

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580008448.7

[51] Int. Cl.

*C08F 2/50 (2006.01)*  
*C08F 290/06 (2006.01)*  
*C07D 317/34 (2006.01)*  
*C09D 133/00 (2006.01)*

[43] 公开日 2007年3月21日

[11] 公开号 CN 1934141A

[22] 申请日 2005.3.16

[21] 申请号 200580008448.7

[30] 优先权

[32] 2004.3.22 [33] US [31] 60/555,165

[86] 国际申请 PCT/US2005/008887 2005.3.16

[87] 国际公布 WO2005/092934 英 2005.10.6

[85] 进入国家阶段日期 2006.9.15

[71] 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 R·巴索蒂 L·莱温

A·A·格里德内夫

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
代理人 关立新 李炳爱

权利要求书5页 说明书24页

[54] 发明名称

用于低VOC涂料的原酸酯保护的多元醇

[57] 摘要

本发明涉及一种涂料组合物,其中,原酸酯基团封闭了聚(甲基)丙烯酸酯的羟基,其中,原酸酯基团可以通过水解被脱除,以便于通过与异氰酸酯化合物的反应而交联。本发明还涉及一种用于固化上述涂料组合物的方法。本发明还涉及一种用于涂覆基材的方法,其中,在底涂层上涂覆一层包含上述涂料组合物的透明涂层。本发明还涉及一种通过与一种原酸酯化合物的反应来封闭聚(甲基)丙烯酸酯化合物的羟基的方法。

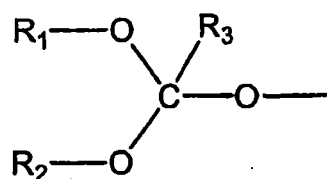
1、一种涂料组合物，含有：

(a) 一种聚(甲基)丙烯酸酯，包含至少两个被可水解的原酸酯基团封闭的羟基；和

(b) 至少一种多异氰酸酯化合物。

2、权利要求1的涂料组合物，其中，可水解的原酸酯基团是原甲酸酯基团。

3、权利要求2的涂料组合物，其中，可水解的原酸酯基团是



其中， $R_1$ 和 $R_2$ 独立地是1-6个碳原子的烷基取代基或者5-7个碳原子的环状取代基；并且

$R_3$ 是H、1-6个碳原子的烷基取代基、或者芳香族取代基。

4、权利要求1的涂料组合物，其中，聚(甲基)丙烯酸酯大约30%-100%的羟基被可水解的原酸酯基团封闭。

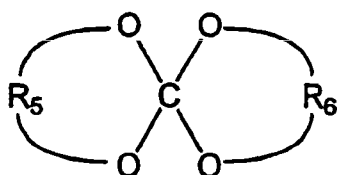
5、权利要求1的涂料组合物，其中，聚(甲基)丙烯酸酯的数均分子量为大约200至大约50,000。

6、权利要求1的涂料组合物，其中，该至少一种多异氰酸酯化合物以与聚(甲基)丙烯酸酯为大约0.5至大约5的摩尔当量比存在。

7、权利要求1的涂料组合物，进一步含有颜料、填料、溶剂、催化剂、以及常规添加剂中的至少一种。

8、权利要求1的涂料组合物，进一步含有螺环原碳酸酯化合物和酰胺乙缩醛化合物中的至少一种。

9、权利要求8的涂料组合物，其中，螺环原碳酸酯化合物是



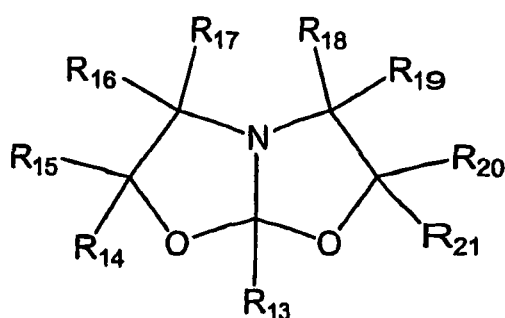
其中,  $R_5$  和  $R_6$  独立地是具有至少两个桥碳原子的亚烃基或取代亚烃基桥键基团。

10、权利要求 9 的涂料组合物, 其中,  $R_5$  和  $R_6$  独立地是  $-CR_7R_8-CR_9R_{10}-(CR_{11}R_{12})_n-$ ,

其中  $n$  是 0 或 1; 并且

$R_7-R_{12}$  独立地是氢、烃基、或者取代的烃基, 只要  $R_7-R_{12}$  中彼此邻近或成对的任何两个基团结合在一起可以形成一个环即可。

11、权利要求 8 的涂料组合物, 其中, 酰胺乙缩醛化合物是



其中,  $R_{13}-R_{21}$  独立地是氢、 $C_1-C_{22}$  烷基、 $C_1-C_{20}$  链烯基、 $C_1-C_{20}$  炔基、 $C_1-C_{20}$  芳基、 $C_1-C_{20}$  烷基酯、或者  $C_1-C_{20}$  芳烷基; 所述烷基、链烯基、炔基、芳基、或者芳烷基各自非必要地具有至少一个选自卤素、烷氧基、硝基、氨基、烷基氨基、二烷基氨基、氰基、烷氧基硅烷和酰胺乙缩醛(二官能的)、以及氨基甲酰基的取代基。

