



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101802042 A

(43) 申请公布日 2010.08.11

(21) 申请号 200880106418.3

(22) 申请日 2008.07.16

(30) 优先权数据

11/840,411 2007.08.17 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.03.10

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/008670 2008.07.16

(87) PCT申请的公布数据

W02009/025703 EN 2009.02.26

(71) 申请人 巴斯夫公司

地址 美国密执安

(72) 发明人 G·G·麦诺夫希克 P·J·哈里斯

S·E·巴拉坦 N·凯奥佐

W·H·奥尔伯姆 D·H·坎普贝尔

(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 18/28(2006.01)

C08G 18/46(2006.01)

C08G 18/38(2006.01)

C09D 201/02(2006.01)

权利要求书 6 页 说明书 37 页

(54) 发明名称

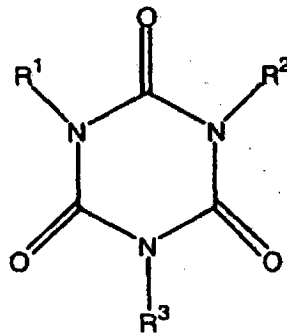
低 VOC 涂料中的物质和低聚物

(57) 摘要

一种涂料组合物,含有热固性粘结剂,所述粘结剂含有交联剂、具有能与所述交联剂反应的官能度的第一硬质材料、以及具有能与所述交联剂反应的官能度的第二软质材料。所述第一硬质材料是聚合物、低聚物或化合物,所述第一硬质材料的玻璃化转变温度为至少约 40°C,数均分子量为 2000 或更低,并且能与所述交联剂反应的官能度的当量重量为 150 ~ 600 克每当量。所述第二软质材料是一种化合物,其是四种或更多种异构体、近似异构体、和 / 或同系物结构的无定形混合物,并且具有 2 ~ 4 个官能团,所述官能团在固化条件下与所述交联剂形成热不可逆的连接键,其中每个官能团被至少 4 个碳原子与每个其他官能团隔开。所述第一硬质材料,还可具有约 220 ~ 约 850 克每当量的能在固化条件下与所述交联剂或者所述多种交联剂中的至少一种反应的官能度的当量重量,并且其是一种如下物质:当其单独与所述交联剂或者所述多种交联剂中的至少一种反应时,能形成具有 16 或更大的 Tukon 硬度的薄膜;所述第二软质材料还可具有 200 ~ 2000 克每当量能在固化条件下与所述交联剂或者所述多种交联剂中的至少一种反应的官能度,并且其是一种如下物质:当其单独与所述交联剂或者所述多种交

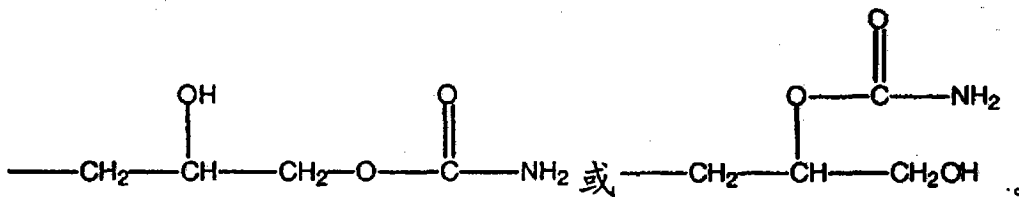
联剂中的至少一种反应时,能形成具有小于 4 的 Tukon 硬度的薄膜;同时所述涂料组合物形成具有约 7 ~ 约 12 的 Tukon 硬度的固化薄膜。

1. 涂料组合物,含有热固性粘结剂,所述粘结剂含有:
交联剂或多种交联剂,
第一硬质材料,其玻璃化转变温度为至少约 40℃,数均分子量为 2000 或更低,并且具有能在固化条件下与所述交联剂或者所述多种交联剂中的至少一种反应的官能度;
并且,其中
第二软质材料,其是四种或更多种化合物的无定形混合物,所述化合物中的每一种与至少一种其他化合物的关系是异构体、近似异构体、或者同系物结构,并且每种化合物具有 2~4 个官能团,所述官能团在固化条件下与所述交联剂或者所述多种交联剂中的至少一种形成热不可逆的连接键,其中每个官能团被至少 4 个碳原子与每个其他官能团隔开。
2. 如权利要求 1 所述的涂料组合物,其中,所述涂料组合物是非水性的。
3. 如权利要求 1 所述的涂料组合物,其中,所述第二软质材料的化合物是非对称的。
4. 如权利要求 1 所述的涂料组合物,其中,所述第二软质材料的化合物包括这样的化合物,所述化合物为异构体或近似异构体。
5. 如权利要求 1 所述的涂料组合物,其中,所述第二软质材料的一种化合物的至少两个官能团被不同于碳原子的原子彼此隔开。
6. 如权利要求 1 所述的涂料组合物,其中,所述无定形混合物具有约 1.5 或更低的多分散度。
7. 如权利要求 1 所述的涂料组合物,其中,进一步含有平均每分子中仅仅具有一个能与所述交联剂或所述多种交联剂中的至少一种反应的基团的物质。
8. 如权利要求 1 所述的涂料组合物,其中,所述第一硬质材料是低聚物或聚合物。
9. 如权利要求 1 所述的涂料组合物,其中,所述第一硬质材料具有至少约 60℃ 的玻璃化转变温度。
10. 如权利要求 1 所述的涂料组合物,其中,所述第一硬质材料具有约 150~约 600 克每当量能与所述交联剂或所述多种交联剂中的至少一种反应的官能度的当量重量。
11. 如权利要求 1 所述的涂料组合物,其中,所述第一硬质材料的能与所述交联剂或者所述多种交联剂中的至少一种反应的官能度包括氨基甲酸酯官能度。
12. 如权利要求 1 所述的涂料组合物,其中,所述第一硬质材料的官能度,能与所述交联剂或者所述多种交联剂中的至少一种进行反应,形成热不可逆的化学连接键。
13. 如权利要求 1 所述的涂料组合物,其中,所述第一硬质材料是具有约 1500 或更低的数均分子量的丙烯酸类聚合物。
14. 如权利要求 1 所述的涂料组合物,其中,所述第一硬质材料是具有如下结构的 β -羟基氨基甲酸酯或者 γ -羟基氨基甲酸酯化合物:

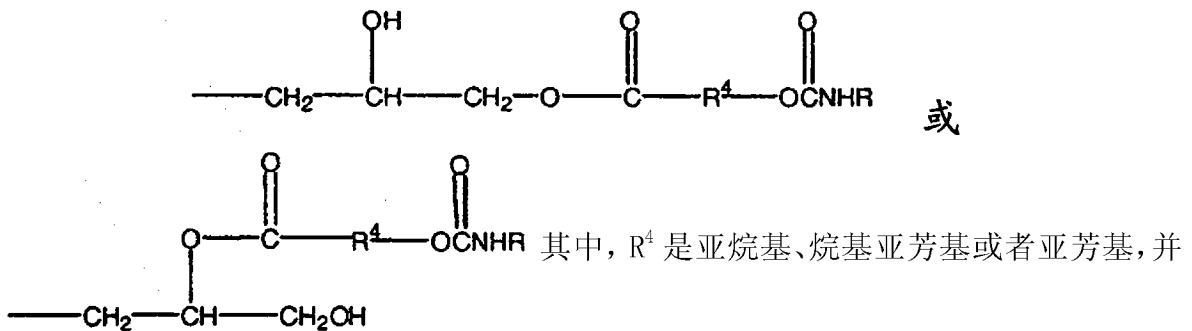


其中, R¹、R² 和 R³ 中的每一个独立地包括氨基甲酸酯基和位于所述氨基甲酸酯基的 β 或 γ 位的碳原子上的羟基。

15. 如权利要求 14 所述的涂料组合物, 其中, R¹、R² 和 R³ 中的每一个独立地为



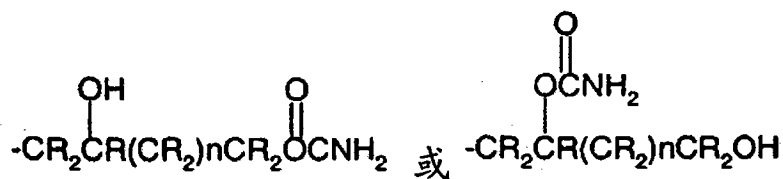
16. 如权利要求 14 所述的涂料组合物, 其中, R¹、R² 和 R³ 中的每一个独立地为



且 R 是 H 或烷基。

17. 如权利要求 16 所述的涂料组合物, 其中, R⁴ 为亚烷基, 并且 R 为 H。

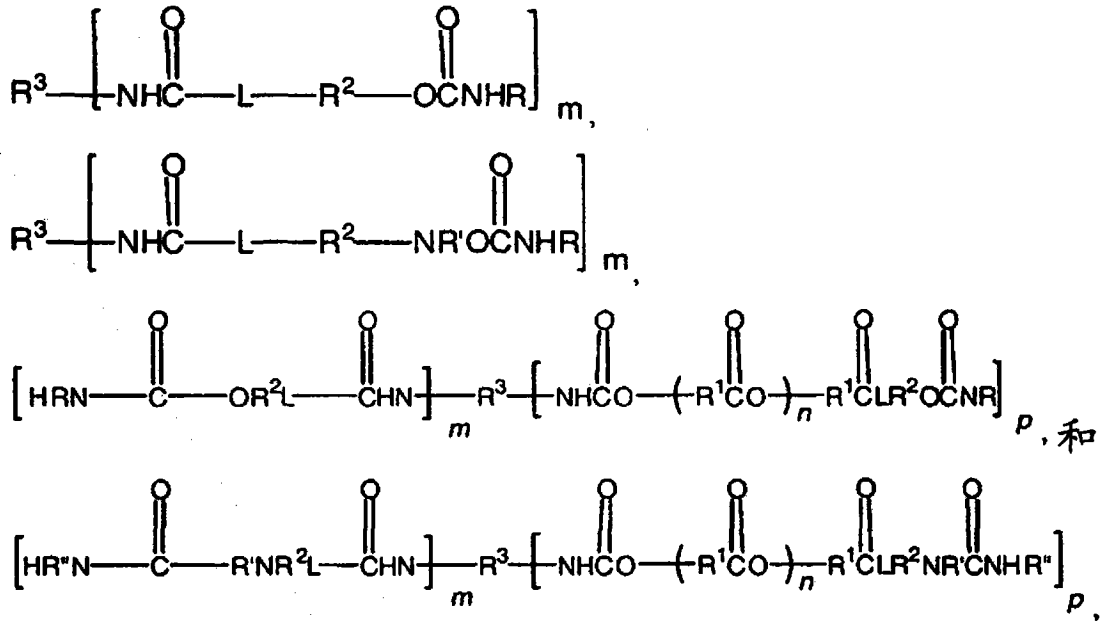
18. 如权利要求 14 所述的涂料组合物, 其中, R¹、R² 和 R³ 中的每一个独立地为



其中, 每个 R 独立地为 H 或含有 1 ~ 6 个碳原子的烷基, 并且其还可具有氧、氮、硅、硼、磷及它们的组合的杂原子连接基, n 为 1 ~ 4 的整数。

19. 如权利要求 1 所述的涂料组合物, 其中, 所述第一硬质材料具有至少两个氨基甲酸酯基或脲基。

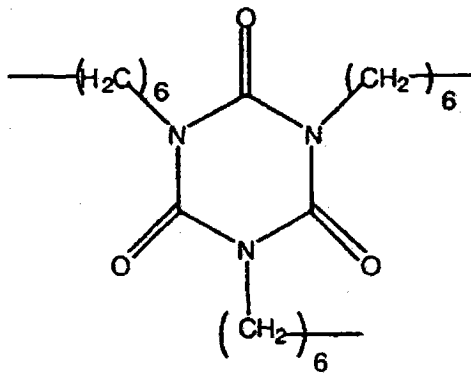
20. 如权利要求 19 所述的涂料组合物, 其中, 所述第一硬质材料具有选自如下组的结构:



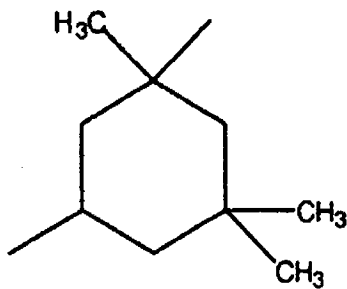
其中,R为H或者烷基;R'和R''彼此独立地为H或烷基,或者R'和R''一起形成杂环结构;R¹是亚烷基或者芳基亚烷基;R²是亚烷基或者取代的亚烷基;R³是亚烷基,烷基亚芳基,亚芳基,或者具有氰尿酸环、氨基基、脲基、碳二亚胺基、缩二脲结构、或者脲基甲酸酯基的结构;n为0~约10的整数;m是2~约6的整数;L是O、NH或者NR⁴,其中R⁴为烷基;p是1~5的整数;并且m+p为2~6的整数。

21. 如权利要求20所述的涂料组合物,其中R为H;R'和R''各自为H,或者R'和R''一起形成亚乙基桥键;R¹是5~10个碳原子的亚烷基;R²是约2~约4个碳原子的亚烷基或者取代的亚烷基;R³是亚烷基,或者具有氰尿酸环的结构;n为0~约5的整数;m是2或3;p是1或2;并且m+p为3。

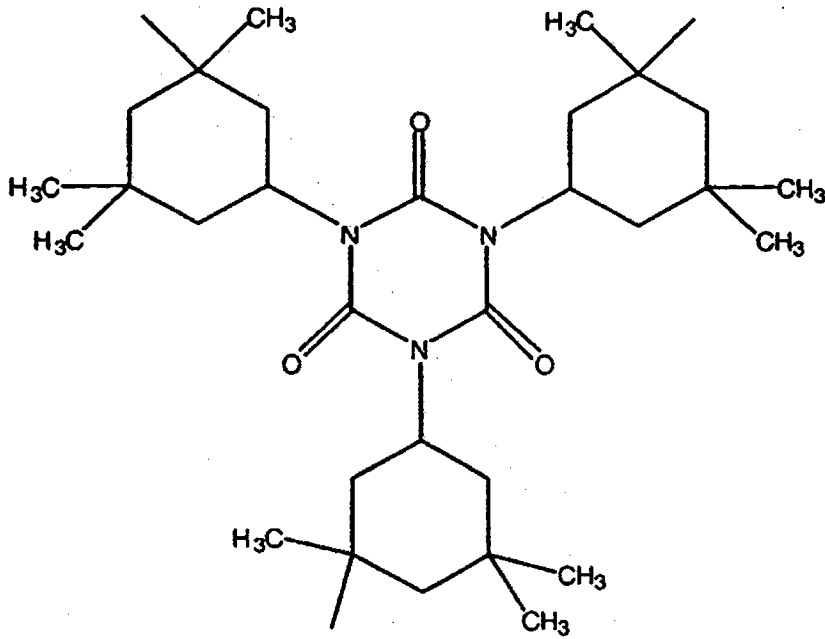
22. 如权利要求20所述的涂料组合物,其中R³选择如下组:六亚甲基,其中m+p为2,



其中m+p为3,



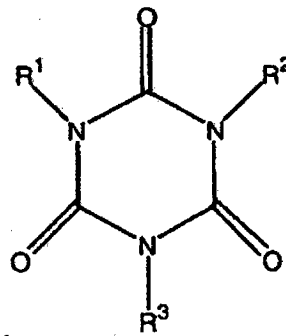
其中m+p为2,



其中 $m+p$ 为 3, 以及

它们的混合物, 并且 L 是氧原子。

23. 如权利要求 1 所述的涂料组合物, 其中所述第一硬质材料包括具有如下结构的化合物:



其中, R^1 、 R^2 和 R^3 中的每一个独立地为 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{LR}^4\text{F}$

其中, L 是氨基基或酯基, R^4 为亚烷基、烷基亚芳基或亚芳基, F 是含有能与所述交联剂或所述多种交联剂中的至少一种反应的官能度的烷基。

24. 如权利要求 1 所述的涂料组合物, 其中所述第二软质材料的所有官能团在固化条件下与所述交联剂或者所述多种交联剂中的一种形成不可逆的连接键。

25. 如权利要求 1 所述的涂料组合物, 其中所述第二软质材料的每个官能团与每个其他官能团通过至少 6 个碳原子隔开。

26. 如权利要求 1 所述的涂料组合物, 其中所述第二软质材料的每个官能团与每个其他官能团通过至少 10 个碳原子隔开。

27. 如权利要求 1 所述的涂料组合物, 其中不同于碳原子的原子将所述第二软质材料的至少两个官能团隔开。

28. 如权利要求 1 所述的涂料组合物, 其中所述第二软质材料的混合物具有约 1.2 或更低的多分散度。

29. 如权利要求 1 所述的涂料组合物,其中所述第二软质材料的至少一种化合物是非对称的。

30. 如权利要求 1 所述的涂料组合物,其中所述第二软质材料包含至少一种非环状的脂肪族化合物和至少一种脂环族化合物。

31. 如权利要求 1 所述的涂料组合物,其中所述第二软质材料包括多官能反应物与脂肪酸异构体、脂肪酸同系物、或者脂肪酸异构体和脂肪酸同系物二者的混合物的反应产物。

32. 如权利要求 1 所述的涂料组合物,其中所述第二软质材料包括多官能反应物与脂肪酸异构体、同系物或者异构体和同系物二者的环氧酯的混合物的反应产物。

33. 如权利要求 32 所述的涂料组合物,其中所述脂肪酸异构体、同系物或者二者的环氧酯是新链烷酸异构体、同系物或者二者的缩水甘油酯。

34. 如权利要求 33 所述的涂料组合物,其中所述多官能反应物选自自由多元羧酸及其酸酐所组成的组。

35. 如权利要求 33 所述的涂料组合物,其中所述第二软质材料具有氨基甲酸酯官能度。

36. 如权利要求 34 所述的涂料组合物,其中所述多元羧酸具有 2 个内酯基。

37. 如权利要求 1 所述的涂料组合物,其中所述第二软质材料包括超支化的化合物的混合物。

38. 如权利要求 37 所述的涂料组合物,其中所述超支化的化合物具有核,所述核是多元醇的残基。

39. 如权利要求 1 所述的涂料组合物,其中所述第二软质材料包含至少氨基甲酸酯官能度和羟基官能度。

40. 如权利要求 1 所述的涂料组合物,其中所述第二软质材料包括内酯或羟基羧酸与这样的化合物的反应产物,所述化合物具有氨基甲酸酯基或脲基或者能在所述反应之后被转化为氨基甲酸酯基或脲基的基团,以及能与所述内酯或羟基羧酸反应的基团。

41. 如权利要求 1 所述的涂料组合物,其中所述第二软质材料包括二乙基辛二醇二氨基甲酸酯的混合物。

42. 如权利要求 1 所述的涂料组合物,其中所述第二软质材料包括二乙基二辛二醇二脲基甲酸酯的混合物。

43. 经涂覆的基材,其是通过如下方法制备的,所述方法包括将权利要求 1 所述的涂料组合物作为清漆施加,并固化所施加的涂料组合物。

44. 涂料组合物,其含有热固性粘结剂,所述粘结剂含有:
交联剂或多种交联剂,

第一硬质材料,其具有约 220 ~ 约 850 克每当量的能在固化条件下与所述交联剂或者所述多种交联剂中的至少一种反应的官能度的当量重量,当所述第一硬质材料单独与所述交联剂或者所述多种交联剂中的至少一种反应时,能形成具有 16 或更大的 Tukon 硬度的薄膜;

并且

第二软质材料,其具有 200 ~ 2000 克每当量能在固化条件下与所述交联剂或者所述多种交联剂中的至少一种反应的官能度,当所述第二软质材料单独与所述交联剂或者所述多

种交联剂中的至少一种反应时,能形成具有小于 4 的 Tukon 硬度的薄膜;

其中,所述涂料组合物形成具有约 7 ~ 约 12 的 Tukon 硬度的固化薄膜。

45. 如权利要求 44 所述的涂料组合物,其中所述第二软质材料是四种或更多种化合物的无定形混合物,所述化合物中的每一种与至少一种其他化合物的关系是异构体、近似异构体、或者同系物结构,并且每种化合物具有 2 ~ 4 个官能团,所述官能团在固化条件下与所述交联剂或者所述多种交联剂中的至少一种形成热不可逆的连接键,其中每个官能团被至少 4 个碳原子与每个其他官能团隔开。

