为现有技术已知时，必须控制其采用的量，以免对涂料的性质造成不利的影 响。

在一个优选实施方案中，本发明的涂料组合物优选用于高光泽度的涂料和/或用于复合色层加透明层涂料的透明涂料。这里所用的光泽度高涂料是光泽度为 20 (ASTM D523 - 89) 或 DOI (ASTM E430 - 91) 至少 80 的涂料。在其它优选实施方案中，涂料组合物可以用于制备光泽度高和低光泽底漆或瓷漆。

当将本发明的涂料组合物用于光泽度高有色漆涂料时，这种颜料可以是有机的或无机的化合物或者带色物质、填料、金属的或其它无机的片材，如云母或铝片，以及其它本领域一般用作颜料的材料。组合物中采用颜料的量通常是组份 A 和 B 总量(不包括溶剂)的 2% 到 350% (即 P:B 是 0.02 到 3.5)。

当本发明的涂料组合物用作复合色层加透明层涂料的透明涂料时，带色底漆组合物可以是任何本领域公知的类型，这里不进行详细的描述。本领域已知在底漆组合物中采用的聚合物包括丙烯酸类、乙烯类、聚氨基甲酸酯类、聚碳酸酯类、聚酯类、醇酸树脂和硅氧烷。优选的聚合物包括丙烯酸类和聚氨基甲酸酯类。在本发明的一个优选实施方案中，底漆组合物也可采用氨基甲酸酯官能团的丙烯酸聚合物。底漆聚合物优选是可交联的，并因此包含一种或多种类型的交联官能团。这些基团包括，例如羟基、异氰酸酯、胺、环氧基、丙烯酸酯、乙烯基、硅烷和乙酰乙酸基团。这些基团可以被掩蔽或保护，以使它们在所需的固化条件，通常是高温下可以消除保护，并用于交联反应。有效的交联官能团包括羟基、环氧基、酸、酸酐、硅烷和乙酰乙酸基团。优选的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交联的，或者需要一个可与聚合物的官能团反应的单独交联试剂。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、异氰酸酯和被保护的异氰酸酯(包括异氰酸酯)、和酸或酸酐官能交联剂。这里所述的涂料组合物优选经历固化涂料层的条件。尽管可以采用不同的方法进行固化，仍优选热固化。通常热固化受到将涂敷制品



暴露于主要是由放射性热源提供的高温下的作用。固化温度将根据用于交联剂的特定保护基团而改变，但是其一般的范围在 93 - 177 °C 之间。本发明的涂料组合物甚至可以在相对低的固化温度下固化。这样，在优选实施方案中，对于被保护的酸催化体系来说，固化温度优选在 115 °C 和 150 °C 之间，更优选在 115 °C 到 138 °C 之间。对于未被保护的酸催化体系来说，固化温度优选在 82 和 99 °C 之间。固化时间将根据采用的特定组份和物理参数如涂层的厚度而改变，但是，典型的固化时间在 15 到 60 分钟，对被保护的酸催化体系优选为 15 - 25 分钟，对于未被保护的酸催化体系是 10 - 20 分钟。

下面将对本发明作进一步描述。

制备 1

在装有搅拌器、热电偶、氮气导管和冷凝器的三升三口烧瓶中，在氮气气氛下加入 841.5g 的羟丙基氨基甲酸酯、806.9g 的 ϵ -己内酯和 2.8g 的辛酸亚锡。将这种混合物加热到 130 °C。保持 5.5 小时，再冷却至室温。

制备 2

往 200 份制备 1 的产物中加 102.7 份的脲和 1.6 份的二亚乙基三胺。将体系加热至 130 °C，保持 1 小时。再将体系加热到 140 °C 5.5 小时。这就导致了由脲的热分解形成了氰酸，它与在制备 1 化合物上的羟基反应形成氨基甲酸酯基。产生的固体产物用乙酸乙酯洗涤，溶解在二氯甲烷中，过滤。二氯甲烷通过蒸发去除，产生最终产物。

实施例 1

将下列组份混合，压延到玻璃基材上形成 8mm 厚的层：

6.2g 制备 2 产物

1.7g Resimene 747 蜜胺树脂

0.04g 十二烷基苯磺酸

10g 乙酸戊酯

涂敷的玻璃基材在 250 ° F 烘烤 30 分钟，产生一层透明的指压干膜，使其俩次经过 200 甲乙酮，摩平表面刮痕。

本发明已参考优选实施方案进行了详细的描述。可以看出的是变体和改进都在本发明的范围之内。