12、权利要求 1 的涂料组合物, 进一步含有丙烯酸聚合物、聚酯、反应性低聚物、非丙烯酸低聚物、分散的丙烯酸聚合物、醛亚胺、酮亚胺、以及聚天冬氨酸酯中的至少一种。

13、权利要求 1 的涂料组合物, 其中, 涂料组合物是透明涂料组合物、有颜色的组合物、底涂层组合物、单涂层组合物、或底漆。

14、一种用于固化涂料组合物的方法, 包括:

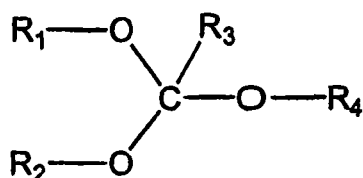
(a) 使含有至少两个羟基的聚(甲基)丙烯酸酯与至少一种原酸酯化合物发生热反应;

(b) 水解步骤(a)的产物, 使该含有至少两个羟基的聚(甲基)丙烯酸酯解除封闭; 并

(c) 使该被解除封闭的含有至少两个羟基的聚(甲基)丙烯酸酯与至少一种多异氰酸酯化合物反应。

15、权利要求 14 的方法，其中至少一种原酸酯化合物是原甲酸酯化合物。

16、权利要求 15 的方法，其中，至少一种原酸酯化合物是



其中， $R_1$  和  $R_2$  独立地是 1-6 个碳原子的烷基取代基或者 5-7 个碳原子的环状取代基；

$R_3$  是 H、1-6 个碳原子的烷基取代基、或者芳香族取代基；并且  $R_4$  是 1-6 个碳原子的烷基取代基。

17、权利要求 16 的方法，其中，至少一种原酸酯化合物是原甲酸三乙酯。

18、权利要求 14 的方法，其中，聚（甲基）丙烯酸酯大约 30%-100% 的羟基被可水解的原酸酯基团封闭。

19、权利要求 14 的方法，其中，聚（甲基）丙烯酸酯的数均分子量为大约 200 至大约 50,000。

20、一种用于涂覆基材的方法，包括：

(a) 在基材上涂覆一层底涂层；

(b) 在该底涂层上涂覆一层透明涂层，其中，该透明涂层含有

(i) 一种包含至少两个被可水解原酸酯基团封闭的羟基的聚（甲基）丙烯酸酯，和，

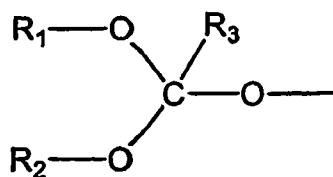
(ii) 至少一种多异氰酸酯化合物；

(c) 水解该包含至少两个羟基的聚（甲基）丙烯酸酯的原酸酯基团；并

(d) 通过与至少一种多异氰酸酯化合物的反应，使步骤 (c) 的被解除封闭的聚（甲基）丙烯酸酯交联。

21、权利要求 20 的方法，其中，可水解的原酸酯基团是原甲酸酯基团。

22、权利要求 21 的方法，其中，可水解的原酸酯基团是



其中， $\text{R}_1$  和  $\text{R}_2$  独立地是 1-6 个碳原子的烷基取代基或者 5-7 个碳原子的环状取代基；并且

$\text{R}_3$  是 H、1-6 个碳原子的烷基取代基、或者芳香族取代基。

23、权利要求 20 的方法，其中，聚（甲基）丙烯酸酯大约 30%-100% 的羟基被可水解的原酸酯基团封闭。

24、权利要求 20 的方法，其中，聚（甲基）丙烯酸酯的数均分子量为大约 200 至大约 50,000。

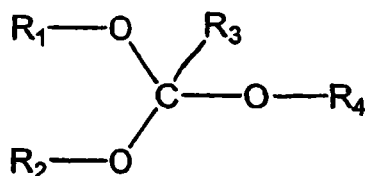
25、权利要求 20 的方法，其中，至少一种多异氰酸酯化合物以与聚（甲基）丙烯酸酯为大约 0.5 至大约 5 的摩尔当量比存在。

26、权利要求 20 的方法，其中，基材是机动车或其部件。

27、一种用于封闭聚（甲基）丙烯酸酯的羟基的方法，包括使包含至少两个羟基的聚（甲基）丙烯酸酯与至少一种原酸酯化合物发生热反应。

28、权利要求 27 的方法，其中，至少一种原酸酯化合物是原甲酸酯化合物。

29、权利要求 28 的方法，其中，至少一种原酸酯化合物是



其中， $\text{R}_1$  和  $\text{R}_2$  独立地是 1-6 个碳原子的烷基取代基或者 5-7 个碳原子的环状取代基；

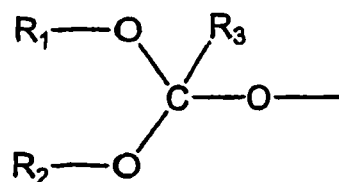
$\text{R}_3$  是 H、1-6 个碳原子的烷基取代基、或者芳香族取代基；并且