46. 经涂覆的基材,其是通过如下方法制备的,所述方法包括将权利要求 44 所述的涂料组合物作为清漆施加,并固化所施加的涂料组合物。

低 VOC 涂料中的物质和低聚物

技术领域

[0001] 本发明涉及涂料组合物,尤其是热固性工业涂料组合物,特别地为用于汽车面漆的涂料组合物,涂覆方法,以及由所述涂料组合物制备的经涂覆的制品。

背景技术

[0002] 本部分描述了与本发明有关的背景信息,其可为或不为现有技术。

[0003] 可固化热固性涂料组合物被广泛应用在涂料技术领域。它们通常被用作汽车和工业涂料工业中的面漆。这种面漆可为底漆、清漆、或者一道面漆。色漆加清漆(或者底漆-面漆)复合涂料,作为期望具有优异的光泽、色深度、图像清晰度或者特殊的金属效果的面漆,是特别有用的。汽车工业已将这种涂料广泛用于汽车车身覆盖件和装饰件如保险杠。

[0004] 但是,色漆加清漆复合涂料在面漆中要求具有非常高的透明度,以获得所期望的视觉效果。高光泽的涂料也要求在涂层的表面具有低水平的视觉象差(visual aberration),以获得所期望的视觉效果如图形的高清晰度(DOI)。最后,这种复合涂料也必须同时提供所希望的成品漆膜的性质之间的平衡,所述性质如耐久性、硬度、弹性、以及耐环境侵蚀性、耐刮擦性、耐划伤性、耐溶剂性和/或耐酸性。

[0005] 为了获得在涂料工业中通常要求的极度光滑的饰面,涂料组合物在固化之前必须具有良好的流动性。当所述涂料组合物的流体性足以在其被施加到基材上之后、固化成硬膜之前的一些时间点上,呈现出光滑的外观时,可以观察到良好的流动。一些涂料组合物在其施加之后短时间显示出良好的流动;而其他组合物则仅仅是在施加高温之后才显示出良好的流动。

[0006] 赋予涂料组合物以流体性质和良好的流动性的一种方法是,向所述组合物中加入挥发性有机溶剂。这些溶剂能在涂覆过程中提供所期望的流动性和流动,而在暴露于升高的固化温度下会蒸发,仅仅留下涂料组分。

[0007] 但是,采用这种溶剂会使所述涂料组合物的挥发性有机物含量(VOC)增大。由于所述挥发性有机溶剂可能会对环境存在不利影响,许多政府规定对可使用的挥发性溶剂的用量做出了限制。提高涂料组合物的非挥发份百分含量(%NV),或者降低VOC,能使涂料组合物在环境顾虑、空气许可要求以及成本方面具有竞争优势。

[0008] 在降低涂料组合物、以及这种涂料组合物的组分中的挥发性有机物含量(VOC),同时避免现有技术的问题方面,存在持续性的需要。这必须在不牺牲所述组合物的无故障施加时所需的涂料组合物的流变性,同时仍然保持最佳水平的光滑度和外观的条件下完成。最后,任何这样的涂料组合物都必须能持续提供具有耐久性、硬度、弹性和耐碎落性、耐环境侵蚀性、耐刮擦性、耐划伤性、耐溶剂性和/或耐酸性的性质的良好组合的成品漆膜。

[0009] 更特别地,所期望的是提供一种反应性聚合物组合物,其含有在如下物质中聚合的成膜组分:所述物质在聚合方面是惰性的,但是在暴露于升高的固化温度时不会蒸发。理想地,这种物质可加入到并入所述成膜组分的热固性涂料组合物的成膜反应中。这种所期

望的使所述物质并入到最终的薄膜中的效果,能提高所述涂料的交联密度,并赋予有利的薄膜性质如耐侵蚀性、弹性、耐刮擦性和耐划伤性、或者耐碎落性。

[0010] 因此,有利的是提供一种能用于可固化的涂料组合物的反应性聚合物组合物,所述涂料组合物具有现有技术的粘结剂的许多优点,但是使所述可固化的涂料组合物具有更低水平的挥发性有机溶剂,同时能提供所期望的施加性质以及具有商业上可接受的外观和应用性能(特别是在耐刮擦性和耐划伤性方面)的成品漆膜。

[0011] 简述

[0012] 涂料组合物,其含有热固性粘结剂,所述粘结剂包含:交联剂或多种交联剂;具有能与所述交联剂或者与所述多种交联剂中的至少一种反应的官能度的第一硬质材料;以及具有能与所述交联剂或者与所述多种交联剂中的至少一种反应的官能度的第二软质材料。所述第一硬质材料是聚合物、低聚物或者化合物,所述第一物质的玻璃化转变温度为至少约 40°C,数均分子量为约 2000 或者更低,能与所述交联剂或者与所述多种交联剂中的至少一种反应的官能度的当量重量为约 150 ~ 约 600 克每当量。通过所述第一硬质材料与所述交联剂的反应形成的交联可为热可逆的、热不可逆的、或者二者的组合。所述第二软质材料是如下物质的无定形混合物:至少四种的异构化合物、近似异构体(其含义是指结构上的差异包括一个或两个氢原子的差异)化合物、或者同系物结构、或者这些的组合,其每一种分子都可为不对称的。所述第二软质材料的每一种分子都具有 2 ~ 4 个官能团,其中至少两个能在固化条件下与交联剂形成热不可逆的连接键,其中每个官能团通过至少 4 个碳原子与每个其他官能团隔开,并且除了所述 4 个或更多个碳原子之外还可通过其他种类的原子隔开。第二软质材料分子的混合物优选具有约 1.5 或更低的分散度。所述涂料组合物可为非水性的,所述官能度在固化条件下与所述交联剂或多种交联剂反应,也就是说,当所述涂料组合物被固化成热固性漆膜时发生反应。

[0013] 所述涂料组合物可任选含有其他成膜物质,如仅仅具有一个能与所述交联剂或者所述多种交联剂中的至少一种反应的基团(平均每分子)的物质。

[0014] 低聚物是具有相对少的单体单元的聚合物;通常,“低聚物”是指具有 10 个或更低单体单元的聚合物。“化合物”是指非聚合的物质。物质的玻璃化转变温度理论上可由例如 Fox 方程确定,或者通过差示扫描量热法(DSC)测量。物质的分子量可通过凝胶渗透色谱法(GPC)测定,特别地,当所述物质是低聚物或聚合物时,通过采用聚苯乙烯标物(polystyrene standards)。术语“热不可逆的连接键”是指连接键,其可逆过程在用于汽车涂料组合物的常规的固化程序下不受热的影响。适当的热不可逆的化学连接键的示意性例子为氨酯、脲、酯和醚。优选的热不可逆的化学连接键为氨酯、脲和醚,其中氨酯连接键是最优选的。在这种化学连接键是通过羟基和氨基塑料树脂之间的反应形成的情况下,这种连接键在交联过程中不会断裂并重组。应当认为,在特定情况下,在固化期间形成热不可逆的交联的过程中,可形成其他官能团。例如,在环氧基与酸性氢的反应过程中,可形成羟基。在所述热不可逆交联的形成过程中所形成的其他官能团(如羟基),也可与所述交联剂或者多种交联剂中的一种反应,并且可形成热可逆的或热不可逆的键。

[0015] 本发明的涂料组合物可在喷涂施加粘度下,采用非常少的有机溶剂制备。由于各组分的混合物的独特性质,所述组合物提供了具有优异的外观以及优异的耐久性的固化涂层。

[0016] 另一方面,我们公开了一种涂料组合物,其含有交联剂和(1)第一物质,其具有多个可交联的基团,并且具有约220~约850克每当量的当量重量,如果所述物质单独与所述涂料组合物的交联剂反应,能形成具有16或更高的Tukon硬度的薄膜;以及(2)第二物质,其具有多个可交联的基团,并且具有约200~约2000克每当量的当量重量,如果所述物质单独与所述交联剂反应,能形成具有小于4的Tukon硬度的薄膜。所述第一物质和第二物质以使得所述涂料组合物的固化的薄膜具有约7~约12的用量使用。更低的Tukon硬度会导致不可接受的积污;更高的Tukon硬度,具有较差的耐碎落性,并且在标准汽车涂料测试中会开裂。由所述第一和第二物质的组合所获得的涂料的性质优于采用单一物质所获得的、具有这两种物质的平均性质的那些涂料。

[0017] 本发明所用的“一个”和“一种”是指存在至少一个所述事物;在可能的情况下,可存在多个这种事物。除了在详述部分的末尾中所提供的工作实施例之外,在本说明书中,包括所附的权利要求书,各参数(例如用量或条件)的所有的数值,应当被理解为在所有情况下都是由术语“约”修饰的。当被用于数值时,“约”表示计算或测量允许在数值上存在稍许不精确度(在数值上与精确值存在某些近似;大约地或者合理地接近所述数值;几乎是)。如果由“约”所表示的不精确度在现有技术中不存在与这种通常的含义不同的其他理解,那么本发明所采用的“约”表示至少存在可能是由测量这些参数的通常的方法所造成的偏差。此外,范围的公开包括所有值以及在整个范围内进一步划分的范围的公开。

[0018] 由本发明所提供的说明使得其他应用领域变得容易知晓。应当认为,所述描述和具体实施例的目的仅仅意在说明,而非意在限制本发明的范围。

[0019] 详述

[0020] 下文的描述实质上仅仅是示例性的,且非意在限制本发明的内容,本发明的应用或用途。

[0021] 所述涂料组合物含有热固性粘结剂,所述粘结剂包含交联剂或多种交联剂、具有能与所述交联剂反应(或者如果存在多种交联剂,能与至少一种交联剂反应)的官能度的第一硬质材料,以及能与所述交联剂反应(或者如果存在多种交联剂,能与至少一种交联剂反应)的第二软质材料。所述第一硬质材料具有至少约40°C,优选至少约60°C的玻璃化转变温度,以及2000或更低的数均分子量,以及约150~约600,优选为约170~约570克每当量的能与所述交联剂或多种交联剂中的至少一种反应的官能度的当量重量。所述能与交联剂反应的官能度的适当的例子可包括,但不限于,含活性氢的官能团如氨基甲酸酯基、端脲基、羟基、羧基、环状酸酐基、环氧基、烷氧基硅烷基、氨基塑料官能团、异氰酸酯(封闭的或未封闭的)、环状碳酸酯、胺、醛、以及这些的组合。所述第一硬质材料的官能团的反应可产生化学连接键,所述连接键可为热可逆的或者热不可逆的。优选的官能团(ii)是羟基、伯氨基甲酸酯基、异氰酸酯基、氨基塑料官能团、环氧基、羧基及它们的组合。最优选的官能团(iii)是羟基、伯氨基甲酸酯基及它们的组合。这些优选的官能团与期望获得热可逆的或热不可逆的连接键无关。本领域技术人员将会知晓,在成膜组分(b)或交联组分(c)中选择相应的可反应的官能团才能决定得到的连接键是热可逆的或不可逆的。

[0022] 氨基塑料官能团可被定义为活性胺基与醛或甲醛的反应所获得的那些官能团。示意性的活性胺基是密胺、甘脲、苯胍胺、酰胺、氨基甲酸酯等。得到反应产物可被直接用作所述第一硬质材料的官能团,或者可在被用作所述第一硬质材料的官能团之前,用醇进行醚

化。所述氨基塑料可被进一步改性,以改变它的一些基本性质,例如通过与酰胺的反应,以提高用于粉末涂料中的得到的物质的 T_g ,如 Balwant 在美国专利 No. 5, 665, 852 中所讨论的那样。

[0023] 适于用作所述第一硬质材料的官能团的胺基可为伯或仲氨基,但是伯氨基是最优选的。

[0024] 在某些实施例中,所述第一硬质材料是低聚物或聚合物。在一个具体实施方案中,所述第一硬质材料包括丙烯酸类聚合物。所述丙烯酸类聚合物具有由 GPC(采用聚苯乙烯标物)测定的约 2000 或更低,优选约 1500 或更低的数均分子量,以及由 Fox 方程确定的至少约 40°C,优选为至少约 60°C 的理论玻璃化转变温度。所述丙烯酸类聚合物具有约 150 ~ 约 600 克每当量的当量重量。

[0025] 所述丙烯酸类聚合物具有能与所述交联剂反应或者如果所述涂料组合物含有多种交联剂时,能与至少一种交联剂反应的官能度。在本发明的一个优选的实施例中,所述第一硬质材料是具有氨基甲酸酯基的丙烯酸类聚合物。所述氨基甲酸酯基可通过如下方式,被引入所述聚合物中:采用氨基甲酸酯官能的单体进行聚合;或者通过使形成的聚合物上的官能团在进一步的反应中反应,从而在那个位置上得到氨基甲酸酯基。如果所述丙烯酸类聚合物 (b) 上的官能团是异氰酸酯基,所述异氰酸酯基能与羟烷基氨基甲酸酯基反应;或者与含羟基的环氧化物反应,其中环氧基随后通过与 CO_2 反应,然后再与氨反应,被转化为氨基甲酸酯基。优选地,使异氰酸酯官能的丙烯酸类聚合物与羟乙基氨基甲酸酯、羟丙基氨基甲酸酯、羟丁基氨基甲酸酯或它们的混合物反应。如果所述官能团是羟基,所述含氨基甲酸酯的化合物上的反应性基团可为烷基氨基甲酸酯基的氨基甲酸酯基的 $\text{C}(=\text{O})-\text{O}$ 部分或羟甲基上的氧,如与羟甲基丙烯酰胺 ($\text{HO}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$)。在烷基氨基甲酸酯基上的 $\text{C}(=\text{O})-\text{O}$ 基的情况下,聚合物上的羟基与 $\text{C}(=\text{O})-\text{O}$ 基进行酯交换反应,获得了连接在所述聚合物上的氨基甲酸酯基。在羟甲基丙烯酰胺的情况下,然后使不饱和双键与过氧化物反应从而转化为环氧基,然后与 CO_2 反应,形成环状碳酸酯基,然后与氨或伯胺反应,形成氨基甲酸酯基。如果所述聚合物上的官能团是羧基,所述羧基能与表氯醇反应从而形成单缩水甘油酯,所述单缩水甘油酯能通过 CO_2 反应并随后与氨反应,被转化为氨基甲酸酯。

[0026] 氨基甲酸酯官能度也可通过如下方式被引入到丙烯酸类聚合物中:使所述聚合物与具有能被转化为氨基甲酸酯基的基团的化合物反应,然后将所述基团转化为氨基甲酸酯基。具有能被转化为氨基甲酸酯基的基团的适当的化合物的例子包括,但不限于:含活性氢的环状碳酸酯化合物(例如,缩水甘油与 CO_2 的反应产物),其可通过与氨的反应被转化为氨基甲酸酯;单缩水甘油醚和酯,其能通过 CO_2 反应,然后与氨的反应被转化为氨基甲酸酯;烯丙醇,其中醇基能与异氰酸酯官能度反应,双键可通过与过氧化物反应,被转化为氨基甲酸酯;以及乙烯基酯,其中酯基能与异氰酸酯官能度反应,乙烯基可通过与过氧化物的反应,然后与 CO_2 反应,然后与氨反应,被转化为氨基甲酸酯。任意的上述化合物都可被用作含有氨基甲酸酯基或者含有能在与聚合物反应之前,通过将所述基团转化为氨基甲酸酯基而可转化为氨基甲酸酯基的基团的化合物。

[0027] 这种聚合物可由具有至少一个能进行自由基聚合的碳-碳双键的烯属不饱和单体制备。示例性的烯属不饱和单体包括,但不限于:含有 3 ~ 5 个碳原子的 α, β -烯属不饱和

和单羧酸,如丙烯酸、甲基丙烯酸和巴豆酸、以及这些酸的酯、腈和酰胺;具有 4~6 个碳原子的 α , β -烯属不饱和二元羧酸、以及这些酸的酸酐、单酯和二酯;乙烯基酯、乙烯基醚、乙烯基酮、以及芳族或杂环脂肪族 (heterocyclic aliphatic) 乙烯基化合物。也可采用氨基甲酸酯官能的烯属不饱和单体、环状碳酸酯官能的烯属不饱和单体、和 / 或异氰酸酯官能的烯属不饱和单体,最优选地,与其他烯属不饱和单体组合使用。适当的丙烯酸、甲基丙烯酸和巴豆酸的酯的代表性例子包括,但不限于:通过与具有 1~20 个碳原子的饱和脂肪族和脂环族醇的反应所获得的那些酯,如丙烯酸、甲基丙烯酸和巴豆酸的甲酯、乙酯、丙酯、异丙酯、正丁酯、异丁酯、叔丁基、2-乙基己酯、月桂酯、硬脂基酯、环己酯、三甲基环己酯、四氢糠基酯、硬脂基酯、磺乙基酯和异冰片基酯。所述官能团可进入所述丙烯酸类单体的酯部分中。例如,可被用于形成这种聚合物的羟基官能的丙烯酸类单体包括丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丁酯、甲基丙烯酸羟丁酯、丙烯酸羟丙酯等;氨基官能的丙烯酸类单体可包括甲基丙烯酸叔丁基氨基乙酯和丙烯酸叔丁基氨基乙酯;酸官能的单体可包括丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸;环氧官能的单体可包括丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯;烯属不饱和和异氰酸酯单体如间异丙烯基- α , α -二甲基苄基异氰酸酯(由 American Cyanamid 以 TMI® 出售)和甲基丙烯酸异氰酸基乙酯。环状碳酸酯烯属不饱和单体是本领域所公知的且包括甲基丙烯酸(2-氧-1,3-二氧戊环-4-基)甲酯。其他可聚合的烯属不饱和单体的代表性例子包括,但不限于,如富马酸酐、马来酸酐和衣康酸酐、以及与醇形成的单酯和二酯,所述醇如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇和叔丁醇。可聚合的乙烯基单体的代表性例子包括,但不限于,这样的化合物如醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、乙烯基醚如乙烯基乙醚、乙烯基和亚乙烯基卤、以及乙烯基乙基酮。芳族和杂环脂肪族乙烯基化合物的代表性例子包括,但不限于,例如,这样的化合物如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、叔丁基苯乙烯和 2-乙炔基吡咯烷酮。代表性例子包括丙烯酸和甲基丙烯酸的酰胺和氨基烷基酰胺、丙烯腈和甲基丙烯腈。

[0028] 对官能单体和共聚单体进行选择 and 配比,以提供为至少约 40°C,优选至少约 60°C 的玻璃化转变温度,以及约 150~约 600 克每当量的当量重量。对聚合条件(例如引发剂种类和浓度,链转移剂、单体浓度、反应温度等)加以选择,以提供约 2000 或更低的数均分子量,以及约 4000 或更低,优选为约 3000 或更低的重均分子量。

[0029] 制备氨基甲酸酯官能的丙烯酸类聚合物的一种方法为,制备在所述单体的酯部分中具有氨基甲酸酯官能度的丙烯酸类单体。这样的单体是本领域公知的,并且已描述在,例如美国专利 No. 3,479,328、3,674,838、4,126,747、4,279,833 和 4,340,497、5,356,669 和 W094/10211 中,其公开内容以引用方式并入本发明。一种合成方法包括:将羟基官能的单体与氰酸(其可通过脲的热分解而形成)反应,以形成氨基甲酰氧基羧酸酯(即,氨基甲酸酯改性的(甲基)丙烯酸酯)。另一种合成方法是将 α , β -不饱和羧酸酯与羟基氨基甲酸酯反应,以形成氨基甲酰氧基羧酸酯。又一种技术包括,通过将伯胺或仲胺或二胺与环状碳酸酯如碳酸亚乙酯反应而形成羟烷基氨基甲酸酯。然后,所述羟烷基氨基甲酸酯上的羟基通过与丙烯酸或甲基丙烯酸反应而被酯化,从而形成所述单体。制备氨基甲酸酯改性的丙烯酸类单体的其他方法在现有技术中已有描述,并且也可被采用。然后,所述丙烯酸类单体可与其他烯属不饱和单体一起,如果期望,通过本领域公和的技术,进行聚合。