$\text{R}_4$  是 1-6 个碳原子的烷基取代基。

30、权利要求 29 的方法，其中，至少一种原酸酯化合物是原甲酸三乙酯。

31、权利要求 27 的方法，其中，聚（甲基）丙烯酸酯的数均分子量为大约 200 至大约 50,000。

32、一种含有聚(甲基)丙烯酸酯的组合物,所述聚(甲基)丙烯酸酯的包含至少两个被可水解的原酸酯基团封闭的羟基,所述原酸酯基团包含结构式



其中,  $\text{R}_1$  和  $\text{R}_2$  独立地是 1-6 个碳原子的烷基取代基或者 5-7 个碳原子的环状取代基; 并且

$\text{R}_3$  是 H、1-6 个碳原子的烷基取代基、或者芳香族取代基。

33、用权利要求 1 的涂料组合物涂覆的基材。

## 用于低 VOC 涂料的原酸酯保护的多元醇

### 相关申请的参考

本申请根据 35 U. S.C. §119 要求申请号为 No.60/555,162 的美国临时申请（申请日为 2004 年 3 月 22 日）的优先权，所述文献并入本文，如同全文给出，作为参考。

### 发明领域

本发明涉及用于制备挥发性有机化合物含量低的涂料中聚（甲基）丙烯酸酯中的羟基保护，所述涂料采用多异氰酸酯交联。

### 发明背景

整修涂料的关键是能够尽可能快地以最佳程度的外观将整修后的车辆交付给顾客。顾客想要尽可能快地拥有外观漂亮、修复好的车辆以最大限度地减少没有车的不便。修理店想要最大程度地优化他的资金投入并将维修一辆车的总人工和成本减到最少。由此，整个维修过程中的生产率和良好的外观很重要。

此外，开发低挥发性有机化合物（“VOC”），即：环境友好的涂料体系的压力遍及全球。解决这些问题的一个关键是大幅度减少或消除涂料中所用的溶剂。这些新型的、低 VOC 涂料需要满足关键的用户品质，包括生产率、外观、以及膜性能，同时还必须是牢固的、用户友好的体系。

当前，汽车整修市场主要由双组分涂料组成，该双组分涂料能够在室温条件下固化成为交联的、三维薄膜。这些涂料主要是溶剂型的并且采用羟基/异氰酸酯固化。该体系的组分之一包含羟基官能性物质；另一组分包含异氰酸酯。在即将向车辆上喷涂之前混合这些组分。这些双组分涂料需要保持在足够低的粘度以经过长时间后仍能够喷涂，此后，喷涂后，要求在车辆上快速固化为三维网络结构以使生产率和物理性能最佳。

在修复诸如车体凹痕的损伤时，通常通过机械方式砂磨或碾磨掉该损伤区域中及周围的原涂层。有时，从部分车体或整个车体上剥除

该原涂层以露出底下的裸金属。在修复该损伤后，从操作者健康和排放有害物的角度考虑，通常在与大气相通以从新涂覆的漆涂层中以安全的方式去除有机溶剂的便携式或固定式低成本涂漆间内，优选采用低 VOC 涂料组合物涂覆该被修复的表面。通常，该新涂覆的漆的干燥和固化在这些封闭空间内发生。而且，前述的干燥和固化步骤在该封闭空间内发生以防止该湿漆沾染空气或其它污染物中的污垢。

由于这些涂漆间占据了通常来说比较小的车体涂漆维修车间的大量空间面积，因此这些车间优选尽可能快地干燥和固化这些漆。较为昂贵的封闭空间通常提供有热源，诸如位于该封闭空间内部的常规加热灯管，以使新涂覆的漆以更快的速度固化。因此，为了提供对车间空间面积成本效益更佳的利用并且将由溶剂型涂料组合物湿涂层所导致的火灾降到最低，一直在寻求能够在环境温度下固化，同时仍能提供杰出的工作特性，特别是抗片落性、抗表面擦伤性、耐久性、以及外观的快速固化涂料组合物。

整修涂料生产率的一个关键方面是物理干燥的能力。高生产率的涂料需要能够非常快速地干燥至可触的程度，以允许施涂后续涂层。用于修复损坏车辆上较小局部的透明漆（点修复透明漆）要求尽可能低的喷溅性，以将保护未损坏的涂漆区域所需的液流量降至最低。在这些类型的产品中，高玻璃化转变温度（“T<sub>g</sub>”）、较高重均分子量（“M<sub>w</sub>”）的丙烯酸树脂因其能够物理干燥而表现得非常好。

因此，为了开发一种较低 VOC 的产品体系，重要的是制备能够被用作生产体系组分的高 T<sub>g</sub>、相对较高 M<sub>w</sub> 的丙烯酸树脂，所述体系适用于物理干燥而不会对适用期有不利影响。

WO02/10298 公开了具有可水解甲硅烷基的封闭多元醇。JP2001-163922 描述了使含有聚原酸酯（ $\alpha$ -或  $\beta$ -乙二醇）和烯属不饱和基团的低聚物与具有至少两个羟基的树脂反应。WO02/057339 公开了通过使用螺环原碳酸酯基团来保护羟基。Van den Berg 等人于 2001 年 10 月 2 日提出的美国专利 US 6,297,329 公开了一种涂料组合物，包含一种含有至少一个双环-或螺环-原酸酯基团的第一化合物和一种含有至少两个对羟基具有反应性的基团的第二化合物。Noura 等人于 2000 年 4 月 4 日提出的美国专利 US 6,045,870 公开了通过甲硅烷基化作用来保护羧基。



希望通过使用具有被保护的羟基的新型聚合物来改善物理干燥并延长适用期。本文所公开的涂料在无水条件下稳定，但是施涂后，通过吸收大气湿气，释放出原来的羟基，而变得具有活性，或者被解除了封闭。一旦羟基被释放，它将与异氰酸酯交联剂快速反应以生成三维网络结构，并将出现非常快的成膜。

### 发明简述

本发明涉及一种涂料组合物，其中，原酸酯基团封闭了聚（甲基）丙烯酸酯的羟基。该原酸酯基团可以通过水解去除，以便于通过与多异氰酸酯化合物的反应而交联。本发明还涉及一种用于固化上述涂料组合物的方法。本发明还涉及一种用于涂覆基材的方法，其中，在底涂层上涂覆含有上述涂料组合物的透明涂层。本发明还涉及一种通过与原酸酯化合物的反应来封闭聚（甲基）丙烯酸酯化合物的羟基的方法。

### 发明详述

申请人特别将所有被引用文献的全部内容并入本文。申请人还并入了共有且同时提出的序列号为 No. \_\_\_\_\_、名称为“用于低 VOC 涂料的缩酮保护的多元醇”的申请作为参考。

本文中引用数值范围之处，除非另有说明，该范围均意味着包括其端点、以及该范围之内所有整数和分数。当限定一个范围时，不希望将本发明的范围限制于该引用的具体数值。

在本说明书中，将用到一些术语。

术语“（甲基）丙烯酸酯”表示丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯二者。

术语聚合物的“多分散性”是  $M_w$  与数均分子量（“ $M_n$ ”）的比率。

术语“低 VOC 涂料组合物”意指每升涂料组合物包括 0.1 千克（1.0 磅/加仑）-0.72 千克（6.0 磅/加仑）、优选 0.3 千克（2.6 磅/加仑）-0.6 千克（5.0 磅/加仑）、更优选 0.34 千克（2.8 磅/加仑）-0.53 千克（4.4 磅/加仑）溶剂的涂料组合物。所有的 VOC 均根据 ASTM D3960 中提供的方法进行测定。

在一个具体实施方式中，本发明涉及一种含有聚（甲基）丙烯酸

酯和至少一种多异氰酸酯化合物的涂料组合物，所述聚（甲基）丙烯酸酯包含至少两个被可水解的原酸酯基团封闭的羟基。

在另一个具体实施方式中，本发明涉及一种用于封闭聚（甲基）丙烯酸酯的羟基的方法，包括使包含至少两个羟基的聚（甲基）丙烯酸酯与至少一种原酸酯化合物进行热反应。

“被封闭”意指通过聚（甲基）丙烯酸酯的至少两个羟基与至少一种原酸酯化合物之间的反应以形成可水解的原酸酯基团，来形成一种可水解的酯。在一个具体实施方式中，大约 30%-100%的羟基被原酸酯化合物封闭。在一个优选的具体实施方式中，原酸酯化合物基本上封闭了所有的羟基。“基本上所有的羟基”意指乙烯基醚化合物已经封闭了至少 70%的羟基。

在一个优选的具体实施方式中，通过首先取包含至少两个羟基的聚（甲基）丙烯酸酯化合物、并通过与至少一种原酸酯化合物的酸催化反应保护这些羟基，来调配涂料组合物。该醚化反应得到一种聚（甲基）丙烯酸酯化合物，其中，羟基已经被原酸酯基团封闭。当需要用于涂料组合物中时，在加入多异氰酸酯化合物之前或同时，非必要地在酸催化剂存在下，通过用水水解这些原酸酯基团，使该封闭的聚（甲基）丙烯酸酯化合物解除封闭。聚（甲基）丙烯酸酯化合物中被解除封闭的羟基可以通过本领域技术人员已知的任何方法自由地与多异氰酸酯化合物反应以制备涂料组合物。

用于涂料组合物中的聚（甲基）丙烯酸酯的非限制性例子为 1-20 个碳原子直链或支链一元醇的丙烯酸和甲基丙烯酸酯的聚合单体。优选的酯是烷基中具有 1-12 个碳原子的丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯，例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸己酯、2-乙基己基丙烯酸酯、丙烯酸壬酯、丙烯酸月桂酸酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸己酯、2-乙基己基-甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸壬酯、甲基丙烯酸月桂酸酯，等等。甲基丙烯酸异冰片酯和丙烯酸异冰片酯单体也可以使用。脂环族（甲基）丙烯酸酯也可以使用，例如三甲基环己基丙烯酸酯、叔丁基环己基丙烯酸酯、甲基丙烯酸环己基酯、甲基丙烯酸异冰片酯、2-乙基己基-甲基丙烯酸酯，等等。诸如丙烯酸苄基酯和

甲基丙烯酸苄基酯的丙烯酸芳基酯也可以使用。

可以使用含有羟基官能团的烯属不饱和单体，包括丙烯酸羟烷基酯和甲基丙烯酸羟烷基酯，其中，烷基具有 1-4 个碳原子。合适的单体包括丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、丙烯酸羟异丙基酯、2,3-二羟丙基丙烯酸酯、丙烯酸羟丁酯、丙烯酸二羟丁基酯、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟异丙基酯、甲基丙烯酸羟丁酯、甲基丙烯酸二羟丙基酯、甲基丙烯酸二羟丁基酯等，及其混合物。羟基官能团还可以由单体前驱体（例如，聚合物中甲基丙烯酸缩水甘油酯单元的环氧基）获得。这样的环氧基可以在后聚合反应中与水或少量酸反应而转化为羟基。