[0030] 制备氨基甲酸酯官能的聚合物的另一个可选路径是,使已经形成的聚合物如丙烯

酸类聚合物,与其他组分反应,以形成连接在聚合物主链上的氨基甲酸酯官能基,如美国专利 No. 4, 758, 632 所述,其公开内容以引用方式并入本发明。制备可用作所述第二种组分的丙烯酸类聚合物的一种技术包括,在羟基官能的丙烯酸类聚合物的存在下热降解脲(以释放出氨和 HNC=O),从而形成氨基甲酸酯官能的丙烯酸类聚合物。另一种技术包括,使羟烷基氨基甲酸酯的羟基与异氰酸酯官能的丙烯酸类单体或乙烯基单体的异氰酸酯基反应,从而形成氨基甲酸酯官能的丙烯酸类树脂(acrylic)。异氰酸酯官能的丙烯酸类树脂是本领域公知的,并且已描述在,例如美国专利 4, 301, 257 中,其公开内容以引用方式并入本发明。异氰酸酯乙烯基单体是本领域公知的并包括不饱和间四甲基二甲苯异氰酸酯和甲基丙烯酸异氰酸基乙酯。又一种技术是使环状碳酸酯官能的丙烯酸类树脂上的环状碳酸酯基与氨反应,从而形成氨基甲酸酯官能的丙烯酸类树脂。环状碳酸酯官能的丙烯酸类聚合物是本领域公知的并描述在,例如 No. 2, 979, 514 中,其公开内容以引用方式并入本发明。另一种技术是将羟基官能的丙烯酸类聚合物,用烷基氨基甲酸酯进行转氨基甲酸酯化(transcarbamylate)。制备所述聚合物的更困难的,但是可行的方法是用羟烷基氨基甲酸酯对丙烯酸酯聚合物进行酯交换。

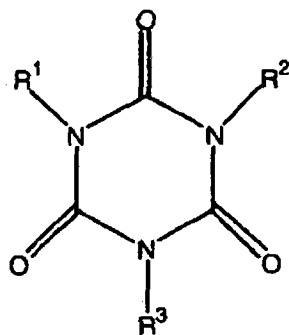
[0031] 羟基官能的丙烯酸类树脂可通过如下方法制备:将可加成聚合的羟基官能的单体如(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯和(甲基)丙烯酸羟丁酯进行共聚,其中采用(甲基)丙烯酸酯表明所述化合物可为丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。也可采用改性的丙烯酸类树脂。这种丙烯酸类树脂可为聚酯改性的丙烯酸类树脂或者聚氨酯改性的丙烯酸类树脂,这是本领域所公知的。用 ϵ -己内酯改性的聚酯改性的丙烯酸类树脂描述在 Etzell 等的美国专利 No. 4, 546, 046 中,其公开内容以引用方式并入本发明。聚氨酯改性的丙烯酸类树脂也是本领域公知的。它们已描述在,例如美国专利 No. 4, 584, 354 中,其公开内容以引用方式并入本发明。优选地,这种改性的丙烯酸类树脂也具有氨基甲酸酯官能团。

[0032] 所述丙烯酸类聚合物可包括:环氧基,其通过将(甲基)丙烯酸缩水甘油酯聚合而获得;羧基,其通过将(甲基)丙烯酸、马来酸酐和琥珀酸酐聚合而获得;异氰酸酯基,其通过将异氰酸酯官能的单体如 TMI (Cytec 出售) 或者异氰酸基乙基(甲基)丙烯酸酯聚合而获得;或者烷氧基硅烷基,其通过将单体如三烷氧基丙基甲硅烷基甲基丙烯酸酯聚合而获得。也可在聚合之前或之后将官能团引入到单体中,例如,通过(甲基)丙烯酸羟烷酯与环状酸酐的反应。

[0033] 具有官能团的单体可与一种或多种烯属不饱和共聚单体共聚。这种用于共聚的单体是本领域所公知的。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、甲基丙烯酸异癸酯等;以及乙烯基单体如不饱和的间四甲基二甲苯异氰酸酯、苯乙烯、乙烯基甲苯等。

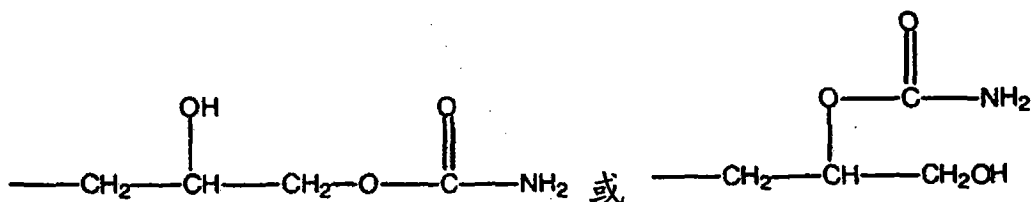
[0034] 在第二个具体实施方案中,所述第一硬质材料包括具有如下结构的 β -羟基氨基甲酸酯或 γ -羟基氨基甲酸酯:

[0035]



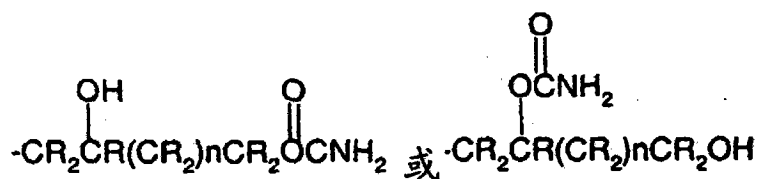
[0036] 其中,每个 R^1 、 R^2 和 R^3 独立地具有氨基甲酸酯基和位于所述氨基甲酸酯基的 β 或 γ 位的碳原子上的羟基。这种基团是通过使环状碳酸酯基与氨反应而形成的,其中,所述环状碳酸酯是五或六元环。在一个具体实施方案中, R^1 、 R^2 和 R^3 中的每一个独立地为:

[0037]



[0038] 在另一个具体实施方案中, R^1 、 R^2 和 R^3 中的每一个独立地为

[0039]



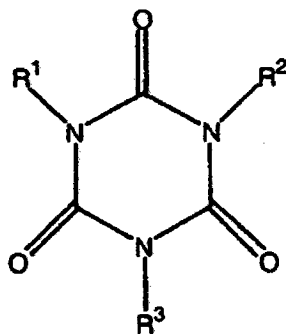
[0040] 其中,每个 R 独立地为 H 或者具有 1~6 个碳原子的烷基,并且其还可具有氧、氮、硅、硼、磷及它们的组合的杂原子连接基, n 为 1~4 的整数。在本发明的某些实施例中,作为烷基的 R 基团的数目为 0, 1 或 2, 并且 n 为 1。

[0041] 在一种合成方法中,所述第一硬质材料可由如下方法制备:首先将三缩水甘油基异氰脲酸酯与二氧化碳反应,从而将环氧乙烷基转化为环状碳酸酯基,然后与氨或者伯胺反应,将所述环状碳酸酯基转化为 β -羟基氨基甲酸酯基。所述 β -羟基氨基甲酸酯化合物可通过如下方法制备:首先将三缩水甘油基异氰脲酸酯与二氧化碳反应,从而将环氧乙烷基转化为环状碳酸酯基,然后与氨反应,从而将所述环状碳酸酯基转化为 β -羟基氨基甲酸酯基。三缩水甘油基异氰脲酸酯可商购获得,或者可通过将异氰脲酸与表卤醇,特别是表氯醇进行反应而制备。三缩水甘油基异氰脲酸酯的反应可在从大气压至超临界 CO_2 压力范围内的任意压力下进行,但是优选在升高的压力(例如,60-150psi)下。该反应的温度优选为 60-150 $^{\circ}C$ 。可用的催化剂包括使环氧乙烷环活化的任意物质,如叔胺或季铵盐(例如四甲基溴化铵)、络合有机锡卤化物与烷基磷卤化物的组合(例如, $(CH_3)_3SnI$ 、 Bu_4SnI 、 Bu_4PI 和 $(CH_3)_4PI$)、钾盐(例如 K_2CO_3 、 KI),优选与冠醚、辛酸锡、辛酸钙等组合使用。在另一种合成方法中,所述第一硬质材料可采用 γ -羟基氨基甲酸酯基进行制备,如美国专利 No. 6, 812, 300、6, 858, 674、6, 900, 270、6, 977, 309 和 5, 532, 061 所述。

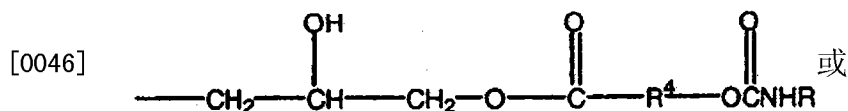
[0042] 环状碳酸酯基可通过与氨的反应被转化为氨基甲酸酯基,所述反应能将环状碳酸酯开环,从而形成 β 羟基氨基甲酸酯。所述氨可为无水的氨或者氨水(即 NH_4OH)。所述碳酸酯环可打开,从而得到上文对于 R^1 、 R^2 和 R^3 基团所示的两种异构结构。

[0043] 在第三个具体实施方案中,所述第一硬质材料含有还具有如下结构的氨基甲酸酯官能的化合物:

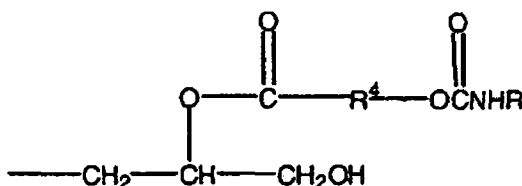
[0044]



[0045] 但是,其中每个 R^1 、 R^2 和 R^3 独立地为:



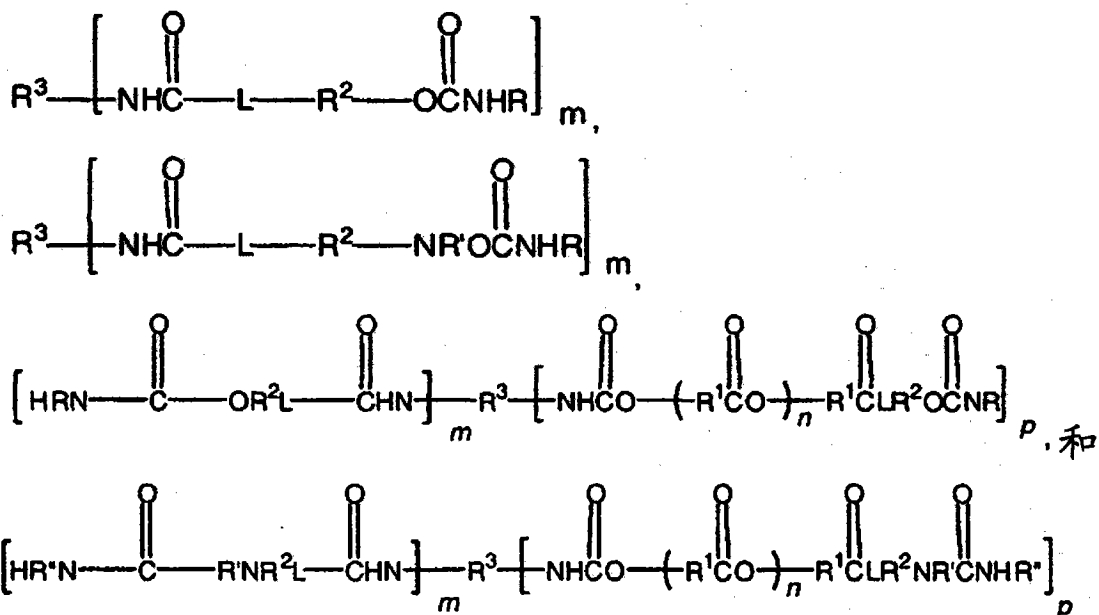
[0047]



[0048] 其中, R^4 为亚烷基(包括环亚烷基)、烷基亚芳基、亚芳基,优选亚烷基;并且 R 为 H 或烷基,优选为 H 或 1~4 个碳原子的烷基。在该具体实施方案中,所述第一硬质材料可通过使三缩水甘油基异氰脲酸酯与含有 1 个羧基和 1 个氨基甲酸酯基的化合物进行反应而制备。含有 1 个羧基和 1 个氨基甲酸酯基的化合物的非限制性例子包括环状酸酐与羟烷基氨基甲酸酯化合物的反应产物。适当的环状酸酐的非限制性例子包括马来酸酐、1,2-环己烷酸酐、邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、戊二酸酐、衣康酸酐、偏苯三酸酐、苯均四酸二酐和这些酸酐的烷基取代的形式,其中所述烷基的非限制性例子是含有 1~12 个碳原子的基团,其中所述烷基也可含有杂原子连接基,这种杂原子的非限制性例子为氧、氮、硅、磷、和含有他们的组合的基团,其中所述烷基侧基可具有烯属不饱和度。

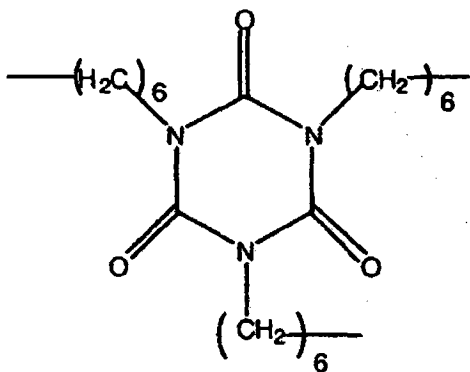
[0049] 在第四个具体实施方案中,所述第一硬质材料包括具有至少两个氨基甲酸酯基或脲基的氨基甲酸酯官能的化合物。对于所述第一硬质材料而言,这种优选的化合物可由下述结构中的任意一种表示:

[0050]



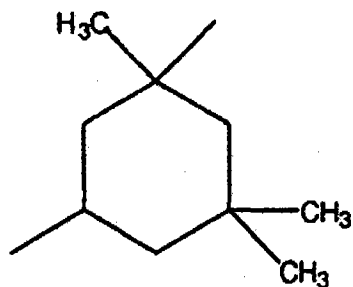
[0051] 其中, R 为 H 或者烷基, 优选为 H 或者 1 ~ 4 个碳原子的烷基; R' 和 R'' 彼此独立地为 H 或烷基, 或者 R' 和 R'' 一起形成杂环结构, 优选地, R' 和 R'' 各自独立地为 H 或者 1 ~ 4 个碳原子的烷基, 或者 R' 和 R'' 一起形成亚乙基桥; R¹ 是亚烷基或者芳基亚烷基, 优选为亚烷基, 特别地为 5 ~ 10 个碳原子的亚烷基; R² 是亚烷基或者取代的亚烷基, 优选具有约 2 ~ 约 4 个碳原子; R³ 是亚烷基 (包括环亚烷基), 烷基亚芳基, 亚芳基, 或者具有氰尿酸环、氨基甲酸酯基、脲基、碳二亚胺基、缩二脲结构、或者脲基甲酸酯基的结构, 优选为亚烷基 (包括环亚烷基) 或者具有氰尿酸环的结构; n 为 0 ~ 约 10 的整数, 优选为 0 ~ 约 5 的整数; m 是 2 ~ 约 6 的整数, 优选为 2 或 3; L 是 O、NH 或者 NR⁴, 其中 R⁴ 为烷基, 优选为 1 ~ 约 6 个碳原子的烷基; p 是 1 ~ 5 的整数, 优选为 1 或 2; 并且 m+p 为 2 ~ 6 的整数, 优选为 3。优选地, R、R' 和 R'' 各自为 H, 并且 R³ 为亚烷基 (包括环亚烷基)、烷基亚芳基、亚芳基、或者具有氰尿酸环的结构。在某些具体实施方案中, R³ 为选自六亚甲基 (其中 m+p 为 2)、

[0052]



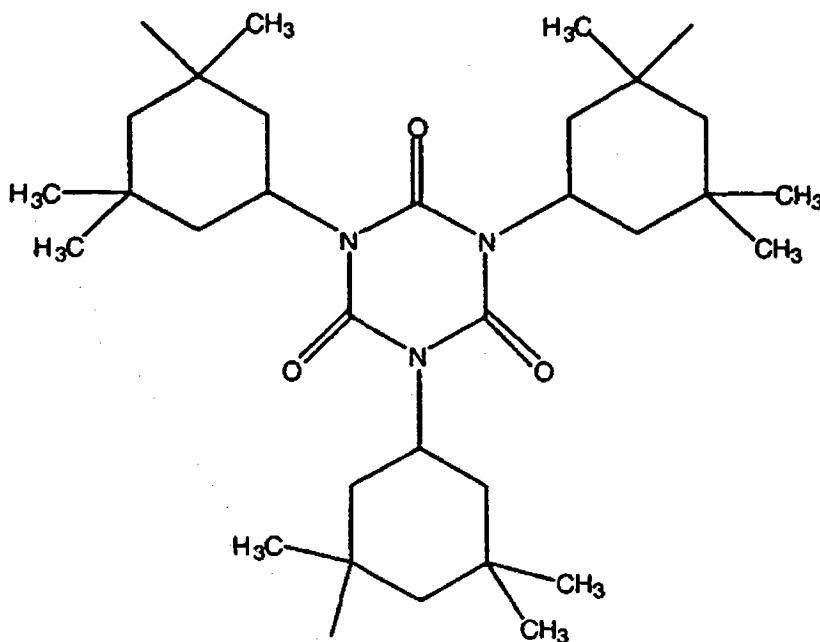
(m+p 为 3)、

[0053]



(m+p 为 2)、

[0054]



(m+p 为 3)、以及

[0055] 它们的混合物。L 优选为氧原子。

[0056] 所述第一硬质材料的这个具体实施方案可通过如下方法制备：使至少一种多异氰酸酯与具有氨基甲酸酯基或端脲基或能被转化为氨基甲酸酯基或端脲基的基团的化合物一起进行反应，然后与至少一种多异氰酸酯反应。

[0057] 所述第一硬质材料的这个具体实施方案优选具有氨基甲酸酯基或端脲基，更优选地具有氨基甲酸酯基，或者可具有能被转化为氨基甲酸酯基或端脲基的基团。在当所述第一硬质材料具有能被转化为氨基甲酸酯基或端脲基的基团时的情况下，转化为氨基甲酸酯基或端脲基是与包括多异氰酸酯的反应同时进行的，或者在此之后进行。可被转化为氨基甲酸酯基的基团包括环状碳酸酯基、环氧基和不饱和键。环状碳酸酯基可通过如下反应，被转化为氨基甲酸酯基：将其与氨或者伯胺反应，该反应使所述环状碳酸酯开环形成 β -羟基氨基甲酸酯。环氧基可通过如下反应，被转化为氨基甲酸酯基：首先通过与 CO_2 的反应，转化为环状碳酸酯基。这可在从大气压直至超临界 CO_2 压力范围内的任意压力下进行，但是优选为在升高的压力（如 60-150psi）下。该反应的温度优选为 60-150 $^\circ\text{C}$ 。可用的催化剂包括：能活化环氧乙烷环的任意物质，如叔胺或季铵盐（例如四甲基溴化铵）、络合有机锡卤化物与烷基磷卤化物的组合（例如， $(\text{CH}_3)_3\text{SnI}$ 、 Bu_4SnI 、 Bu_4PI 和 $(\text{CH}_3)_4\text{PI}$ ）、钾盐（例如 K_2CO_3 、 KI ），优选与冠醚、辛酸锡、辛酸钙等组合使用。然后，所述环状碳酸酯基可按上述方式，被转化为氨基甲酸酯基。任何不饱和键可通过如下反应，被转化为氨基甲酸酯基：首先

与过氧化物反应,从而转化为环氧基,然后与 CO_2 反应,从而形成环状碳酸酯,然后与氨或伯胺反应,从而形成氨基甲酸酯。

[0058] 其他基团,如羟基或异氰酸酯基也可被转化为氨基甲酸酯基。但是,如果在化合物上存在羟基的话,期望的是在与多异氰酸酯的反应之后,将那些基团转化为氨基甲酸酯基,它们要被封闭或保护,使得在初始反应过程中它们不发生反应;或者以过量的化学计量比使用,从而能预期存在一些未反应的基团,以用于随后转化为氨基甲酸酯基或端脲基。转化为氨基甲酸酯基或脲基也可在与多异氰酸酯的反应之前进行。羟基可通过如下反应,被转化为氨基甲酸酯基:使其与单异氰酸酯(例如甲基异氰酸酯)反应,从而形成仲氨基甲酸酯基(即,其中 R 为烷基的上述结构的氨基甲酸酯基);或者与氰酸(即可由脲的热分解原位形成)反应,形成伯氨基甲酸酯基(即,在上述氨基甲酸酯基的结构式中的 R 为 H)。该反应优选在催化剂的存在下进行,所述催化剂是本领域公知的。羟基也可与光气反应,然后与氨反应,形成伯氨基甲酸酯基;或者通过羟基与光气的反应,然后与伯胺反应,形成具有仲氨基甲酸酯基的化合物。另一种方法是使异氰酸酯与诸如羟烷基氨基甲酸酯的化合物反应,从而形成氨基甲酸酯封端的异氰酸酯衍生物。例如,甲苯二异氰酸酯上的一个异氰酸酯基能与羟丙基氨基甲酸酯反应,随后使另一个异氰酸酯基与过量的多元醇反应,形成羟基氨基甲酸酯。最后,氨基甲酸酯可通过酯交换方式制备,其中使羟基与烷基氨基甲酸酯(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基的化合物。该反应是在升高的温度下进行的,优选在催化剂,如有机金属催化剂(例如二月桂酸二丁基锡)的存在下进行。用于制备氨基甲酸酯的其他技术也是本领域公知的,并且已描述在,例如 P. Adams & F. Baron 的“Esters of Carbamic Acid”, Chemical Review, 第 65 卷, 1965。