可以使用的其它合适的烯属不饱和共聚单体包括丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺及诸如烷氧甲基（甲基）丙烯酰胺单体的衍生物，例如，甲基丙烯酰胺、N-异丁氧甲基-甲基丙烯酰胺、以及 N-羟甲基-甲基丙烯酰胺；马来酸酐、衣康酸酐、以及富马酸酐及其半酯和二酯；乙烯基芳族化合物，例如苯乙烯、 $\alpha$  甲基苯乙烯、以及乙烯基甲苯；以及聚乙二醇的单丙烯酸酯和单甲基丙烯酸酯。

其它官能性单体，例如衣康酸酐或马来酸酐、其半酯、丙烯腈、甲基丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸乙酰基乙酰氧乙酯、甲基丙烯酸酰基酰胺甘醇酸酯甲基醚、甲基丙烯酸亚乙基脲乙酯、2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸、甲基丙烯酸三烷氧基甲硅烷基乙酯、一元环氧酯或一元环氧醚与  $\alpha$ - $\beta$  不饱和酸的反应产物、以及（甲基）丙烯酸缩水甘油酯与最多 22 个碳原子的一元酸的反应产物，也可以使用。

优选地，聚（甲基）丙烯酸酯的  $M_n$  在大约 200 至大约 50,000 的范围内。较为优选地，聚（甲基）丙烯酸酯的  $M_n$  在大约 300 至大约 20,000 的范围内。更为优选地，聚（甲基）丙烯酸酯的  $M_n$  在大约 500 至大约 6,000 的范围内。本文中所指的所有分子量均通过采用聚苯乙烯标准物的凝胶渗透色谱（“GPC”）测定。

聚（甲基）丙烯酸酯优选每分子聚（甲基）丙烯酸酯化合物包括 2-200、更优选 2-50、最优选 2-20 个羟基。

在一个优选的具体实施方式中，聚（甲基）丙烯酸酯具有大约 1.5 至大约 10.0 范围内的多分散性。在一个较为优选的具体实施方式中，聚（甲基）丙烯酸酯具有大约 1.5 至大约 5.0 范围内的多分散性。在一

个更为优选的具体实施方式中，聚(甲基)丙烯酸酯具有大约 1.5 至大约 3.0 范围内的多分散性。

涂料组合物的多异氰酸酯化合物包括一种或多种具有至少两个异氰酸酯基团的交联剂。任何常规的芳香族、脂肪族、脂环族的异氰酸酯、三官能的异氰酸酯、以及多元醇与二异氰酸酯的异氰酸酯官能性加合物均可以使用。通常可用的二异氰酸酯为 1,6-六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、4,4'-亚联苯二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、双环己基二异氰酸酯、四亚甲基二甲苯二异氰酸酯、乙基亚乙基二异氰酸酯、2,3-二甲基亚乙基二异氰酸酯、1-甲基三亚甲基二异氰酸酯、1,3-亚环戊基二异氰酸酯、1,4-亚环己基二异氰酸酯、1,3-亚苯基二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、双-(4-异氰酸酯基环己基)-甲烷、以及 4,4'-二异氰酸酯基二苯基醚。

典型的三官能异氰酸酯包括三苯基甲烷三异氰酸酯、1,3,5-苯三异氰酸酯、以及 2,4,6-甲苯三异氰酸酯。二异氰酸酯的三聚体也可以使用，例如六亚甲基二异氰酸酯的三聚体，由 Bayer Corp., Pittsburgh, Pa., 以商标名 Desmodur<sup>®</sup> N 3300A 提供。来自 Bayer Corp. 的其它合适的多异氰酸酯包括 Desmodur<sup>®</sup> N 3390A BA/SN 以及 Z 4470BA 多异氰酸酯。

用于涂料组合物中的交联剂的相对量调节为使 NCO/(OH+NH) 的摩尔当量比在大约 0.5 至大约 5 的范围内，优选在大约 0.7 至大约 3 的范围内，更优选在大约 0.85 至大约 2 的范围内。

涂料组合物适于用作透明或有颜色的组合物。该涂料组合物可被用作单涂层、用作底涂层、或者用作底漆。

涂料组合物可以包括诸如溶剂、催化剂、颜料、填料以及常规添加剂的其它组分。

某些合适的溶剂包括芳香族烃类，如石脑油或二甲苯类；酯类，如乙酸丁酯、乙酸叔丁酯、乙酸异丁酯或乙酸己酯；以及乙二醇醚酯类，如丙二醇单甲基醚乙酸酯。所加的有机溶剂的量取决于组合物所希望的固含量水平以及所希望的 VOC 量。如果需要，该涂料组合物的两种组分中均可以加入有机溶剂。

涂料组合物优选包括催化剂量的催化剂以促进固化过程。通常，使用大约 0.001% 至大约 5% 的范围内、优选大约 0.002% 至大约 3% 的

范围内、更优选大约 0.005%至大约 1.5%的范围内的催化剂，均以可交联组分和交联剂组分固体总重量的重量百分比计。可以使用各种各样的催化剂，如锡化合物，包括二月桂酸二丁锡和二乙酸二丁锡；以及叔胺，如三亚乙基二胺。这些催化剂可以单独或者与诸如乙酸的羧酸共同使用。特别合适的是一种以商标名 Fastcat<sup>®</sup> 4202 二月桂酸二丁锡 (Elf-Atochem North America, Inc., Philadelphia, Pa.) 出售的市售催化剂。