[0059] 基团如噁唑烷酮基也可被转化为端脲基。例如,羟乙基噁唑烷酮可被用于与多异氰酸酯反应,然后将氨或伯胺与噁唑烷酮反应,生成端脲基官能团。

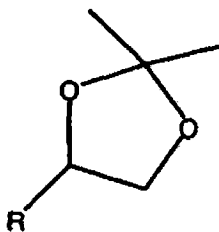
[0060] 除了所述氨基甲酸酯基或端脲基或者能被转化为氨基甲酸酯基或端脲基的基团之外,所述化合物还具有能与异氰酸酯官能度反应的基团。能与异氰酸酯官能度反应的适当的基团包括,但不限于:羟基、伯氨基和仲氨基。优选地,所述与多异氰酸酯反应的化合物具有羟基或伯氨基,作为能与异氰酸酯官能度反应的基团,更优选地为羟基。所述化合物具有至少一个能与异氰酸酯官能度反应的官能团,优选具有 1~约 3 个这样的基团,更优选地,其具有 1 个这种反应性基团。在一个优选的具体实施方案中,所述化合物具有氨基甲酸酯基和羟基。这种化合物的一个优选的例子是羟烷基氨基甲酸酯,特别是 β -羟烷基氨基甲酸酯。在另一个优选的具体实施方案中,所述与多异氰酸酯反应的化合物具有端脲基和羟基。

[0061] 能与多异氰酸酯反应的适当的化合物包括,但不限于,具有氨基甲酸酯基或端脲基,以及羟基或伯胺基或仲胺基的那些化合物中的任意物质。适当的这类化合物的示意性例子包括,但不限于:羟烷基氨基甲酸酯和羟亚烷基烷基脲,如羟乙基氨基甲酸酯、羟丙基氨基甲酸酯和羟亚乙基乙基脲。例如,羟丙基氨基甲酸酯和羟乙基亚乙基脲,是公知的并且可商购获得。氨基氨基甲酸酯已描述在美国专利 2,842,523 中。具有羟基和端脲基的化合物也可通过如下方法制备:将氨基醇的胺基与盐酸反应,然后与脲反应,从而形成羟基端脲基化合物。氨基醇可通过,例如,将噁唑烷酮与氨反应制备。氨基端脲基化合物可通过,例

如如下方法制备：将酮与具有一个受保护以免于反应（例如，通过空间位阻）的胺基的二胺反应，随后通过与 HNCO（例如，由脲的热分解产生）反应，最后与水反应。可选择地，这些化合物可通过如下方法制备：由具有能被转化为氨基甲酸酯基或端脲基的基团的化合物为起始物质，这些基团在下文描述，在与多异氰酸酯的反应开始之前，将所述基团转化为氨基甲酸酯基或端脲基。

[0062] 其它能与多异氰酸酯反应的其他适当的化合物包括：具有能与多异氰酸酯反应的基团、以及可被转化为氨基甲酸酯，如羟烷基环状碳酸酯的基团的那些。某些羟烷基环状碳酸酯如 3-羟丙基碳酸酯（即，甘油碳酸酯）可商购获得。环状碳酸酯化合物可通过若干不同的方法中的任一种合成。一种方法包括：将含环氧基的化合物与 CO₂ 在上文所述的条件和催化剂的存在下反应。环氧化物也可在这种催化剂的存在下，与 β-丁内酯反应。在另一种方法中，将类似甘油的二醇在至少 80°C 的温度下，在催化剂（例如碳酸钾）的存在下，与碳酸二乙酯反应，形成羟烷基碳酸酯。可选择地，具有如下结构的含 1,2-二醇的酮缩醇基的官能化合物可与水发生开环反应，优选与痕量的酸反应，形成 1,2-乙二醇，

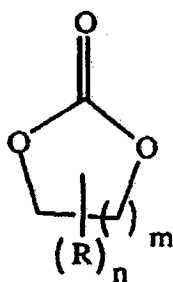
[0063]



[0064] 所述乙二醇然后进一步与碳酸二乙酯反应，形成环状碳酸酯。

[0065] 环状碳酸酯典型地具有 5 或 6 元环，这是本领域公知的。5 元环是优选的，因为它们容易合成，并且在商业上较易获得。6 元环可通过如下反应合成：使光气与 1,3-丙二醇在现有技术所已知的条件下反应，形成环状碳酸酯。尽管由 6 元环状碳酸酯的开环所形成羟基氨基甲酸酯基，比由 5 元环的开环所形成的那些稳定，但是 5 元环更易获得且没那么昂贵。在实施本发明的过程中所采用的优选的羟烷基环状碳酸酯可由下式表示：

[0066]



[0067] 其中，R（或者，如果 n 大于 1，每个 R）是 1-18 个碳原子，优选 1-6 个碳原子，更优选 1-3 个碳原子的羟烷基，其可为线性的或支化的，并且除了所述羟基之外，还可具有取代基；m 为 1、2 或 3，优选为 1 或 2，且 n 为 1 或 2；其可被一个或多个其他取代基，如封闭的胺或不饱和基团取代。所述羟基可位于伯、仲或叔碳上。更优选地，R 为 $-(CH_2)_p-OH$ ，其中羟基可位于伯或仲碳上，并且 p 为 1 ~ 8；甚至更为优选地，其中所述羟基位于伯碳上，并且 p 为 1 或 2。

[0068] 多异氰酸酯化合物的适当的例子包括脂肪族多异氰酸酯和芳族多异氰酸酯。可用

的多异氰酸酯包括单体异氰酸酯,例如脂肪族二异氰酸酯如亚乙基二异氰酸酯、1,2-二异氰酸基丙烷、1,3-二异氰酸基丙烷、1,6-二异氰酸基己烷(六亚甲基二异氰酸酯或者 HDI 或 HMDI)、1,4-亚丁基二异氰酸酯、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(IPDI);以及芳族二异氰酸酯和芳脂族二异氰酸酯,如甲苯二异氰酸酯的各种异构体、间二甲苯二异氰酸酯和对二甲苯二异氰酸酯、4-氯-1,3-亚苯基二异氰酸酯、1,5-四氢亚萘基二异氰酸酯、4,4'-二苄基二异氰酸酯和 1,2,4-苯三异氰酸酯。此外,可采用 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -四甲基二甲苯二异氰酸酯的各种异构体。也可采用单体异氰酸酯的异氰酸酯官能的低聚物或低分子量的反应产物,其可具有 2~约 6 个异氰酸酯基。它们的例子包括异氰脲酸酯、以及过量的异氰酸酯与多元醇的反应产物,如 3 摩尔二异氰酸酯与 1 摩尔三元醇的反应产物(例如,3 摩尔 IPDI 与 1 摩尔三羟甲基丙烷反应,或者 2 摩尔 IPDI 与 1 摩尔新戊二醇反应);异氰酸酯与脲的反应产物(缩二脲);以及异氰酸酯与氨基的反应产物(脲基甲酸酯)的反应产物。所述多异氰酸酯优选每分子具有 2~4 个异氰酸酯基,更优选地,所述多异氰酸酯每分子具有 2 或 3 个异氰酸酯基。异氰脲酸酯如异佛尔酮二异氰酸酯或六亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯是特别优选的。在一个优选的具体实施方案中,所述多异氰酸酯是异佛尔酮二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯的异氰脲酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯的异氰脲酸酯、或这些的组合。在另一个优选的具体实施方案中,所述多异氰酸酯是二异氰酸酯与多元醇的异氰酸酯官能的单体的或低聚物的,优选单体的反应产物。这种反应产物可通过使 1 摩尔二异氰酸酯与每当量的多元醇反应制备。这种封端优选是通过使至少 2 当量的二异氰酸酯的异氰酸酯基与每当量的所述多元醇的羟基进行反应而完成的。所述二异氰酸酯优选为异佛尔酮二异氰酸酯或者六亚甲基二异氰酸酯。所述多元醇优选为 2-乙基-1,6-己二醇、三羟甲基丙烷、新戊二醇或者它们的组合。

[0069] 在该第四个具体实施方案的一个优选的实施例中,所述第一硬质材料是由如下步骤制备的,所述步骤包括:使异氰酸酯(优选二异氰酸酯,例如 HDI、IPDI、或者上一段所述的异氰酸酯官能封端的多元醇)与化合物如羟丙基氨基甲酸酯的混合物反应,从而形成氨基甲酸酯封端的多异氰酸酯衍生物,如美国专利 No. 5, 512, 639 所述。

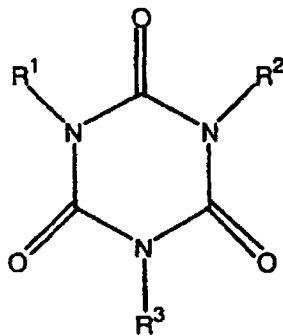
[0070] 在所述第一硬质材料的该第四个具体实施方案的另一个实施例中,所述反应混合物除了多异氰酸酯和能与所述多异氰酸酯反应的所述化合物之外,还包括活性氢扩链剂。可采用扩链剂,以提高所述具有至少一个氨基甲酸酯基或端脲基、并且具有至少 2 个氨基或脲连接基的化合物的长度,或者将 2 个或多个这种化合物桥接在一起。可用的含活性氢的扩链剂通常含有至少 2 个,优选约 2 个活性氢基团,例如,二醇,二硫醇,二胺,或具有羟基、巯基和胺基的混合物的化合物,如链烷醇胺、氨基烷基硫醇和羟烷基硫醇等。就本发明的这一方面而言,伯胺基和仲胺基都被认为具有一个活性氢。含活性氢的扩链剂还包括水。在一个优选的具体实施方案中,将多元醇用作扩链剂。在一个特别优选的具体实施方案中,将含有很少或不具有更高级的多元醇的二元醇用作扩链剂,以使得支化程度最小化。优选的扩链剂的例子包括,但不限于:1,6-己二醇、1,2-己二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2-乙基-1,6-己二醇、3-羟基-2,2-二甲基丙基 3-羟基-2,2-二甲基丙酸酯(由 Eastman Chemical Co. 以 Esterdiol 204 的商品名出售)、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、新戊二醇、环己烷二甲醇(由 Eastman Chemical Co. 以 CHDM 的商品名出售)、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-4,7-二醇、1,3-二羟基丙酮二聚体、2-丁烯-1,4-二醇、泛醇、二甲基酒石酸酯、五甘醇、二甲基甲硅烷基二丙醇、和 2,2'-硫代二乙醇。尽管含有至少 3 个羟基的多羟基化合物可被用作扩链剂,但是,采用这种化合物可能会产生具有更高分子量,更高支化度的化合物。更高官能的多羟基化合物包括,例如三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、季戊四醇等化合物。在一个特别优选的具体实施方案中,所述单体异氰酸酯是二异氰酸酯,特别是异佛尔酮二异氰酸酯或六亚甲基二异氰酸酯,并且平均每分子中的异氰酸酯基中的一个与含有能与异氰酸酯基和氨基甲酸酯基、或者能被转化为氨基甲酸酯基的基团的化合物反应,优选与羟丙基氨基甲酸酯反应,而剩下的异氰酸酯基则与多元醇反应,特别是与 2-乙基-1,6-己二醇反应。所述多异氰酸酯与提供氨基甲酸酯基或脲基的化合物、以及与扩链化合物的反应,能以任意顺序进行,包括同时进行。尽管反应产物的混合物可被预期异氰酸酯基中的每一个都具有大致相同的反应性,但是至少一部分应当是理想化的产物,在所述理想化的产物中,所述多异氰酸酯的分子与提供氨基甲酸酯基或脲基的化合物以及所述扩链化合物二者反应。

[0071] 合成该具体实施方案的化合物的另一种方法是,首先将多异氰酸酯的异氰酸酯基,与具有能与异氰酸酯反应的基团、还具有非异氰酸酯官能团的化合物反应。然后,使这种加合物,与含有至少一个氨基甲酸酯基或者能被转化为氨基甲酸酯基的基团、以及至少一个能与所述非异氰酸酯官能团反应的基团的化合物反应。非异氰酸酯官能团的例子包括羧基、环氧基、羟基和氨基。用于将这种基团转化为氨基甲酸酯或脲基的方法的适当的例子,已在上文进行了详细描述。

[0072] 在第五个具体实施方案中,所述第一硬质材料包括具有如下结构的化合物:

[0073]



[0074] 其中,每个 R^1 、 R^2 和 R^3 独立地为:

[0075] $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{LR}^4\text{F}$,

[0076] 其中 L 是氨基甲酸酯基或酯基; R^4 是亚烷基(包括环亚烷基)、烷基亚芳基、亚芳基,优选亚烷基;并且 F 是具有能与所述交联剂或者如果涂料组合物中含有多种交联剂的话,能与至少一种交联剂反应的官能度的烷基。

[0077] 该第五个具体实施方案的硬质材料能通过如下反应制备:将三-羟乙基异氰脲酸酯,与具有能与所述交联剂反应的官能团的异氰酸酯官能物质进行反应。在一个实施例中,采用三羟乙基异氰脲酸酯,以 3 摩尔二异氰酸酯/1 摩尔三羟乙基异氰脲酸酯的摩尔比,将所述二异氰酸酯半封闭,以提供异氰酸酯官能的第一硬质材料。所述二异氰酸酯优选为其中的异氰酸酯基具有不同的反应活性,从而使得低聚化程度最小的那些。氨基甲酸酯官能的物质可通过如下反应获得:使该异氰酸酯官能的产物与羟烷基氨基甲酸酯,如羟乙基氨

基甲酸酯、 β -羟丙基氨基甲酸酯或 γ -羟丙基氨基甲酸酯反应。羟基官能的物质可通过如下反应获得：使该异氰酸酯官能的产物与氨基醇，如二甲基氨基乙醇反应。

[0078] 可选择地，该第五具体实施方案的所述硬质材料能通过如下反应制备：将三-羟乙基异氰脲酸酯与环状酸酐反应，以制得羧基官能的物质。所述羧基官能的物质可与具有能与羧基反应的基团的交联剂，如聚环氧化物交联剂一起使用；或者可被衍生化(derivatized)，以提供不同的官能团。

[0079] 在该另选的，该第五具体实施方案的所述硬质材料的实施例中，使三-羟乙基异氰脲酸酯与环状酸酐如马来酸酐、丙二酸酐、琥珀酸酐以及邻苯二甲酸酐反应，以产生羧基官能的物质。羟基官能团可通过所述羧基的还原而获得。氨基甲酸酯官能团可通过将所述羧基官能团与羟烷基氨基甲酸酯，如羟乙基氨基甲酸酯或羟丙基氨基甲酸酯反应而获得。第五具体实施方案的胺官能的硬质材料可通过使酸基官能的产物反应形成酰胺，随后转化为腈，接着还原成胺而获得。异氰酸酯官能团可通过将所述胺官能的软质材料与二氧化碳反应而获得。氨基塑料官能团可通过使上文所述的氨基甲酸酯或酰胺官能的物质与甲醛或醛反应而获得。得到的反应产物可任选用低沸点醇，如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇和异丁醇而醚化。脲官能团可通过使胺官能的物质与脲反应而制备。可选择地，第五具体实施方案的胺官能的硬质材料，可与光气反应，随后与氨反应，从而制得所期望的脲官能团。环氧官能团可通过与表氯醇的反应，由酸或羟基官能的物质获得。环状碳酸酯官能团可通过将二氧化碳加入到环氧基中而制备。

[0080] 除了所述第一硬质材料，所述涂料组合物包含第二软质材料，其也具有能与所述交联反应的、或者如果所述涂料组合物含有多种交联剂，能与至少一种交联剂反应的官能度。所述涂料组合物的第二软质材料是一种为如下物质的无定形混合物的复合物：四种或更多种的异构体、近似异构体同系物结构、或者它们的组合；并且具有2~4个官能团，其中至少2个能与所述涂料组合物中的交联剂，在固化条件下形成热不可逆的连接键。每个官能团由至少4个碳原子与每个其它官能团隔开。在所述第二软质材料的一些实施例中，每个官能团由至少6个碳原子与每个其它官能团隔开，在其他实施例中，每个官能团由至少10个碳原子与每个其它官能团彼此隔开。在一些具体实施方案中，不同于碳原子的原子也可将官能团隔开。

[0081] 所述第二软质材料是一种无定形混合物；即，如果从所述涂料组合物中分离的话，当其为固体时，不是晶态的，并且因此不能用规整的、有序的排列加以表征。所述第二软质材料可为蜡或者在室温下为液态、非晶态的、不具有明确定义的有序结构。所述第二软质材料是四种或更多种异构体、近似异构体、或同系物结构、或者它们的组合的混合物；即，其是四种或更多种分子的混合物，其中的每一种，相对于其他三种分子中的一种或多种而言，或者(1)具有相同的分子式，但是为不同的化合物，(2)具有区别在一个或两个氢原子的分子式，或者(3)为同系物结构的关系，特别地为具有区别为 $(CH_2)_n$ 在分子式的同系物。所述四种或更多种结构可为异构体、近似异构体和同系物的任意组合。应当注意的是，尽管所述四种或更多种异构体或同系物结构的混合物（或者异构体和同系物结构的组合）是非晶态的，各单独结构，如果从所述混合物中分离的话，其自身可为晶体的或非晶态的。这样，能通过沉淀技术，以晶体形式物理分离出一种结构。还应当注意的是，被用于制备所述四种或更多种分子的混合物的试剂的纯度，以及可能发生的副反应，可能会在所述软质第二物质中

产生有限数量的、具有略微不同分子式的结构；这样的混合物也落入所述四种或更多种异构体或同系物结构的混合物的定义之内。

[0082] 所述第二软质材料具有约 1.5 或更低的多分散度。在一些具体实施方案中，所述第二软质材料优选具有约 1.2 或更低的多分散度。多分散度可通过重均分子量与数均分子量的比确定，其中所述重均和数均分子量可通过凝胶渗透色谱法，采用聚苯乙烯标物测定。

[0083] 在一些具体实施方案中，所述第二软质材料的至少一种结构是非对称的。在本发明的第一具体实施方案中，“非对称”是指除了单位元素 (identity element) 之外，所述物质不具备任何其他对称元素，如“Molecular Symmetry and Group Theory by Alan Vincent, John Wiley and Sons, 1981 年 8 月”中所定义。在本发明的第二具体实施方案中，“非对称”是指所述物质是由一系列具有相似分子量、各自具有不同的结构和不同的对称元素的相关物质构成的。根据该第二定义，非对称体的简单例子可为正丁醇、异丁醇和叔丁醇的混合物。当作为混合物时，三种醇的这种混合物可具有不同的结构和对称元素。还包括在该定义中的是，具有相似的、但不同的分子式的物质，这是由于所述物质的处理方式所造成的。这种物质的一个例子是 C18 脂肪酸的二聚所获得的反应产物。所述脂肪酸二聚体含有如下物质，其中，一些二聚体含有环状、芳族和不同程度的链烯基。尽管所述脂肪酸的二聚体是由一系列不同的物质构成的，本领域技术人员将其指代所有这些物质，就好像其是一种物质。

[0084] 所述第二软质材料必须具有至少两个官能团，并且可具有 2~4 个官能团，尽管最优选地，所述第二软质材料具有 2 或 3 个官能团。所述官能团在所述涂料组合物的固化过程中反应。所述官能团与交联剂的反应，在固化条件下形成了热不可逆的连接键。本文所用的术语“热不可逆的连接键”是指在用于汽车涂料组合物的常规固化程序下，其可逆过程不受热的影响的连接键。适当的热不可逆的化学连接键的示例性的例子是氨基酯、脲、酯和非氨基塑料的醚。优选的热不可逆的化学连接键是氨基酯、脲和酯，氨基酯连接键是最优选的。在这种化学连接键是通过羟基和氨基树脂之间的反应形成的情况下，这种连接键在交联过程中不会断裂并重组。

[0085] 特定的官能团配对将获得这些热不可逆的化学连接键。如果选择配对中的一个被选作所述第二软质材料的官能团，所述配对中的另一个将被选作所述交联剂的官能团。示例性的反应物或者能获得热不可逆连接键的官能团配对的例子为羟基/异氰酸酯（封闭的或未封闭的）、羟基/环氧、氨基甲酸酯/氨基塑料、氨基甲酸酯/醛、酸/环氧、胺/环状碳酸酯、胺/异氰酸酯（封闭的或未封闭的）、脲/氨基塑料等。

[0086] 对于所述第二软质材料而言，示例性的适当的官能团选自羧基、羟基、环氧基、氨基甲酸酯基、异氰酸酯基及它们的混合物所组成的组。最优选的官能团 (ii) 是羟基、伯氨基甲酸酯基及它们的混合物。在一个具体实施方案中，所述官能团可能能够形成两种交联结构。例如，当所述官能团是 β -羟基氨基甲酸酯时，所述氨基甲酸酯基和羟基都能进行交联反应。在另一个非限制性的例子中，当所述官能团是酸基时，其能与环氧基反应，以生成 β -羟基酯，然后，所述 β -羟基酯可通过所述羟基进行另外的交联反应。

[0087] 在第一具体实施方案中，所述四种或更多种分子可包括两种或更多种饱和或不饱和结构的混合物，所述结构选自如下组：所述第二软质材料的非环状结构；所述第二软质材料的含芳基结构；所述第二软质材料的含环结构；及它们的混合物。不含非芳族不饱和

位的饱和结构和芳族结构是优选的,特别地,是在考虑到耐久性问题的场合下。例如,所述四种或更多种分子可包括选自如下组的结构:脂肪族结构、含芳族的结构、含脂环族的结构、及它们的混合物。

[0088] 在所述第一具体实施方案的优选实施例中,所述第二软质材料可具有一种或多种脂肪族结构,任选地一种或多种含芳族的结构,以及一种或多种含脂环族的结构。对于所述第二软质材料而言,特别有利的混合物包括 3 ~ 25wt% 的具有脂肪族结构的分子,3 ~ 25wt% 的具有含芳族结构的分子,50 ~ 94wt% 的具有含脂环族结构的分子。对于所述第二软质材料而言,更优选的混合物包括 3 ~ 18wt% 的具有脂肪族结构的分子,5 ~ 23wt% 的具有含芳族结构的分子,55 ~ 85wt% 的具有含脂环族结构的分子。对于所述第二软质材料而言,最优选的混合物包括 5 ~ 10wt% 的具有脂肪族结构的分子,10 ~ 20wt% 的具有含芳族结构的分子,以及 60 ~ 70wt% 的具有含脂环族结构的分子。

[0089] 所述具有羧基官能团的第二软质材料的第一具体实施方案的例子为如下物质的混合物:脂肪酸及其加成反应产物,如二聚的、三聚的和四聚的脂肪酸反应产物及它们的更高级的低聚物。适当的酸官能的二聚体和更高级的低聚物可通过 C12-18 单官能脂肪酸的加成反应而获得。饱和的和饱和的二聚脂肪酸可由 Uniquema of Wilmington, DE 商购获得。当考虑到 UV 耐久性时,具有小于 40 的碘值的物质是优选的,并且具有小于 10 的碘值的物质是特别优选的。

[0090] 适于用作所述第二软质组分的第一具体实施方案的羟基官能物质能以 Uniquema of Wilmington, DE 提供的 Pripol™ 饱和脂肪酸二聚体 (Pripol™ 2033) 的商品名商购获得。羟基官能的第二软质材料也可通过将所述脂肪酸的酸基还原、或者通过使脂肪酸与环氧官能的化合物的混合物反应而获得。在一个例子中,将 Cardura E10 (获自 Hexion) 与二羧酸或环状酸酐反应,例如 1,12- 十二烷二酸、琥珀酸酐、或者脂肪族二醇 (例如 1,18- 十八烷二醇) 与环状酸酐 (例如琥珀酸酐) 的反应产物。

[0091] 具有两个或更多个氨基甲酸酯官能团的第一具体实施方案的第二软质材料可通过如下反应获得:使刚才所述的羟基官能物质,与低分子量的氨基甲酸酯官能的单体如甲基氨基甲酸酯,在适当的反应条件下反应。可选择地,氨基甲酸酯官能的软质第二物质可通过在羟基官能物质的存在下,将脲分解而制备。最后,氨基甲酸酯官能的第二软质材料可通过如下反应获得:使光气与刚才所述的羟基官能软质材料的反应,然后与氨反应。

[0092] 具有胺官能团的第一具体实施方案的第二软质材料可通过如下反应获得:使酸官能的脂肪酸物质反应形成酰胺,随后转化为脘,接着还原为胺。异氰酸酯官能团可通过胺官能的软质材料与二氧化碳的反应而获得。

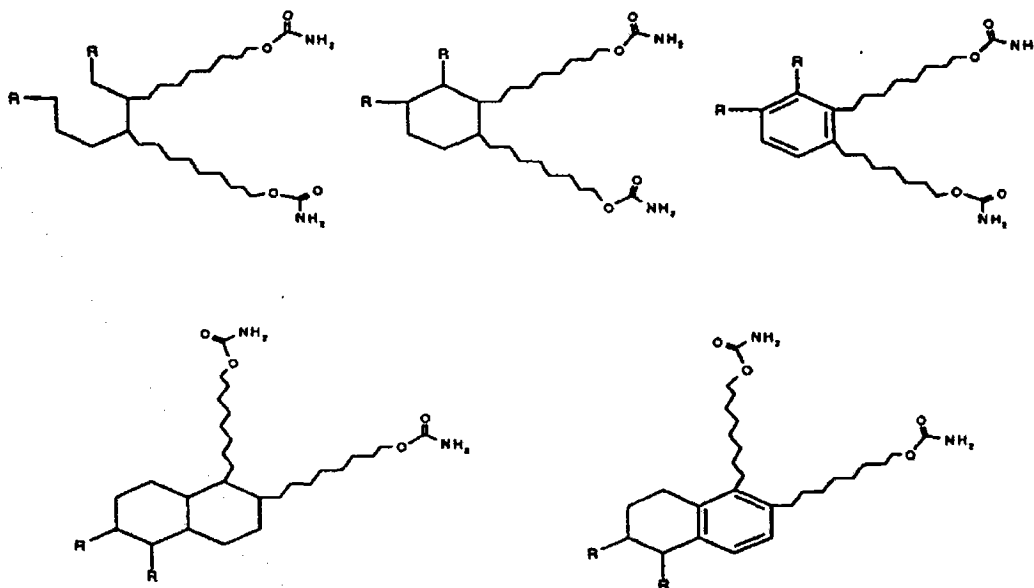
[0093] 具有氨基塑料官能团的第一具体实施方案的第二软质材料可通过上文所述的氨基甲酸酯或酰胺官能的软质材料与甲醛或醛的反应而获得。得到的反应产物可任选被低沸点醇,如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇和异丁醇醚化。

[0094] 脲官能团可通过胺官能的软质第二物质与脲的反应制备。可选择地,胺官能的软质第二物质可与光气反应,随后与氨反应,从而制得所期望的脲官能团。

[0095] 环氧官能团可采用上文所述的饱和或不饱和的脂肪酸软质第二物质获得。如果采用不饱和脂肪酸,其与过氧化物的反应会形成内环氧基。更优选地,使酸或环氧官能的软质第二物质与表氯醇反应。环状碳酸酯官能团可通过将二氧化碳加入环氧基团而制备。

[0096] 第一具体实施方案的所述软质第二物质可含有下述结构的混合物：

[0097]

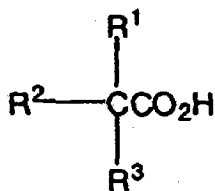


[0098] R = C₅-C₈

[0099] 尽管所示结构显示具有氨基甲酸酯官能团,其他官能团可通过上文所述的方法获得。

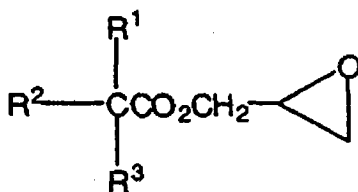
[0100] 在第二具体实施方案中,所述第二软质材料是脂肪酸异构体和 / 或同系物的混合物的衍生物,其中所述脂肪族反应物的两个或更多个残基通过与多官能反应物分子的反应而被连接在一起;或者为脂肪酸异构体和 / 或同系物的环氧酯的混合物的衍生物,其中所述脂肪酸反应物的两个或更多个残基通过与多官能反应物分子的反应而被连接在一起。适当的脂肪酸反应物包括,但不限于,具有 8 ~ 14 个碳原子的线性或支化的脂肪酸的混合物,特别是支化脂肪酸的混合物,如新链烷酸混合物,例如新癸酸和 / 或这些酸的缩水甘油酯的混合物。新癸酸的缩水甘油酯的异构体可由 Hexion 以 Cardura E10 的商品名商购获得。脂肪族新链烷酸可由如下通式结构表示：

[0101]



[0102] 新链烷酸的环氧酯可由下述通式结构表示：

[0103]



[0104] 其中,R¹、R² 和 R³ 各自为烃基,并且 R¹、R² 和 R³ 一起具有 6 ~ 12 个碳原子;优选地,

R^1 、 R^2 和 R^3 中至少一个是甲基。

[0105] 在第二具体实施方案的第一个实施例中,所述第二软质材料含有新链烷酸混合物的缩水甘油酯与多元羧酸的反应产物。多元羧酸的非限制性例子包括邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、巯基乙醇酸、丙三羧酸、壬二酸、偏苯三酸酐、柠檬酸、苹果酸、酒石酸、柠檬酸和己二酸、以及这些酸的酸酐。

[0106] 然后,衍生自酸/环氧开环反应的含羟基的产物,可被用作羟基官能的软质第二物质,或者所述羟基可进行反应,形成其他官能团。在一个实施例中,所述羟基与氰酸和/或具有氨基甲酸酯基或脲基的化合物反应,以形成氨基甲酸酯官能的软质第二物质。氰酸可由脲的热分解形成,或者可通过其他方法形成,如美国专利 No. 4, 389, 386 或 4, 364, 913 中所述。当采用具有氨基甲酸酯基或脲基的化合物时,其与羟基的反应被认为是所述羟基与所述氨基甲酸酯基或脲基之间的酯交换反应。所述氨基甲酸酯化合物可为具有能与羟基反应(酯交换)的氨基甲酸酯基的任意化合物。它们包括,例如,氨基甲酸甲酯、氨基甲酸丁酯、氨基甲酸丙酯、氨基甲酸 2-乙基己酯、氨基甲酸环己酯、氨基甲酸苯酯、氨基甲酸羟丙酯、氨基甲酸羟乙酯、氨基丙烯酸羟丁酯等。可用的氨基甲酸酯化合物可由下式表示:

[0107] $R' -O-(C=O)-NHR''$

[0108] 其中, R' 是取代的或未取代的烷基(优选具有 1-8 个碳原子,更优选地具有 1-4 个碳原子);并且 R'' 为 H、取代的或未取代的烷基(优选具有 1-8 个碳原子,更优选地具有 1-4 个碳原子),取代的或未取代的环烷基(优选具有 6-10 个碳原子),或者取代的或未取代的芳基(优选具有 6-10 个碳原子)。优选地, R'' 是 H。

[0109] 脲基通常可由下式表示:

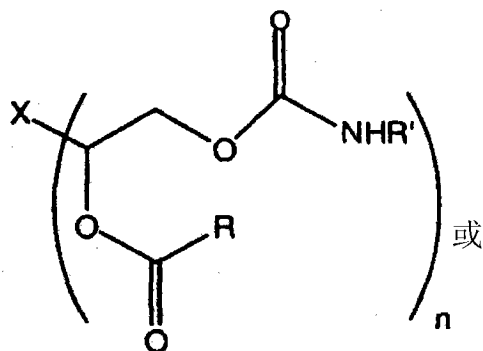
[0110] $R' -NR-(C=O)-NHR''$

[0111] 其中 R 和 R'' 彼此独立地为 H 或烷基,优选具有 1-4 个碳原子,或者 R 和 R'' 可一起形成杂环结构(例如,其中 R 和 R'' 形成亚乙基桥);并且其中 R' 表示取代的或未取代的烷基(优选具有 1~8 个碳原子,更优选地具有 1~4 个碳原子)。

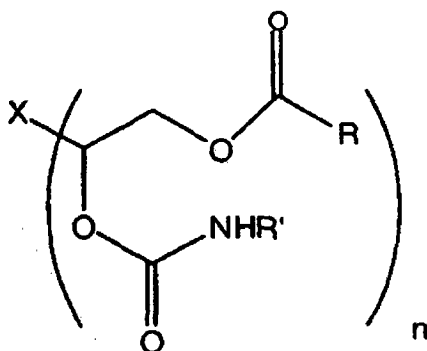
[0112] 氨基甲酸酯或脲与所述含羟基的化合物之间的酯交换反应,可在典型的酯交换条件下进行,例如室温~150°C 的温度,采用酯交换催化剂如辛酸钙、金属氢氧化物如 KOH、第 I 或 II 族金属如钠和锂,金属碳酸盐如碳酸钾或碳酸镁,所述催化剂性能可通过与如下物质一起使用而得以提高:冠醚、金属氧化物如二丁基氧化锡、金属醇盐如 $NaOCH_3$ 和 $Al(OC_3H_7)_3$ 、金属酯如辛酸亚锡和辛酸钙、或者质子酸如 H_2SO_4 或 Ph_4SbI 。所述反应也可在室温下,采用聚合物负载的催化剂进行,所述催化剂如 Amberlyst-15® (Rohm & Haas),如在 R. Anand 的 Synthetic Communications, 24(19), 2743-47(1994) 中所述,其公开内容以引用方式并入本发明。

[0113] 采用羧酸进行的环氧化合物的环氧乙烷环的开环反应,能获得羟基酯结构。随后,用氨基甲酸酯化合物对该结构上的羟基进行酯交换,获得氨基甲酸酯官能的化合物,其可由下述结构表示:

[0114]



[0115]



[0116] 其中 n 是为至少 2 的正整数； R' 表示 H、烷基或环烷基； R 表示烷基、芳基或环烷基；并且 X 表示有机基团，其是所述环氧化合物的残基。当用于本发明时，应当认为，这些烷基、芳基或环烷基可为被取代的。当希望所述涂料具有 UV 耐久性时，非芳族的、饱和环状酸酐是优选的。

[0117] 在所述第二软质材料的该具体实施方案中，每个分子中可存在两种不同的官能团。在一个优选的具体实施方案中，所述环氧官能化合物与有机酸的反应产物，每分子具有多个羟基，少于全部的羟基与氰酸或所述具有氨基甲酸酯基或脲基的化合物反应。在一个特别优选的具体实施方案中，所述环氧官能化合物与有机酸的反应产物，每分子具有约 2 ~ 约 4 个羟基，并且平均这些基团中只有一部分发生反应，从而在所述第二物质的化合物上形成氨基甲酸酯基或脲基。在另一个优选的具体实施方案中，所述环氧官能的化合物与有机酸的反应的前驱体产物具有采用过量化学计量比的酸基进行反应所获得的残余酸基。然后，使所形成的羟基与氰酸或者所述具有氨基甲酸酯或脲基的化合物反应，从而形成具有氨基甲酸酯或脲官能度、以及环氧或酸官能度的组分 (a) 的化合物。

[0118] 在另一个具体实施方案中，所形成的羟基被保留，以提供羟基官能的第二软质材料。在另一个具体实施方案中，所述羟基与环状酸酐反应，以提供羧基官能的第二软质材料。环氧基可通过如下方式获得：采用烯属不饱和的环氧官能的化合物，在与所述有机酸反应之后，用过氧化氢将乙烯基氧化。具有烷氧基硅烷官能团的具体实施方案，是通过与环氧官能的烷氧基硅烷化合物，如 2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷或 3-缩水甘油基丙基三甲氧基硅烷反应获得的。

[0119] 在第二个具体实施方案的第二个实施例中，所述第二软质材料通过二醇与环状酸酐一起反应而制得，从而形成具有两个内酯基团的二元羧酸，然后使所述二元羧酸与一种或

多种脂肪酸的单环氧酯反应。任选地,来自环氧反应步骤的羟基被转化为氨基甲酸酯基或者其他官能团。

[0120] 在该第二个实施例中,适当的非限制性的二元醇包括具有 2-18 个碳原子的二元醇,如 1,3-丙二醇、1,2-乙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、二羟甲基丙烷、新戊二醇、2-丙基-2-甲基-1,3-丙二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇、2,2,4-三甲基戊烷-1,3-二醇、三甲基己烷-1,6-二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇、二丙二醇、三丙二醇和聚丙二醇。也可采用脂环族二元醇如环己烷二甲醇和季戊四醇的环状缩甲醛,如 1,3-二噁烷-5,5-二甲醇。还可采用芳族二元醇,如 1,4-苯二甲醇和 1-苯基-1,2-乙二醇,以及多官能酚化合物与氧化烯或其衍生物的反应产物。也可采用双酚 A、氢醌和间苯二酚。

[0121] 使所述二元醇与环状酸酐反应。适当的环状酸酐包括,但不限于,马来酸酐、琥珀酸酐、邻二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐、偏苯三酸酐、己二酸酐、戊二酸酐、丙二酸酐等。所述酸酐可具有非反应性取代基,包括烷基。

[0122] 所述二元醇和所述环状酸酐优选以约 1 : 1 的摩尔比进行反应,从而使得对于所述二元醇的每一个羟基而言,从所述反应产物中的酸酐产生一个羧基。然后,将这种中间体反应产物与脂肪酸同系物和 / 或异构体的单环氧酯的混合物反应,优选与新链烷酸的缩水甘油酯的混合物反应。产物为羟基官能的第二软质材料。

[0123] 所述产物的羟基可被转化为其他官能团,如氨基甲酸酯基。该第二实施例的氨基甲酸酯官能的第二软质材料可由如下反应制备:使刚才所述的羟基官能物质与低分子量氨基甲酸酯官能单体如氨基甲酸甲酯,在适当的反应条件下反应。可选择地,氨基甲酸酯基可由如下反应形成:将脲在所述羟基官能的物质的存在下进行分解。最后,该实施例的氨基甲酸酯官能的第二软质材料可通过如下反应获得:使光气与刚才所述的羟基官能物质反应,随后与氨反应。

[0124] 异氰酸酯官能团可通过如下反应获得:将所述胺官能的软质材料与二氧化碳反应,或者用所述羟基官能的物质对二异氰酸酯进行半封端。

[0125] 氨基塑料官能团可通过如下反应获得:将刚才所述的氨基甲酸酯或酰胺官能的软质材料与甲醛或醛反应。得到的反应产物任选被低沸点醇如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇和异丁醇醚化。

[0126] 脲官能团可通过胺官能的软质第二物质与脲的反应制备。可选择地,胺官能的软质第二物质可与光气反应,随后与氨反应,从而制备所期望的脲官能团。

[0127] 环氧官能团可通过羧基或羟基官能的第二软质材料与表氯醇的反应制备。环状碳酸酯官能团可通过将二氧化碳加入环氧基而制备。

[0128] 在第二具体实施方案的第三实施例中(所述实施例是由脂肪酸、或者脂肪酸的环氧酯制备的),使聚环氧化物与上文所述的脂肪酸的混合物反应。适当的聚环氧化物的例子包括,但不限于,二环氧化物如癸二醇酸的二环氧酯,三环氧化物如环己烷三甲酸的三环氧化物,以及低分子量的环氧官能的低聚物如环氧化的植物油,如环氧化大豆油和环氧化亚麻子油。所述脂肪酸与所述聚环氧化物的环氧基的反应能获得 β -羟基酯基。

[0129] 任选地,将获自该反应步骤的羟基转化为其他官能团。氨基甲酸酯基可通过将所

述羟基与低分子量的氨基甲酸酯官能的单体如氨基甲酸甲酯进行反应而制得。可选择地,氨基甲酸酯基可通过将脲在所述羟基官能的物质的存在下分解而制备。最后,氨基甲酸酯官能的第二软质材料可通过如下反应获得:将光气与所述羟基反应,然后与氨反应。羧基可通过所述羟基与环状酸酐如马来酸酐的反应而产生。环氧基可通过所述酸官能或羟基官能的物质与表氯醇的反应获得。环状碳酸酯官能团可通过将二氧化碳加入环氧基而制得。

[0130] 胺官能团可通过如下反应获得:使所述羧基官能的物质进行反应以形成酰胺,随后转化为腈,接着还原成胺。异氰酸酯官能团可通过所述胺官能的软质材料与二氧化碳的反应获得。氨基塑料官能团可通过氨基甲酸酯或胺官能的软质材料与甲醛或醛的反应制得。得到的反应产物任选被低沸点醇如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇和异丁醇醚化。