使保护性基团水解可恢复带有可用于交联的羟基的初始聚(甲基)丙烯酸酯。水解可以，非必要地在一种酸催化剂的存在下，在水中发生。合适的酸，例如，包括乙酸等、磷和磷酸及其酯、盐酸、高氯酸、氢溴酸、硫酸及其半酯、如十二烷基苯磺酸的磺酸、以及通过水解产生酸的化合物，如  $\text{POCl}_3$ 、 $\text{SOCl}_2$ 、以及  $\text{PCl}_5$ 。

水解反应可以在加入交联剂之前或同时进行。优选地，封闭的聚(甲基)丙烯酸酯被解除封闭，由此重新获得羟基，同时加入交联剂。应当理解，由于水与组合物中存在的原酸酯基团接触，因此这些原酸酯基团将开始水解，最终使得组合物被交联。可以以各种方式引入水。例如，特别是在涂料的情况中，可以通过由空气中吸收水分的方式将水引入未交联或正在交联的(在发生交联的同时)涂料中。对于制备在暴露于(湿)空气之前一直很稳定的未交联的涂料组合物来说，吸收水分的方式非常方便。或者，可以在即将发生交联之前将水混入(用于涂覆的)混合头或喷涂混合头中。

涂料组合物可以包含一种或多种着色剂或产生特殊效应的颜料。无机或有机着色颜料的例子包括二氧化钛、微粉化的二氧化钛、铁氧化物颜料、炭黑、偶氮颜料、酞菁颜料、喹吖酮颜料、以及吡咯并吡咯颜料。产生特殊效应的颜料的例子包括铝薄片、铜(青铜)薄片、以及其它金属薄片；干涉颜料，如金属氧化物涂覆的金属颜料，例如，二氧化钛涂覆的或混合氧化物涂覆的铝；涂覆的云母，例如，二氧化钛涂覆的云母和石墨特殊效应颜料。

填料的例子包括二氧化硅、硅酸铝、硫酸钡、以及滑石。

涂料组合物还可以包括常规添加剂，如，润湿剂；流平和流动控制剂，例如 BYK<sup>®</sup> 320 和 325(高分子量聚丙烯酸酯；BYK-Chemie USA Inc., Wallingford, Conn.)、BYK<sup>®</sup> 347(聚醚-改性的硅氧烷)、以及

BYK<sup>®</sup> 306 (聚醚-改性的二甲基聚硅氧烷); 流变性控制剂如气相二氧化硅; 消泡剂; 表面活性剂; 以及乳化剂, 以助于稳定该组合物。还可以加入用于改善抗擦伤性的其它添加剂, 例如硅倍半 烷和其它基于硅酸盐的微粒。当然, 这类添加剂将取决于涂料组合物的预期用途。当该组合物被用作透明涂料时, 将不包括任何会对固化后涂层透明度有不利影响的添加剂。根据涂料组合物的预期用途, 上述添加剂可以加入两种组分中的任意之一中或其二者中。

为了改善涂层的耐候性, 可以向组合物中加入大约 0.1 重量%至大约 5 重量%、优选大约 0.5 重量%至大约 2.5 重量%、更优选大约 1 重量%至大约 2 重量%的紫外光稳定屏蔽剂、猝灭剂、以及抗氧化剂, 该百分比基于粘结剂和交联剂组分固体总重量计。典型的紫外光屏蔽剂和稳定剂包括下列:

二苯酮类, 例如, 羟基十二烷氧基 (dodecycloxy) 二苯酮、2,4-二羟基二苯酮、以及含有磺酸基团的羟基二苯酮。

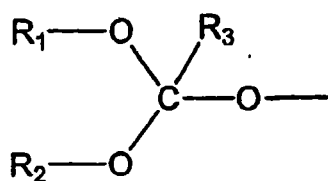
苯甲酸酯类, 例如, 二羟基苯基丙烷的二苯甲酸酯以及二羟基苯基丙烷的叔丁基苯甲酸酯。

三嗪类, 例如, 三嗪的 3,5-二烷基-4-羟基苯基衍生物和包含二烷基-4-羟基苯基三嗪和羟基苯基-1,3,5-三嗪的衍生物的硫。

三唑类, 例如, 2-苯基-4-(2,2'-二羟基苯甲酰基)-三唑和诸如羟基-苯基三唑的取代的苯并三唑。

位阻胺类, 例如, 双(1,2,2,6,6-内甲基 (entamethyl) -4-哌啶基-) 癸二酸酯) 和二[4(2,2,6,6-四甲基哌啶基)] 癸二酸酯; 以及上述任何物质的任何混合物。

优选地, 可水解的原酸酯基团是原甲酸酯基团。更优选地, 可水解的原酸酯基团具有下列化学结构:

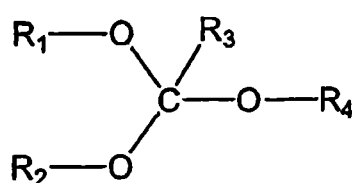


其中,  $R_1$  和  $R_2$  独立地是 1-6 个碳原子的烷基取代基或者 5-7 个碳原子的环状取代基;  $R_3$  是 H、1-6 个碳原子的烷基取代基、或者芳香族取代