[0131] 脲官能团可通过胺官能的软质第二物质与脲的反应而制得。可选择地,胺官能的软质第二物质可与光气反应,随后与氨反应,从而制得所期望的脲官能团。

[0132] 在所述软质第二物质的第二具体实施方案的第四个实施例中,使羟烷基氨基甲酸酯化合物与环状酸酐反应,从而制备具有氨基甲酸酯基和羧酸基的化合物,然后将所述羧酸基与脂肪酸环氧酯的混合物,如新烷基单环氧化物的混合物进行反应。该反应产生羟基,并且可按照前述实施例所述的方式,再次任选被转化为其他官能团,如氨基甲酸酯基。氨基甲酸酯基也能由所述羟烷基氨基甲酸酯提供。

[0133] 在将脂肪酸基团引入到软质第二物质中的第二具体实施方案的第五个实施例中,将二-环状羧酸酐与羟烷基氨基甲酸酯化合物反应,以制备具有两个氨基甲酸酯基和两个羧酸基的化合物,然后将所述具有两个氨基甲酸酯基和两个羧酸基的化合物与新烷基单环氧化物反应。任选地,由环氧化物反应步骤所获得的羟基被转化为氨基甲酸酯基。

[0134] 在所述第二软质材料的第三具体实施方案中,所述第二软质材料是超支化的官能物质,其是由如下步骤制备的:使环氧基与羧酸基反应,通过已描述的或者现有技术中已知的一种方法,将得到的羟基转化为氨基甲酸酯基。特别地,所述超支化的官能物质是一种氨基甲酸酯官能的树脂,在其结构中具有超支化的或星形多元醇核,基于多元羧酸或环状酸酐的第一延伸链,基于含环氧基的化合物的第二延伸链,并且在所述核上、在第二延伸链上或者二者上具有氨基甲酸酯官能团。因而,这种超支化的化合物具有作为其核的多元醇的残基,作为其第一延伸链的多元羧酸或环状酸酐的残基,以及作为其第二延伸链的环氧化物的残基。由于每个环氧环可能在内部或外部碳原子处开环,因此这种反应产物将是各种异构体的混合物。

[0135] 本发明的氨基甲酸酯官能的树脂是基于星形或超支化核的,并且含有氨基甲酸酯官能度。所述氨基甲酸酯官能度可通过使所述核与具有氨基甲酸酯基和能与所述核上的羟基反应的官能团的化合物反应,而被引入到所述核上。可选择地,其能通过一系列采用多元羧酸或酸酐和环氧化物的扩链步骤,随后通过甲氨酰化反应,而被引入。

[0136] 所述星形核是一种基于星形多元醇的结构。星形多元醇是一种含有3个或更多个伯或仲羟基的单体多元醇。在一个优选的具体实施方案中,所述星形多元醇具有4个或更多个羟基。星形多元醇的例子包括,但不限于,甘油、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、季戊四醇、取三羟甲基丙烷、二季戊四醇、四(2-羟乙基)甲烷、双甘油、三羟甲基乙烷、木糖醇、葡糖醇、卫矛醇和蔗糖。星形多元醇的混合物也能形成本发明的氨基甲酸酯官能的树脂的星形核。

[0137] 超支化的核是一种基于超支化的多元醇的结构。超支化的多元醇是通过具有 2 个或更多个羟基的第一化合物与具有 1 个羧基和 2 个或更多个羟基的第二化合物的反应制得的。第一化合物与第二化合物可反应以形成第一代支化的多元醇。可选择地,所述第二化合物可与第一代超支化的多元醇反应,形成第二代,以及如果期望的话的随后的代。优选地,第一代和第二代超支化多元醇被用作所述氨基甲酸酯官能的树脂的超支化的核。

[0138] 所述第一化合物可适当地为脂肪族、脂环族或芳族二元醇,三元醇,糖醇如山梨糖醇和甘露醇,季戊四醇, α -烷基葡萄糖苷如 α -甲基葡萄糖苷,或者具有至少约 8,000 的分子量的烷氧基化聚合物,所述聚合物是由氧化烯或其衍生物与一种个或多个来源于上文所述的任意醇的羟基的反应制备的。它们的混合物也可被用作所述第一化合物。

[0139] 适于用作所述第一化合物的二元醇包括具有 2-18 个碳原子的直链二元醇。其例子包括,但不限于,1,3-丙二醇、1,2-乙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇和 1,6-己二醇。

[0140] 所述二元醇也可支链的,例如,二羟甲基丙烷、新戊二醇、2-丙基-2-甲基-1,3-丙二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇、2,2,4-三甲基戊烷-1,3-二醇、三甲基己烷-1,6-二醇和 2-甲基-1,3-丙二醇。其他适当的二元醇包括,但不限于,二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇、二丙二醇、三丙二醇和聚丙二醇。

[0141] 也可采用脂环族二元醇,如环己烷二甲醇和季戊四醇的环状甲缩醛,例如 1,3-二噁烷-5,5-二甲醇。

[0142] 此外,可采用芳族二元醇,如 1,4-苯二甲醇和 1-苯基-1,2-乙二醇、以及多官能酚化合物与烯化氧或其衍生物的反应产物。也可采用双酚 A、氢醌和间苯二酚。

[0143] 酯类的二元醇,例如新戊基羟基新戊酸酯,也是合适的二元醇。

[0144] 可采用 1,2-环氧化物或者 α -氧化烯,作为 1,2-二元醇的替代物。氧化乙烯、氧化丙烯、氧化 1,2-丁烯和氧化苯乙烯,可作为这种化合物的例子。

[0145] 适当的三元醇可含有三个伯羟基。三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、三羟甲基丁烷和 3,5,5-三甲基-2,2-二羟基甲基己烷-1-醇是这类三元醇的例子。其他适当的三元醇是具有两种羟基——伯羟基以及仲羟基的那些,如甘油和 1,2,6-己烷三醇。也能采用脂环族和芳族三元醇和 / 或与氧化烯的相应的加合物或其衍生物。

[0146] 用作所述第一化合物的适当的四元醇包括,但不限于,季戊四醇、双三羟甲基丙烷、双甘油和双三羟甲基乙烷。也能采用脂环族和芳族四元醇以及与氧化烯的加成物或其衍生物。

[0147] 用于制备所述超支化的多元醇的第二化合物可为具有至少 2 个羟基的单官能羧酸。其例子包括,但不限于, α , α -双(羟甲基)丙酸(二羟甲基丙酸)、 α , α -双(羟甲基)丁酸、 α , α , α -三(羟甲基)乙酸、 α , α -双(羟甲基)戊酸、 α , α -双(羟乙基)丙酸、或具有至少 2 个直接连接在苯环(酚羟基)上的 α -苯基羧酸,如 3,5-二羟基苯甲酸。

[0148] 所述超支化的多元醇可通过将所述第一化合物和第二化合物,在酯化条件下进行反应而制备。反应温度通常为 0 ~ 300°C,优选为 50 ~ 280°C,最优选为 100 ~ 250°C。

[0149] 第一代中间体是通过如下方法制备的:将所述第一化合物和第二化合物以第一化合物上的羟基 / 第二化合物上的羧基为约 1 : 2 ~ 约 2 : 1 的当量摩尔比进行反应。优选地,所述当量比可为约 1 : 1.5 ~ 约 1.5 : 1,甚至更优选地为约 1 : 1.2 ~ 约 1.2 : 1。

[0150] 所述第一代中间体以及任意的随后的代的官能度和多分散度取决于每一步中的反应物的羟基 / 羧基的当量比。所述超支化的多元醇的官能度, 不论其是第一代还是随后的代, 应当为 4 个羟基或更大。具有宽范围的多分散度的超支化多元醇是有用的。优选地, 所述多分散度为小于约 2.5, 优选地小于约 2.0, 最优选地为小于约 1.8。

[0151] 为了制备本发明的树脂, 随后将所述核多元醇, 无论其是上述星形的还是超支化的, 与多元羧酸或酸酐反应, 以形成含有酯连接键和自由的羧基的第一延伸链。优选作为所述多元羧酸或酸酐的是环状羧酸酐。对于该步骤, 酸酐是有利的, 因为开环酯化比所述核多元醇上的残余羟基与由所述开环反应释放出来的羧基的反应速率快。其结果是, 所述第一延伸链是半酸酯, 其很少聚合或形成聚酯。

[0152] 适当的酸酐包括, 但不限于, 在相邻碳上具有羧基的二元羧酸的酸酐。所述酸酐可为脂肪族、脂环族或芳族的。其例子包括, 但不限于, 马来酸酐、琥珀酸酐、邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐和偏苯三酸酐。在本发明中, 其他可用的酸酐包括, 但不限于, 己二酸酐、戊二酸酐、丙二酸酐等。

[0153] 所述多元羧酸或酸酐与所述核多元醇的反应, 导致了第一中间体的形成, 所述中间体具有羧基官能度, 并且可含有一些伯或仲羟基, 所述羟基是由所述核多元醇上的未反应的羟基所得到的。

[0154] 以如下方式选择化学计量比, 使得所述核多元醇上的至少一个伯羟基与多元羧酸或酸酐反应。优选地, 所述核多元醇上的至少 2 个羟基发生反应。在一些具体实施方案中, 所述核多元醇上的羟基与多元羧酸上的羧基的摩尔比为约 1 : 1, 从而使得实质上所述核多元醇上的每一个羟基都被酯化。

[0155] 所述含有如上所述的至少一个羧基和任选地具有伯或仲羟基的第一中间体, 随后与含有环氧基的化合物反应, 从而形成具有基于新 - 酸的缩水甘油酯、或者脂肪酸的混合物的缩水甘油酯、或者它们的组合的延伸链的第二中间体, 所述新 - 酸如, 但不限于, 新癸酸或新壬酸。

[0156] 所述环氧化合物与所述第一中间体的反应优选在没有催化剂的条件下进行。在这种情况下, 含环氧基的化合物的环氧基与羧基的反应速率, 比与可能存在于所述第一中间体上的伯或仲羟基的反应速率快。因此, 获得了相对纯净的延伸链, 从而形成含有由所述环氧的开环反应所获得的仲羟基、以及在所述第一中间体的形成过程中未反应的任意伯或仲羟基的第二中间体。反应条件应当按照本领域公知的反应条件加以选择, 使得环氧基能在任意方向上开环, 从而获得产物的混合物。

[0157] 优选地, 所述含环氧基的化合物与所述第一中间体上的羧基, 以约 1 : 1 的摩尔比进行反应。但是, 如果期望最终产物中具有羧基 (例如, 用于用胺进行盐化, 从而获得可水分散的涂料), 可采用过量的羧酸官能的第一中间体。

[0158] 将氨基甲酸酯基加成到所述第二中间体上的技术, 已经描述过了。例如, 氨基甲酸酯基可通过如下反应, 被加成到第二中间体上: 将所述第二中间体与光气反应, 然后与氨反应, 从而形成具有伯氨基甲酸酯基的化合物; 将所述第二中间体与光气反应, 然后与伯胺反应, 从而形成具有仲氨基甲酸酯基的化合物。可选择地, 所述第二中间体可与一种或多种脲反应, 从而形成具有仲氨基甲酸酯基的化合物 (如 N-烷基氨基甲酸酯)。该反应是通过将所述第二中间体和脲的混合物进行加热而完成的。另一种技术是使所述第二中间体与单异

氰酸酯如甲基异氰酸酯反应,从而形成具有仲氨基甲酸酯基的化合物。在另一个实施例中,所述第二中间体能与由脲的分解所形成的氰酸反应,或者与具有能与所述第二中间体上的羟基进行酯交换反应的氨基甲酸酯基的化合物反应。这些包括,但不限于,氨基甲酸甲酯、氨基甲酸丁酯、氨基甲酸丙酯,氨基甲酸 2-乙基己酯、氨基甲酸环己酯、氨基甲酸苯酯、氨基甲酸羟丙酯、氨基甲酸羟乙酯等。所述第二中间体与所述氨基甲酸酯化合物的酯交换反应可在典型的酯交换反应条件下进行,如上所述。

[0159] 在另一个具体实施方案中,所述氨基甲酸酯化合物包括具有异氰酸酯基和氨基甲酸酯基的分子。这种分子,例如,可通过将有机二异氰酸酯与双官能化合物反应而制备,所述双官能化合物除了含有氨基甲酸酯基之外,还含有反应性羟基或氨基。所述双官能分子可为,例如作为氨或伯胺与碳酸亚烃酯的反应产物的羟基氨基甲酸酯。

[0160] 适于与所述双官能化合物反应,以形成氨基甲酸酯化合物的二异氰酸酯包括脂肪族或脂环族二异氰酸酯,如 1,11-二异氰酸基十一烷、1,12-二异氰酸基十二烷、2,2,4-和 2,4,4-三甲基-1,6-二异氰酸基己烷、1,3-二异氰酸基环丁烷、4,4'-双(异氰酸基环己基)甲烷、六亚甲基二异氰酸酯(HMDI)、1,2-双(异氰酸基)环丁烷、1,3-和 1,4-双(异氰酸基甲基)环己烷、六氢-2,4-和/或-2,6-二异氰酸基甲苯、1-异氰酸基-2-异氰酸基甲基环戊烷、1-异氰酸基-3-异氰酸基甲基-3,5,5-三甲基-环己烷、2,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯和 1-异氰酸基-4(3)-异氰酸基甲基-1-甲基环己烷。

[0161] 其他适当的二异氰酸酯包括芳族二异氰酸酯,如,但不限于,四甲基-1,3-和/或-1,4-二甲苯二异氰酸酯、1,3-和/或 1,4-亚苯基二异氰酸酯、2,4-和/或 2,6-甲苯二异氰酸酯、2,4-和/或 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、1,5-二异氰酸基萘、对二甲苯二异氰酸酯以及它们的混合物。

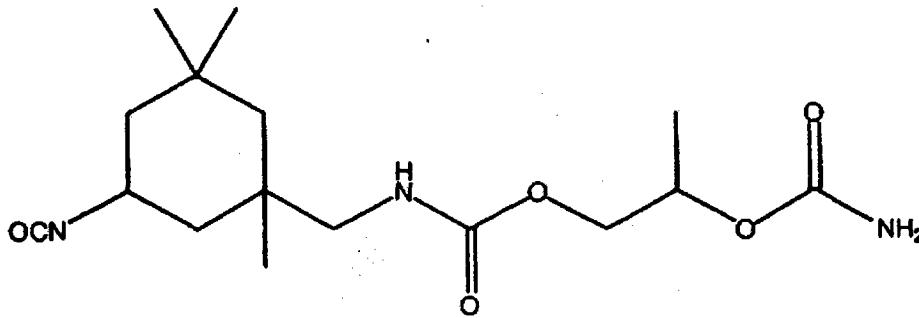
[0162] 还应当认为,适当的二异氰酸酯包括具有改性基团的那些,所述基团如缩二脲、脲二酮、异氰脲酸酯、脲基甲酸酯和/或碳二亚胺基团,只要其含有两个异氰酸酯基。

[0163] 所述氨基甲酸酯化合物可通过如下反应制备:通过使所述二异氰酸酯与双官能的化合物反应,将所述二异氰酸酯的异氰酸酯基之一转化为氨基甲酸酯基。为了更容易转化仅仅一个异氰酸酯基,优选采用具有不同反应性的异氰酸酯基的二异氰酸酯化合物。在这种情况下,所述异氰酸酯基中的一个将会优先与所述双官能化合物反应。

[0164] 具有不同反应性的异氰酸酯基的二异氰酸酯的例子包括,但不限于,1-异氰酸基-3-异氰酸基甲基-3,5,5-三甲基环己烷(也被称作异佛尔酮二异氰酸酯)、1-异氰酸基-2-异氰酸基甲基环戊烷、1-异氰酸基-1-甲基-4(3)-异氰酸基甲基环己烷、2,3-甲苯二异氰酸酯和 2,4-甲苯二异氰酸酯。在一个优选的具体实施方案中,采用异佛尔酮二异氰酸酯。

[0165] 这种反应的产物是一种具有异氰酸酯基和氨基甲酸酯基的化合物。作为一个示例,当所述二异氰酸酯是异佛尔酮二异氰酸酯,并且所述双官能分子是氨和碳酸丙烯酯的反应产物时,所述氨基甲酸酯化合物的一个异构体可由下述理想化的结构表示:

[0166]



[0167] 所述理想化的结构示意了所述双官能化合物与异佛尔酮二异氰酸酯上的伯异氰酸酯基的优先反应。从统计角度而言,该反应的实际产物包括一些在仲异氰酸酯基上被取代的产物、以及双取代的二异氰酸酯和一些未反应的二异氰酸酯。然后,可将所述产物与所述第二中间体反应,以制备本发明的树脂。

[0168] 所述超支化的物质可含有位于所述核上、位于所述第二延伸链或者二者上的氨基甲酸酯基。根据上述讨论,所述核上的任意氨基甲酸酯基将与伯或仲羟基氨基甲酸酯基连接,尽管所述第二延伸链上的任意氨基甲酸酯基将与仲羟基连接。

[0169] 在一个具体实施方案中,优选在氨基甲酸酯官能的树脂上存在至少一些自由的羟基,以通过氢键连接提高涂层间的粘结力。例如,所述第二中间体上的全部或部分伯羟基可被选择性甲氨酰化,从而在本发明的树脂上残留有未取代的仲羟基。伯羟基与氨基甲酸酯化合物的反应速率,比与仲羟基的反应速率快。伯基团的选择性甲氨酰化是直接进行的,因为所述氨基甲酸酯化合物优先与所述伯羟基反应。

[0170] 另一方面,在另一个具体实施方案中,在所述第二中间体上的所有可用的羟基都被转化为氨基甲酸酯基。当期望在所述树脂中获得更高的交联密度时,这是所期望的。

[0171] 作为另一个实施例,氨基甲酸酯官能的树脂可通过所述核多元醇自身的直接甲氨酰化而制备。所述核的伯羟基可通过上述任意技术,被转化为氨基甲酸酯官能度。为了使所述树脂溶于有机溶剂中,优选地,所述核多元醇上的至少一个伯羟基,可通过与具有异氰酸酯基和氨基甲酸酯基的第二化合物的反应而被转化。这样的化合物是由上文所述的有机二异氰酸酯制备的。优选地,所述核多元醇上的大部分或全部伯或仲羟基与所述第二分子反应,从而形成高度氨基甲酸酯官能的树脂。

[0172] 在一个非限制性的实施例中,通过如下反应制备超支化的核多元醇:将三羟甲基丙烷和二羟甲基丙酸,以1:3的摩尔比进行反应,使得三羟甲基丙烷上的羟基与二羟甲基丙酸的羧基为等当量的。由此获得的核多元醇具有6个伯羟基。所述核多元醇与氨基甲酸酯官能的异氰酸酯分子反应,所述异氰酸酯分子又是通过异佛尔酮二异氰酸酯与羟基氨基甲酸酯的反应而制备的。

[0173] 在第三具体实施方案中,所述第二软质材料是通过如下方法制备的,所述方法包括如下步骤:将内酯或羟基羧酸,与具有氨基甲酸酯基或脲基或者可被转化为氨基甲酸酯基或脲基的基团、以及能与所述内酯或羟基羧酸反应的基团的化合物,一起进行反应。在所述基团为可被转化为氨基甲酸酯基或脲基的基团的情况下,所述基团在与所述内酯或羟基羧酸的反应过程中,或者在此之后,被转化为氨基甲酸酯基或脲基。制备所述第二软质材料的第三具体实施方案的方法可包括另一个步骤,其中使第一步的羟基官能的产物与具有至少2个异氰酸酯基化合物反应。

[0174] 在又一个具体实施方案中,所述第二软质材料还可含有按照 Rink 等的美国专利 No. 6, 878, 841 制备的化合物的混合物。例如,至少一种 a) 二乙基辛二醇二氨基甲酸酯,其中乙基具有多种取代方式的混合物,和 b) 二乙基辛二醇二脲基甲酸酯的混合物。这种化合物可由二乙基辛二醇制备。关于所述两个乙基,二乙基辛二醇的线性 8 个碳的链可具有如下取代方式:2,3;2,4;2,5;2,6;2,7;3,4;3,6 和 4,5。关于所述两个羟基,所述线性 8 个碳的链可具有如下取代方式:1,2;1,3;1,4;1,5;1,6;1,7;1,8;2,3;2,4;2,5;2,6;2,7;2,8;3,4;3,5;3,6;3,7;3,8;4,5;4,6;4,7;4,8;5,6;5,7;5,8;6,7;6,8 或 7,8。所述两个乙基和两个羟基的取代方式能以任意期望的方式,彼此组合。所述二乙基辛二醇反应物的取代方式的例子已在 Rink 等的美国专利 No. 6, 878, 841 中加以描述了。

[0175] 所述二乙基辛二醇反应物可商购获得(例如,作为 2-乙基己醇合成的副产物),或者可由公知的合成方法制备,如碱催化的羟醛缩合。

[0176] 二乙基辛烷二氨基甲酸酯异构体的混合物,可由二乙基辛二醇的异构体混合物,通过如下方法制备:与氨基甲酸的烷基酯、环烷基酯或者芳基酯反应,所述氨基甲酸酯如氨基甲酸甲酯、氨基甲酸丁酯、氨基甲酸环己酯或者氨基甲酸苯酯,以制备所述二乙基辛烷二氨基甲酸酯和醇副产物。所述副产物可通过常规方法,如真空蒸馏法除去。在一个可选择的合成方法中,所述二乙基辛二醇的混合物可与光气反应,然后与氨反应(形成伯氨基甲酸酯基)或者伯胺反应(形成仲氨基甲酸酯基)。

[0177] 二乙基辛二醇脲基甲酸酯异构体的混合物,可由二乙基辛二醇异构体的混合物,通过与脲基甲酸的烷基酯、环烷基酯或芳基酯的反应而制备,所述脲基甲酸酯如脲基甲酸甲酯或脲基甲酸乙酯。该反应可在 50-150°C 的反应温度下进行,除去副产物醇,如采用真空蒸馏法,并且在酸催化剂如对甲苯磺酸的存在下反应。

[0178] 本发明的涂料组合物还包括至少一种交联剂,所述交联剂能与所述第一硬质材料的官能团和所述第二软质材料的官能团反应。交联剂的示例性的例子是具有多个能与所述第一硬质材料和第二软质材料反应的可交联的官能团的那些。这种官能团包括,例如氨基塑料基、羟基、异氰酸酯基、胺基、环氧基、丙烯酸酯基、乙烯基、硅烷基和乙酰乙酰胺基。这些基团能以如下方式掩蔽或封闭,使得它们能在所期望的固化条件下,通常为高温下,被解封闭并且能用于交联反应。可用的可交联的官能团包括羟基、环氧基、酸基、酸酐基、硅烷基、活性亚甲基和乙酰乙酰胺基。优选的交联剂具有可交联的官能团,所述官能团包括羟基官能团和氨基官能团和异氰酸酯基。二和/或多异氰酸酯和/或氨基塑料树脂,最优选被用作含有本发明的混合物(II)的涂料组合物中的交联剂。也可采用混合的交联剂。

[0179] 所述交联剂可以以 1~90%,优选 3~75%,更优选 25~50%的量使用,所有这些都基于所述涂料组合物的总的固定载体(成膜物质)计。

[0180] 在一个示例性的具体实施方案中,所述交联剂、或者如果所述涂料组合物含有多种交联剂时的至少一种交联剂,与所述第一硬质材料的官能团反应,形成在固化条件下为不可逆的交联。这有助于确保反应性添加剂在漆膜中保持交联状态。落入该范围内的可交联的官能团配对的一些非限制性的例子为:氨基甲酸酯基:氨基塑料,羟基:环氧基和羟基:异氰酸酯基。在固化条件下为不可逆的交联的例子为羟基:氨基塑料以及羟基:活性亚甲基。

[0181] 例如,当所述第一硬质材料和/或第二软质材料具有羟基时,所述交联剂可选自

如下组：氨基塑料树脂、多异氰酸酯和封闭的多异氰酸酯树脂（包括异氰脲酸酯、缩二脲、或者二异氰酸酯与具有少于 20 个碳原子的多元醇的反应产物）、聚环氧化物、羧基或酸酐官能的交联剂、及它们的组合。当所述第二软质材料是羟基官能的时，所述交联剂、或者如果所述涂料组合物含有多种交联剂时的至少一种交联剂，最优选的是异氰酸酯基，不论其是封闭的或未封闭的。

[0182] 聚环氧化物交联组分的示例性的例子是聚环氧化物，如缩水甘油酯和多元醇的醚和多元羧酸如上文所述的那些；甲基丙烯酸缩水甘油酯聚合物和含异氰脲酸酯的环氧官能的聚合物，如三缩水甘油基异氰脲酸酯，以及缩水甘油与异氰酸酯官能的异氰脲酸酯如异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 的三聚体的反应产物。

[0183] 异氰酸酯官能的交联剂的示例性的例子是公知的异氰酸酯官能的聚合物和低聚物。优选的异氰酸酯官能的交联剂是异氰酸酯官能的乙烯基聚合物，如异氰酸基乙基（甲基）丙烯酸类聚合物，特别地为具有低分子量的那些，以及二异氰酸酯如 IPDI 和六亚甲基二异氰酸酯 (HDI) 的三聚体，其可为封闭的或未封闭的。

[0184] 当所述第一硬质材料或第二软质材料的官能团是羧基时，所述交联剂最优选为上述聚环氧化物。

[0185] 当所述第一硬质材料或第二软质材料的官能团是氨基甲酸酯基时，所述交联剂可选自由氨基塑料树脂、醛、及它们的混合物的组。最优选地，当所述第一硬质材料或第二软质材料的官能团是氨基甲酸酯基时，所述交联剂为氨基塑料树脂。可选择地，如果在第一硬质材料的情况下，热可逆的连接键是充分的，所述交联剂可为多异氰酸酯。在这种情况下，得到的连接键是脲基甲酸酯，当采用路易斯酸催化剂如二乙酸二丁基锡时，所述脲基甲酸酯在固化程序中可变为可逆的。

[0186] 适当的氨基塑料树脂的示例性的例子是蜜胺甲醛树脂（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，羟甲基脲如脲-甲醛树脂，烷氧基脲如丁基化的脲-甲醛树脂）、以及氨基甲酸酯甲醛树脂。

[0187] 当防爆孔 (anti-popping) 组分 (a) 和 / 或成膜组分 (b) 的官能团是环氧基时，官能团 (iii) 可为羧基或羟基、或它们的混合物，羧基是最优选的。羧基官能的交联剂组分 (c) 的示例性例子是酸官能的丙烯酸，酸官能的聚酯，酸官能的聚氨酯，和多元醇如三羟甲基丙烷与环状酸酐如六氢邻苯二甲酸酐的反应产物。

[0188] 当防爆孔组分 (a) 和 / 或成膜组分 (b) 的官能团是环状碳酸酯基时，如果期望获得热可逆的连接键时，官能团 (iii) 应当为胺基。胺官能的交联剂组分 (c) 的示例性的例子是三氨基壬烷。另一个例子是羟基酮胺树脂的反应产物，其可通过，例如，羟基酮胺与异氰酸酯官能的物质、低聚物或聚合物的反应形成。

[0189] 类似地，当所述官能团是胺基时，官能团 (iii) 应当为环状碳酸酯、上述异氰酸酯官能的物质、或它们的组合，以获得热不可逆的连接键。

[0190] 环状碳酸酯官能的交联剂可通过二氧化碳的反应产物与任意上述环氧官能的交联剂的反应获得。可选择地，环状碳酸酯官能的单体可通过如下反应获得：使二氧化碳与环氧官能的单体如甲基丙烯酸缩水甘油酯或缩水甘油反应，随后将环状碳酸酯官能的单体聚合 / 低聚。获得环状碳酸酯官能的交联剂的其他方法是本领域公知的，并且也可采用这些方法。

[0191] 当所述官能团是异氰酸酯基时,官能团 (iii) 可为羟基、胺基或它们的混合物,以获得热不可逆的连接键,羟基是最优选的。羟基官能的交联组分 (c) 多元醇、羟基官能的丙烯酸、羟基官能的聚酯、羟基官能的聚氨酯、羟基官能的异氰脲酸酯及它们的混合物,这是本领域公知的。

[0192] 能彼此反应并得到热可逆的键的官能团的例子是本领域所公知的。示例性的例子是氨基塑料与多元醇的反应,环状酸酐与多元醇的反应,以及活化的仲碳酸酯如 TACT 与羟基的反应。各组分的适当的例子已在上文加以讨论了,因此可加以选择。

[0193] 用于本发明的方法的涂料组合物可包括催化剂,用于提高防爆孔组分 (a)、成膜组分 (b) 和交联剂 (c) 之间的固化反应。例如,当氨基塑料化合物,特别地为单体蜜胺,被用作交联剂 (c) 时,可采用强酸催化剂,以提高固化反应速率。这种催化剂是本领域所公知的,包括,但不限于,对甲苯磺酸、二壬基萘二磺酸、二癸基苯磺酸、酸式磷酸苯酯 (phenyl acid phosphate)、单丁基马来酸酯、磷酸丁酯和羟基磷酸酯。强酸催化剂经常被,例如胺封闭。能用于本发明的组合物的其他催化剂包括路易斯酸、锌盐和锡盐。

[0194] 其他试剂,如表面活性剂、填料、稳定剂、润湿剂、分散剂、增粘剂、UV 吸收剂、位阻胺光稳定剂等,可加入用于本发明的方法的涂料组合物中。尽管这些添加剂在现有技术中是公知的,其用量必须加以控制以避免对涂料性质产生负面影响。

[0195] 本发明的方法可采用能起到底漆、底涂层、面漆和 / 或清漆作用的涂料组合物。适当的涂料组合物可为单组份、双组份或多组分涂料组合物,并且可为粉末涂料组合物、粉末淤浆涂料、水基涂料 / 水分散体、或者溶剂基涂料组合物。

[0196] 适用于本发明的方法的示例性的粉末涂料,是上文所述的含有防爆孔组分 (a),成膜组分 (b) 和交联剂 (c) 的那些。一般地,适用于本发明的方法的粉末涂料可通过如下方法制备:采用普遍使用的粉末混合生产技术,如通过压片、辊压或滴加技术,将组分 (a)、(b) 和 (c) 的混合物加工。在溶剂化之后,将混合物破碎成具有所期望的尺寸和形状的粒子。复合粒子的平均粒径和尺寸,取决于所用的处理方式、加工方式和设备。

[0197] 优选地,复合物可为具有规整或不规整尺寸的球状、平片状或圆盘状。具有约 0.1 ~ 100 微米的平均粒子尺寸的粒子是适当的,1 ~ 75 微米的平均粒子尺寸是优选的,15 ~ 45 微米的平均粒子尺寸是最优选的。此处所用的粒子尺寸是指具有不规则边界的物体的平均直径,其能通过公知的测试方法测定。

[0198] 适用于本发明的粉末淤浆组合物可通过将固体粒子组分分散于液体组分中而制备。所述固体粒子组分可为上述粉末涂料组合物、或者可选择地,其可为含有防爆孔组分 (a),成膜组分 (b) 和交联剂 (c) 中的一种或多种的固体粒子组分。所述液体组分可为水、水溶性溶剂、液体交联组分及它们的混合物。示例性的液体交联组分包括液体氨基塑料树脂。

[0199] 在适当的粉末淤浆组合物的制备过程中,所述组分可通过常规方法良好地组合并且混合。粉碎或研磨操作可紧随这样的混合之后进行。优选的生产方法公开在美国专利 No. 5, 379, 947 中,此处以引用方式并入。粉末淤浆组合物可通过喷涂或静电沉积的方式施加。

[0200] 适用于所请求保护的方法的示例性的水基涂料通常含有有机粘结剂组分的水分散体,所述有机粘结剂组分含有防爆孔组分 (a),成膜组分 (b) 和 / 或交联剂 (c)。在

将这些组分分散到水中时,可采用化学助剂,即阳离子和 / 或非离子表面活性剂、分散和 / 或稳定化树脂;可采用机械方式,采用高应力和 / 或高剪切强度的设备如微流化器(microfluidizer);及它们的组合。

[0201] 示例性的离子表面活性剂包括离子或两性表面活性剂如月桂基硫酸钠。适当的可商购获得的离子表面活性剂的例子是获自 Rhodia of Cranbury, N. J. 的 ABEX EP 110。

[0202] 示例性的非离子表面活性剂包括基于聚乙氧基化的醇或者聚乙氧基 - 聚烷氧基嵌段共聚物,聚氧化乙烯壬基苯基醚、聚氧化乙烯烷基烯丙基醚硫酸酯等。

[0203] 也可采用机械方式如高应力技术制备适当的水分散体。也可采用对水和有机粘结剂组分施加应力的可选择的方式,只要能施加足够的应力,以获得所需的粒子尺寸分布。例如,一种施加压力的替代方式可为采用超声波能量。

[0204] 用于制备水分散体的优选的高应力技术采用 MICROFLUIDIZER. RTM. 乳化器,获自位于 Newton, Mass 的 Microfluidics Corporation。所述 **MICROFLUIDIZER®** 高压碰撞乳化器已获得美国专利 No. 4, 533, 254。所述设备是由高压(最高为 25, 000psi)泵和相互作用腔组成,在所述腔中发生乳化作用。一般地,将有机粘结剂组分和水的混合物,在 5, 000 ~ 15, 000psi 的压力下,通过所述乳化器处理一次。多次通过能获得更细的粒子尺寸,以及更窄的粒子尺寸分布。

[0205] 机械方式如高应力技术,也可与化学分散助剂如表面活性剂组合使用,所述表面活性剂如上文所述的表面活性剂、或下文讨论的稳定和 / 或分散树脂。更优选地,所述高应力技术可与适当的化学助剂,特别是稳定和 / 或分散树脂的化学助剂组合使用。

[0206] 适当的分散和 / 或稳定化树脂或聚合物的示例性的例子是,美国专利 No. 6, 309, 710 中教导的含羟基的乳化剂以及各种非聚烷氧基化的稳定化树脂。

[0207] 适当的含羟基的乳化剂优选为具有乳化性质的二元醇和 / 或多元醇,特别优选地为具有 500 ~ 50, 000 道尔顿分子量的二元醇和 / 或多元醇;非常特别优选地为具有 500 ~ 10, 000 道尔顿的分子量,特别地为 500 ~ 5000 道尔顿。乳化二元醇和 / 或多元醇优选选自如下组:聚丙烯酸酯 - 二元醇和 / 或 - 多元醇、聚酯 - 二元醇和 / 或 - 多元醇、和聚醚 - 二元醇和 / 或 - 多元醇;非常特别优选地,选自如下组:聚氨酯 - 二元醇和 / 或 - 多元醇、聚碳酸酯 - 二元醇和 / 或多元醇、以及聚醚 - 二元醇和 / 多元醇。

[0208] 在所述二元醇和 / 或多元醇中,亲水基团与疏水基团的比例,优选通过如下方式获得:调节所述二元醇和 / 或多元醇的分子量以及已存在于所述二元醇和 / 或多元醇中亲水基团的分数,或者通过引入其他亲水基团,如酸基或其盐,其例子为羧基或羧酸盐基团、磺酸或磺酸盐、膦酸或膦酸盐。

[0209] 特别优选的聚醚 - 二元醇和 / 或 - 多元醇是嵌段共聚醚,其是由氧化乙烯和氧化丙烯单元构成的,氧化乙烯单元的比例为 30 ~ 50%,氧化丙烯单元的比例为 50 ~ 70%。分子量优选为约 9000 道尔顿。这种乳化剂,例如,由 BASF AG 以 **Pluronic®** PE 9400 的商品名出售。

[0210] 特别优选的稳定化树脂是具有能赋予水分散性的多个官能团的丙烯酸共聚物。这种稳定化树脂是一种或多种疏水烯属不饱和单体和一种或多种亲水烯属不饱和单体的自由基聚合产物,将这些单体以适当的比例加以使用,以获得所期望的稳定化程度。应当知道,所述多种稳定化或水分散性官能团,典型地通过所述亲水单体的聚合,被引入到所述共

聚物中。

[0211] 最优选的稳定化树脂通常具有 5000 ~ 50,000 的数均分子量, 优选为 10,000 ~ 25,000, 分子量为 15,000 ~ 20,000 是最优选的。最优选的稳定化树脂进一步具有 40 ~ 60, 优选为 42 ~ 52, 最优选为 44 ~ 48 的酸值。

[0212] 所述能赋予所述稳定化树脂以水分散性或稳定性的官能团可为阴离子的、阳离子的或非离子的。阴离子和非离子基团是最优选的, 因为阳离子基团(即氨基)容易在最终固化涂层中导致变黄。

[0213] 适当的疏水烯属不饱和单体是乙烯基酯、乙烯基醚、乙烯基酮、芳族或杂环脂肪族乙烯基化合物、含有 3 ~ 5 个碳原子的 α 、 β -烯属不饱和单或二元羧酸的烷基酯(具有多于 4 个碳原子)。优选地为芳族或杂环脂肪族乙烯基化合物, 如 α 、 β -不饱和单羧酸如丙烯酸或甲基丙烯酸的 C4 或更高级的烷基酯。

[0214] 丙烯酸、甲基丙烯酸和巴豆酸的适当的酯的代表性例子包括, 但不限于, 由与含有 4 ~ 20 个碳原子的饱和脂肪族或脂环族醇的反应所获得的那些酯, 如正丁酯、异丁酯、叔丁酯、2-乙基己酯、月桂酯、硬脂酯、环己酯、三甲基环己酯、四氢糠基酯、硬脂酯和磺乙酯。优选地为 4 ~ 12 个碳原子的烷基酯, 4 ~ 10 个碳原子的烷基酯是最优选的, 丙烯酸 2-乙基己酯是特别优选的。

[0215] 芳族或杂环脂肪族乙烯基化合物的代表性例子包括, 但不限于, 如下化合物: 苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基苯、叔丁基苯乙烯和 2-乙烯基吡咯烷酮。苯乙烯是最优选的例子。

[0216] 用于制备用于水基涂料组合物的稳定剂的最优选的疏水单体是苯乙烯、丙烯酸乙基己酯和甲基丙烯酸丁酯, 所述涂料组合物是用于本发明的方法中的。

[0217] 适当的亲水烯属不饱和单体是能在水分散体中起到稳定所述稳定化树脂和有机粘结剂组分的作用的那些。示例性的例子为低分子量的丙烯酸烷基酯, 其存在氢键键接、弱氢键给体、强氢键给体和基于聚醚的氢键受体。

[0218] 例如, 低分子量的 α 、 β -烯属不饱和单羧酸的烷基酯(烷基具有少于 3 个的碳原子)可被用作亲水性单体。典型的例子包括丙烯酸和甲基丙烯酸与具有 3 个或更低碳原子的饱和脂肪醇的酯, 即甲酯、乙酯和丙酯。

[0219] 适当的弱氢键给体是具有诸如羟基、氨基甲酸酯基和酰胺基的官能团的那些烯属不饱和单体。也可采用氨基甲酸酯官能的烯属不饱和单体。羟基官能的烯属不饱和单体如丙烯酸和甲基丙烯酸的羟烷基酯也是适当的。典型的例子包括, 但不限于, 丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯等。同样还适当的是丙烯酸和甲基丙烯酸的酰胺以及氨基烷基酰胺, 丙烯腈和甲基丙烯腈。

[0220] 强氢键给体如强酸也适于被用作亲水单体。有用的烯属不饱和酸包括含有 3 ~ 5 个碳原子的 α 、 β -烯属不饱和单羧酸, 含有 4 ~ 6 个碳原子的 α 、 β -烯属不饱和二元羧酸和它们的酸酐, 不饱和磺酸和不饱和膦酸。典型的例子包括, 但不限于, 丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、富马酸、马来酸、衣康酸和它们各自的酸酐。丙烯酸和甲基丙烯酸是最优选的。

[0221] 聚醚基的氢键受体也可被用于最优选的稳定化树脂中。有用的烯属不饱和聚醚包括含有 3-5 个碳原子的 α 、 β -烯属不饱和单羧酸的氧化乙烯和烷氧基聚(氧化烯)醇的酯或胺。用于形成所述单体的烷氧基聚(氧化烯)醇或烷氧基聚(氧化烯)胺, 可通过如