基。

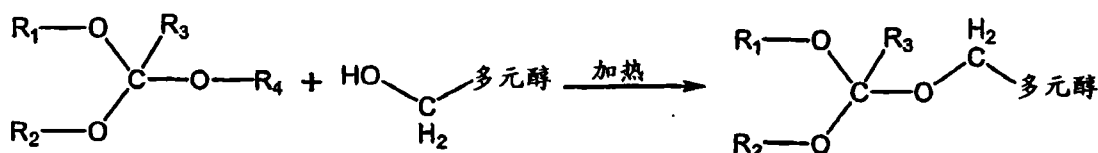
在另一个具体实施方式中，本发明涉及了一种用于固化涂料组合物方法，包括使包含至少两个羟基的聚(甲基)丙烯酸酯与至少一种原酸酯化合物发生热反应，水解该热反应步骤的产物以使该包含至少两个羟基的聚(甲基)丙烯酸酯解除封闭，并使该被解除封闭的包含至少两个羟基的聚(甲基)丙烯酸酯与至少一种多异氰酸酯化合物反应。

优选地，原酸酯化合物具有下列化学结构：



其中， $\text{R}_1$ 和 $\text{R}_2$ 独立地是1-6个碳原子的烷基取代基或者5-7个碳原子的环状取代基； $\text{R}_3$ 是H、1-6个碳原子的烷基取代基、或者芳香族取代基， $\text{R}_4$ 是1-6个碳原子的烷基取代基。优选的原酸酯化合物包括原甲酸三乙酯、原甲酸三甲酯、原丙酸三丙酯、原丙酸三甲酯、以及2-乙氧基-1,3-二氧戊环(dixalane)。在一个优选的具体实施方式中，原酸酯化合物是原甲酸三乙酯。

封闭反应是热引发的，这意味着通过加热进行，无需催化剂。然而，如果需要，也可以使用催化剂。为了封闭聚(甲基)丙烯酸酯化合物的羟基，将聚(甲基)丙烯酸酯与过量的原酸酯化合物加热。该热反应优选在大约70℃至大约200℃、更优选大约110℃至大约150℃的温度范围内进行。羟基通过，例如，下列反应得以封闭：



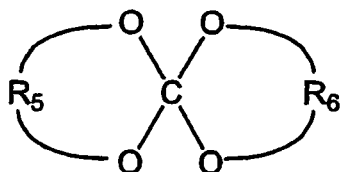
其中， $\text{R}_1$ 和 $\text{R}_2$ 独立地是1-6个碳原子的烷基取代基或者5-7个碳原子的环状取代基； $\text{R}_3$ 是H、1-6个碳原子的烷基取代基、或者芳香族取代基， $\text{R}_4$ 是1-6个碳原子的烷基取代基。“多元醇”表示聚(甲基)丙烯酸

酯主链。

封闭聚(甲基)丙烯酸酯化合物的羟基可以降低涂料组合物的粘度，由此能够制备较高固含量、较低 VOC 的涂料组合物。如果需要，可以使用，例如，乙酸乙酯，调节封闭的聚(甲基)丙烯酸酯的粘度。

在一个备选的具体实施方式中，本发明的涂料可以包含至少一种螺环原碳酸酯化合物和一种酰胺乙缩醛化合物。螺环原碳酸酯化合物在共同未决、共同所有的申请 No.60/261,450 中有所描述，酰胺乙缩醛化合物在共同未决、共同所有的申请 No.60/509,885 中有所描述。

优选地，螺环原碳酸酯化合物具有下列化学结构：



其中， $R_5$  和  $R_6$  独立地是具有至少两个桥碳原子的亚烃基或取代亚烃基桥键基团。优选在氧原子之间的每个桥键中独立地存在 2 或 3 个原子。亚烃基表示只含有具有两个键合于碳原子的自由价键、且这两个自由价键不都键合于同一个碳原子的碳和氢的基团。取代的亚烃基表示一个或多个氢原子被官能团取代，所述官能团不会影响有关化合物所希望的反应或者不影响有关化合物的形成。合适的官能团包括卤素、包括烷氧基、羟基的醚等。

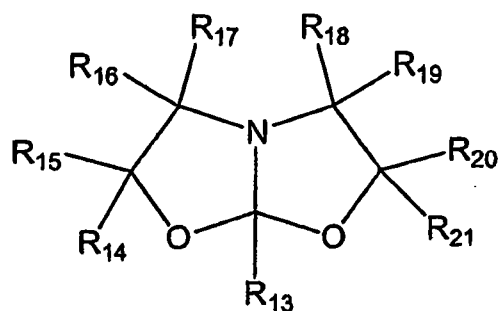
$R_5$  和  $R_6$  优选的基团各自独立地具有结构式  $-CR_7R_8-CR_9R_{10}-(CR_{11}R_{12})_n-$ ，其中  $n$  是 0 或 1， $R_7-R_{12}$  各自独立地是氢、烃基、或者取代的烃基，只要  $R_7-R_{12}$  中彼此邻近或成对的任何两个基团结合在一起可以形成一个环即可。在一个优选的形式中， $R_5$  与  $R_6$  相同。 $R_7-R_{12}$  独立地优选的基团是氢；烷基，特别是含有 1-10 个碳原子的烷基，更优选是甲基或乙基；以及羟烷基，特别是羟甲基。特别优选的化合物的取代模式在表 1 中给出。