下方法获得：用氧化乙烯、或氧化乙烯与其他最多为 10 个碳原子的环氧化物（如氧化丙烯或氧化丁烯）的混合物，将一元醇烷氧基化。

[0222] 适于被用作最优选的稳定化树脂的丙烯酸类聚合物中所含的烷氧基聚（氧化烯）醇或胺的残基，可由式 $D(\text{CH}(\text{R}_1)\text{CH}_2\text{O})_n\text{R}_2$ ，其是烷氧基聚氧乙烯或烷氧基聚氧乙烯 / 聚氧化烯共聚物，具有为 n 的聚合物， n 为 1-1000 的整数。在为烷氧基聚（氧化烯）醇的情况下， D 为 0；在为胺的情况下，为 NH 。优选地， n 是 20-200 的整数；更优选地，为 40-70。这样， R_1 或者为氢，或者为氢或 1-8 个碳原子的烷基的混合物。特别有利的， R_1 或者为氢，或者为氢或 1-3 个碳原子的烷基。 R_2 是 1-30 个碳原子的烷基。 R_2 优选为 1-10 个碳原子的烷基。在一个具体实施方案中， R_1 可为氢，并且 R_2 可为甲基。

[0223] 优选地，用于制备适当的稳定化树脂的亲水单体具有选自如下组的官能团：羧酸基、羟基、环氧乙烷基、酰胺基及其混合物。最优选地，采用具有酸基、羟基和氨基甲酸酯基的混合物的亲水单体。但是，具有羧酸基的亲水单体的用量优选为尽可能地小，以避免为成品漆膜性质带来不利影响。最优选的亲水单体是丙烯酸、丙烯酸羟乙酯和甲基丙烯酸羟乙酯。

[0224] 在一个优选的具体实施方案中，本发明的方法包括施加水基、溶剂基或粉末涂料组合物。在最优选的具体实施方案中，所施加的涂料组合物为水基涂料组合物。

[0225] 本发明的方法可被用来提供固化的涂料薄膜，其中，所施加的涂料组合物是高光泽涂料和 / 或复合色漆加清漆的清漆。高光泽涂料可被描述为能提供具有 200 光泽度或更高 (ASTM D523-89) 或者为至少 80 的 DOI (ASTM E430-91) 的固化涂料薄膜的那些涂料。

[0226] 尽管优选将所述涂料组合物用于制备色漆加清漆体系的涂料组合物，所述涂料组合物也可被用于制备固化的涂料薄膜，其中所施加的涂料组合物是底漆或者高光泽着色漆涂料。在这种情况下，用于本发明的方法中的涂料组合物可含有一种或多种颜料如任意有机或无机化合物或着色物质、填料、金属或其他无机薄片状材料如云母或薄铝片，以及本领域公知的所述涂料中通常所含有的其他物质。颜料和其他不溶的粒状化合物如填料，通常以 1% ~ 100% 的用量，被用于所述组合物中，基于所述粘结剂组分 (a) 和交联剂组分 (c) 以及任意其他成膜组分的总的固体重量（即颜料 / 粘结剂之比为 0.1 ~ 1）。

[0227] 本发明的方法要求将涂料组合物施加到基材上。适当的基材可为能被涂覆的、并且能经受足以将所施加的涂料进行固化的条件的任意表面。特别适当的基材为交通工具 / 汽车工业中所典型采用的那些。示例性的例子包括金属基材，如钢、铝和各种合金，软质塑料、硬质塑料和塑料复合材料。金属基材和硬质塑料基材是优选的。

[0228] 在采用本发明的方法之前，适当的基材可被涂覆或未被涂覆。示例性的例子包括电涂的基材、涂覆有底漆的基材、涂覆有底涂层的基材及其混合物。在一个优选的具体实施方案中，用于本发明的基材可具有如上所述的施加到基材上的涂覆的薄膜。所述基材上的涂覆的薄膜可为固化的、或未固化的涂料薄膜。在一个优选的具体实施方案中，用于本发明的方法中的底材可具有未固化的、事先涂覆的涂料薄膜；最优选地为涂覆有未固化的着色底漆的基材，所述底漆是色漆加透明涂料体系的一部分。在该最优选的具体实施方案中，所述可作为本发明的方法的一部分而被施加的涂料组合物可为透明涂料组合物。本发明的透明涂料组合物可被施加，其能在水基底漆组合物或溶剂基底漆层上获得优异的结果，并且可被用于汽车组装和整修工厂的方法中。

[0229] 在该最优选的具体实施方案中,在其上施加有所述透明涂料组合物的未固化的涂覆的薄膜,可为着色的底漆组合物,这是本领域所公知的,此处不需进行详细解释。可用于底漆组合物的本领域公知的聚合物包括丙烯酸类树脂、乙烯基类树脂、聚氨酯、聚碳酸酯、聚酯、醇酸树脂和聚硅氧烷。优选的聚合物包括丙烯酸类树脂和聚氨酯。在本发明的一个优选的具体实施方案中,所述底漆组合物还采用了氨基甲酸酯官能的丙烯酸类聚合物。底漆聚合物可为热塑性的,但是优选为可交联的并且具有一种或多种可交联的官能团。这种基团包括,例如,羟基、异氰酸酯基、胺基、环氧基、丙烯酸酯基、乙烯基、硅烷基和乙酰乙酰基。这些基团可以以如下方式被掩蔽或封闭,使得它们能在所期望的固化条件下,优选为高温下,能被解封闭并能用于交联反应。有用的可交联的官能团包括羟基、环氧基、酸基、酸酐基、硅烷基和乙酰乙酰基。优选的可交联的官能团包括羟基官能团和氨基官能团。关于用于本发明的方法中的着色涂料组合物,在本发明的方法中起到基材作用的着色的底漆可包括颜料,如上文所述的那些。

[0230] 本发明的方法要求所述涂料组合物,以能获得为至少 2.0 密耳 /50.8 微米的固化的涂料薄膜的厚度的方式施加。一般地,用于汽车 OEM 应用场合的液体涂料具有为至少 1.3 密耳 /33.0 微米,更特别地为 1.3 ~ 3.0 密耳 /33.0 ~ 76.2 微米,最优选地为 1.3 ~ 2.0 密耳 /33.0 ~ 50.8 微米的成品薄膜堆积目标。但是,施加的不一致性经常得到具有过多的或厚的边缘,并且具有大于 2.0 密耳 /50.8 微米的厚膜堆积厚度。因而,本发明的方法的目的是提供在为至少 2.0 密耳 /50.8 微米,更优选为至少 2.5 密耳 /63.5 微米,最优选为至少 3.0 密耳 /76.2 微米的固化薄膜堆积厚度下,更大的爆孔容忍度。

[0231] 一般地,可固化的涂料组合物具有 55 ~ 100%,优选 70% ~ 100%的 % NV(非挥发份的重量),其中有机液体涂料通常具有 70% ~ 90%的 % NV,粉末涂料具有约 100%的 NV%。因此,在本发明的方法中,所述可固化的涂料组合物通常被施加,从而获得约 2.6 ~ 6.0 密耳 /66.0 ~ 152.4 微米的未固化的涂料薄膜,更优选地为约 3.0 ~ 4.8 密耳 /76.2 ~ 121.9 微米的未固化的涂料薄膜,最优选地为约 3.6 ~ 4.6 密耳 /91.4 ~ 116.8 微米。为了提供为至少 2.0 密耳 /50.8 微米,优选为至少 2.5 密耳 /63.5 微米,最优选为至少约 3.0 密耳 /76.2 微米的固化的液体涂料,所述液体涂料组合物相应地以 2.5 密耳 /63.5 ~ 15 密耳 /381 微米的未固化的薄膜堆积厚度施加。应当知晓,为了提供至少 2.0 密耳 /50.8 微米,优选为至少 4.0 密耳 /101.6 微米,最优选至少 6.0 密耳 /152.4 微米的固化的粉末涂料薄膜,未固化的粉末涂料组合物应当以相同的薄膜堆积厚度施加。

[0232] 本发明所述的涂料组合物优选在一定条件下处理,以固化所施加的涂层。尽管可采用各种固化反应,但是加热固化是优选的。一般地,加热固化是通过将被涂覆的物品暴露于高温下而实施,所述高温主要是由辐射热源提供的。固化温度根据所述交联剂中所用的特定的封闭基团而变化,但是通常为 90°C ~ 180°C。

[0233] 在一个优选的具体实施方案中,对于封闭的酸催化的体系而言,固化温度优选为 115°C ~ 150°C,更优选为 115°C ~ 140°C 的温度。对于未封闭的酸催化的体系而言,固化温度优选为 80°C ~ 100°C。固化时间根据所采用的特定组分和物理参数如所述层的厚度而变化,但是,对于封闭的酸催化的体系而言,典型的固化时间为 15 ~ 60 分钟,优选为 15 ~ 25 分钟;对于未封闭的酸催化的体系而言,为 10-20 分钟。

[0234] 在下文的实施例中,将对本发明做进一步的描述。所述实施例仅仅是示例性的,绝

不是限制所述的和所请求保护的本发明范围。所有份都是重量份,除非另有说明。

实施例

[0235] 制备 1, 第一硬质材料

[0236] 将 8.9 份氨基甲酸甲酯和 17.2 份 Aromatic S-100 的混合物, 在惰性气氛下, 加热至 140°C。然后, 在 4 小时内, 加入 12.5 份甲基丙烯酸羟乙酯、7.2 份甲基丙烯酸羟丙酯、14.8 份甲基丙烯酸环己酯、1 份丙烯酸乙基己酯、0.1 份甲基丙烯酸和 5 份 Perkadox AMBM-GR(获自 Akzo Nobel) 的混合物。随后, 在 15 分钟内, 加入 1.1 份甲苯和 0.3 份 AMBM-GR。然后加入 1.1 份甲苯。然后, 将反应混合物在 140°C 下保持 2 小时 15 分钟。然后, 将反应混合物冷却, 加入 0.2 份二丁基氧化锡、0.36 份磷酸三异癸酯和 16.5 份甲苯。然后, 将所述反应混合物在惰性气氛下加热至回流温度。一旦到达回流温度, 将惰性气氛关闭, 从所述反应混合物中共沸除去甲醇 / 甲苯。在至少 95% 的羟基被转化为伯氨基甲酸酯基之后, 通过真空蒸馏除去过量的氨基甲酸甲酯和甲苯。然后, 将反应产物冷却, 加入 13.8 份丙二醇单甲醚。

[0237] 制备 2, 第一硬质材料

[0238] 将 19.5 份醋酸戊酯和 37 份 Desmodur Z4470SN(获自 Bayer) 的混合物, 在惰性气氛下, 加热至 60°C。然后, 加入 0.013 份二月桂酸二丁基锡和 1 份醋酸戊酯。随后, 缓慢加入 12.1 份氨基甲酸羟丙酯。在加入过程中, 将反应温度升高至 80°C。然后, 加入 1.7 份醋酸戊酯, 将反应混合物保持在 80°C, 直至全部氨基甲酸羟丙酯都被反应。然后加入 0.5 份丁醇、19.1 份醋酸戊酯和 4.2 份异丁醇。

[0239] 制备 3, 第二软质材料

[0240] 将 59.6 份 **Pripol®** 2030(获自 Uniqema)、17.6 份氨基甲酸甲酯、0.11 份氧化二丁基锡、0.56 份磷酸三异癸酯和 22.13 份甲苯的混合物, 在惰性气氛下加热至回流温度。一旦达到回流温度, 关闭惰性气氛, 从反应混合物中除去甲醇 / 甲苯共沸物。在至少 95% 的羟基被转化为伯氨基甲酸酯基之后, 通过真空蒸馏除去过量的氨基甲酸甲酯和甲苯。

[0241] 制备 4, 第二软质材料

[0242] 将 16.1 份十二烷二酸和 16.3 份二甲苯的混合物, 在惰性气氛下加热至 130°C。然后, 缓慢加入 34 份 Cardura E10P(获自 Hexion)。然后, 将反应混合物加热至不超过 140°C 的温度。一旦反应结束, 将反应混合物冷却至至少 100°C, 并加入 13.6 份氨基甲酸甲酯、0.28 份氧化二丁基锡、0.57 份磷酸三异癸酯和 9.5 份甲苯。然后将反应混合物加热至回流温度。一旦达到回流温度, 关闭惰性气氛, 从所述反应混合物中除去甲醇 / 甲苯共沸物。在至少 95% 的羟基被转化为伯氨基甲酸酯基之后, 通过真空蒸馏除去过量的氨基甲酸甲酯和甲苯。

[0243] 制备 5, 第二软质材料

[0244] 部分一: 将 30.9 份氨基甲酸羟乙酯和 68.9 份 ϵ -己内酰胺的混合物加热至 125°C, 同时用氮气在所述混合物中鼓泡。一旦达到 125°C, 移除氮气鼓泡器, 同时在惰性气氛下, 加入 0.18 份 Fascat 2003(获自 King Industries)。然后, 将反应混合物保持在 130°C 下, 直至反应结束。

[0245] 部分二: 将 17.4 份 Vestanat TMDI(获自 CreaNova)、24.4 份无水甲基戊基酮和

0.06 份二月桂酸二丁基锡的混合物,在惰性气氛下加热至 45℃。然后,缓慢加入 57.0 份获自部分一的反应产物。在添加过程中,使反应混合物不超过 81℃。然后将所述反应混合物保持在 80℃下,直至反应完成。然后,加入 1.1 份异丁醇。

[0246] 涂料组合物实施例

[0247] 采用制备 1-5 的物质,制备了涂料组合物,并且与商购获得的透明涂料组合物, R10CG062, Batch #0101636094 进行比较。

[0248] 实施例 1

[0249] 通过将 491.7 重量份的制备 3 的树脂、156.9 重量份的完全甲基化的蜜胺甲醛树脂、125.4 重量份的分散在具有氨基甲酸酯官能度的丙烯酸树脂中的气相法白炭黑、6.1 重量份的羟基苯基三嗪紫外光吸收剂、13.0 重量份的丙烯酸酯化的位阻胺光稳定剂、1.5 重量份的聚丙烯酸酯防爆孔聚合物、72.9 重量份封闭的酸催化剂溶液、1.2 重量份的聚硅氧烷溶液、44.6 重量份羟基苯基苯并三唑溶液和 86.7 重量份的正丁醇混合,制备了涂料组合物。

[0250] 实施例 2

[0251] 通过将 309.3 重量份的制备 4 的树脂、203.4 重量份的制备 2 的树脂、184.7 重量份的 RESIMENE 747 (获自 Solutia Inc.)、136.5 重量份的分散在具有氨基甲酸酯官能度的丙烯酸树脂中的气相法白炭黑、6.6 重量份的羟基苯基三嗪紫外光吸收剂、14.2 重量份的丙烯酸酯化的位阻胺光稳定剂、1.7 重量份的聚丙烯酸酯防爆孔聚合物、79.4 重量份封闭的酸催化剂溶液、1.3 重量份的聚硅氧烷溶液、48.5 重量份羟基苯基苯并三唑溶液和 14.5 重量份的正丁醇混合,制备了涂料组合物。

[0252] 实施例 3

[0253] 通过将 223.3 重量份的制备 1 的树脂、200.9 重量份的制备 4 的树脂、227.4 重量份的完全甲基化的蜜胺甲醛树脂、141.6 重量份的分散在具有氨基甲酸酯官能度的丙烯酸树脂中的气相法白炭黑、6.9 重量份的羟基苯基三嗪紫外光吸收剂、14.7 重量份的丙烯酸酯化的位阻胺光稳定剂、1.7 重量份的聚丙烯酸酯防爆孔聚合物、82.4 重量份封闭的酸催化剂溶液、1.3 重量份的聚硅氧烷溶液、50.3 重量份羟基苯基苯并三唑溶液和 39.3 重量份的正丁醇混合,制备了涂料组合物。

[0254] 实施例 4

[0255] 通过将 243.5 重量份的制备 2 的树脂、210.7 重量份的制备 4 的树脂、207.7 重量份的完全甲基化的蜜胺甲醛树脂、141.6 重量份的分散在具有氨基甲酸酯官能度的丙烯酸树脂中的气相法白炭黑、6.9 重量份的羟基苯基三嗪紫外光吸收剂、14.7 重量份的丙烯酸酯化的位阻胺光稳定剂、1.7 重量份的聚丙烯酸酯防爆孔聚合物、82.4 重量份封闭的酸催化剂溶液、1.3 重量份的聚硅氧烷溶液、50.3 重量份羟基苯基苯并三唑溶液和 49.5 重量份的正丁醇混合,制备了涂料组合物。

[0256] 实施例 4

[0257] 通过将 575.0 重量份的具有氨基甲酸酯官能度的聚氨酯树脂、138.5 重量份的完全甲基化的蜜胺甲醛树脂、129.8 重量份的分散在具有氨基甲酸酯官能度的丙烯酸树脂中的气相法白炭黑、6.3 重量份的羟基苯基三嗪紫外光吸收剂、13.5 重量份的丙烯酸酯化的位阻胺光稳定剂、1.6 重量份的聚丙烯酸酯防爆孔聚合物、75.5 重量份封闭的酸催化剂溶

液、1.2 重量份的聚硅氧烷溶液、46.2 重量份羟基苯基苯并三唑溶液和 12.4 重量份的正丁醇混合,制备了涂料组合物。

[0258] 将实施例 1-5 的涂料组合物实施例的物理性质与对比实施例进行比较。测试结果见下表。

[0259]

组合物	非挥发份 wt%	Wt. /Gal.	粘度 (cp)	VOC
实施例 1	59.5	8.46	106	3.43
实施例 2	63.7	8.55	121	3.10
实施例 3	63.0	8.38	120	3.10
实施例 4	62.1	8.55	122	3.24
实施例 5	55.0	8.31	123	3.74
R10CG062	52.1	8.26	110	3.96

[0260] 涂料组合物的测试

[0261] 将实施例 1-5 的透明涂料组合物和对比实施例 R10CG062,通过空气雾化湿碰湿的方式,施加到商购的水基底漆组合物 (E54KW401, 获自 BASF Corp., 以固化后的薄膜厚度为 0.6-0.8 密耳的方式施加), 得到约 1.6-1.9 密耳的透明薄膜厚度。将施加的涂层在约 280° F (137°C) 固化约 20 分钟。

[0262] 被用来获得所示数据的 STM 测试法: Q-Sun Test-D7356, 20° 光泽-D523, Tukon 硬度-D1474, 重量每加仑-D3363-74, 重量非挥发份-D1475, QCT-D4585。被用来获得所示数据的 SAE 测试法: QUV-J2020, 采用 8 小时 UV, 4 小时湿度, 以及 WOM-J1960。其他测试步骤为: CROCKMETER- 采用安装有 5/8" 暗销的、由毛毡 (felt) 和 9 μm 的 3M281Q WETODAY 抛光纸所覆盖的 Atlas A. A. T. C. C. Crockmeter, 摩擦涂层表面十个 (10) 来回。然后, 计算被测试的表面区域的测试后的 % 光泽保持率。二甲苯双摩擦测试 - 将 32 盎斯的 BallPeen Hammer 头用 4 层厚的 4"×4" 粗棉布包覆, 浸于二甲苯中, 对于每次双摩擦而言, 都在相同的区域来回拉动。

[0263] 实施例 1-5 的实施例涂料组合物和对比实施例的测试结果如下表所示。

[0264]

组合物	20° 光泽度	9 微米 Crockmeter % 光泽保持率	50 次二甲苯双摩擦 (5- 最好, 4 = 合格)	3000 小时 QUV % 光泽保持率	3500 小时 WOM % 光泽保持率
实施例 1	89	95	5	77	96

组合物	20° 光泽度	9 微米 Crockmeter %光泽保持率	50 次二甲苯双摩擦 (5- 最好, 4 = 合格)	3000 小时 QUV%光泽保持率	3500 小时 WOM%光泽保持率
实施例 2	88	88	5	78	99
实施例 3	90	91	5	10	89
实施例 4	87	83	5	62	100
实施例 5	89	76	4.5	69	97
R10CG062	88	81	5	65	98

[0265]

组合物	2 天 140° F, QCT		Q-Sun
	测试前粘结力损失/测试后粘结力损失	评价	400 小时评价 (越低越好)
实施例 1	0/0	稍微发白, 2 小时内恢复	8
实施例 2	0/0	OK	6
实施例 3	0/0	OK	6
实施例 4	0/0	OK	8
实施例 5	0/0	发白, 2 小时内恢复	5
R10CG062	0/0	OK	5

[0266] 上表中的测试结果表明, 这些低 VOC 涂料与常规的清漆 R10CG062 一样耐久, 性能一样好或者更好。这些低 VOC 涂料具有更低的环境影响的优势。

[0267] 对制备的板进行测试, 并记录结果。

[0268] 已经参照其优选的具体实施方案, 对本发明进行了详细描述。但是, 应当认为, 在本发明和随后的权利要求书的主旨和范围内, 可对其进行各种改变和变化。