表 1

化合物	R <sub>5</sub>							R <sub>6</sub>						
	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>	R <sub>9</sub>	R <sub>10</sub>	R <sub>11</sub>	R <sub>12</sub>	n	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>	R <sub>9</sub>	R <sub>10</sub>	R <sub>11</sub>	R <sub>12</sub>	n
A	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	1	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	1
B	H	H	CH <sub>2</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	1	H	H	CH <sub>2</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	1
C	H	H	H	H	-	-	0	H	H	CH <sub>2</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	1
D	H	H	H	H	H	H	1	H	H	CH <sub>2</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	1
E	H	H	H	H	H	H	1	H	H	H	H	H	H	1
F	CH <sub>3</sub>	H	H	H	-	-	0	CH <sub>3</sub>	H	H	H	-	-	0
G	H	H	H	H	-	-	0	H	H	H	H	-	-	0
H	H	H	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	0	H	H	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	0
I	H	H	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	H	-	-	0	H	H	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	H	-	-	0

优选地，酰胺乙缩醛化合物具有下列化学结构：



其中，R<sub>13</sub>-R<sub>21</sub>独立地是氢、C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>链烯基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>炔基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>芳基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基酯、或者C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>芳烷基；所述烷基、链烯基、炔基、芳基、或者芳烷基各自非必要地具有至少一个选自卤素、烷氧基、硝基、氨基、烷基氨基、二烷基氨基、氰基、烷氧基硅烷和酰胺乙缩醛（二官能的）、以及氨基甲酰基的取代基。

在一个进一步备选的具体实施方式中，本发明的涂料可以包含常规丙烯酸聚合物、聚酯、反应性低聚物、分散的丙烯酸聚合物、醛亚胺或酮亚胺、以及聚天冬氨酸酯中的至少一种。

适用于本发明中的常规丙烯酸聚合物可以具有超过5,000、优选在5,000-20,000范围内、更优选在6,000-20,000范围内、最优选在8,000-12,000范围内的GPC M<sub>w</sub>。丙烯酸聚合物的T<sub>g</sub>在0℃-100℃范围内、优选在30℃-80℃范围内变化。

适用于本发明中的丙烯酸聚合物通常可以由常规单体，例如，具有1-18个、优选1-12个烷基碳原子的（甲基）丙烯酸烷基酯、以及苯乙烯和诸如丙烯酸羟乙酯和甲基丙烯酸羟乙酯的官能性单体，聚合得

到。

适用于本发明中的聚酯可以具有超过 1,500、优选在 1,500-100,000 范围内、较优选在 2,000-50,000 范围内、更优选在 2,000-8,000 范围内、最优选在 2,000-5,000 范围内的 GPC  $M_w$ 。聚酯的 Tg 在 -50℃-100℃ 范围内、优选在 -20℃-50℃ 范围内变化。

合适的聚酯通常可以由合适的多元酸（包括脂环族多元羧酸）与合适的多羟基化合物（包括多元醇）聚合得到。合适的脂环族多元羧酸的例子是四氢化邻苯二甲酸、六氢化邻苯二甲酸、1,2-环己烷二羧酸、1,3-环己烷二羧酸、1,4-环己烷二羧酸、4-甲基六氢化邻苯二甲酸、内亚甲基四氢化邻苯二甲酸、三环癸烷二羧酸、内亚乙基六氢化邻苯二甲酸、樟脑酸、环己烷四羧酸、以及环丁烷四羧酸。环脂族多元羧酸不仅可以以其顺式形式使用也可以以其反式形式使用，且可以以两种形式的混合物使用。合适的多元羧酸的例子是芳香族和脂肪族多元羧酸，例如，邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、卤代苯二甲酸、如四氯-或四溴苯二甲酸、己二酸、戊二酸、壬二酸、癸二酸、富马酸、马来酸、偏苯三酸、以及均苯四酸，如果需要，可以与脂环族多元羧酸一起使用。

合适的多元醇包括乙二醇、丙二醇、丁二醇、己二醇、新戊二醇、二甘醇、环己二醇、环己二甲醇、三甲基戊二醇、乙基丁基丙二醇、双三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、丙三醇、季戊四醇、二季戊四醇、三（羟乙基）异氰酸酯、聚乙二醇、以及聚丙二醇。如果需要，与多元醇一起，还可以包含一元醇，如丁醇、辛醇、月桂醇、乙氧化或者丙氧化的苯酚。美国专利 US5,326,820 中进一步提供了适用于本发明中的聚酯的详细信息。特别优选的一种市售聚酯是 SCD<sup>®</sup>-1040 聚酯，由 Etna Products Inc., Chagrin Falls, Ohio 提供。

有用的反应性低聚物在美国专利 US6,221,494 中有所披露。如果需要，非丙烯酸类（线形或芳香族）低聚物也可以使用。这类非丙烯酸类低聚物可以通过使用非丙烯酸类酸酐制得，例如，琥珀酸酐或苯二甲酸酐、或其混合物。美国专利 US5,286,782 中描述的己内酯低聚物也可以使用。

典型可用的分散的丙烯酸聚合物通过在聚合物分散稳定剂和有机溶剂存在下分散聚合至少一种乙烯基单体来制备。聚合物分散稳定剂

可以是分散的丙烯酸聚合物领域中常用的任何已知稳定剂。这些分散的丙烯酸聚合物在美国专利 US5,763,528 中有所披露。

合适的醛亚胺可以由诸如乙醛、甲醛、丙醛、异丁醛、正丁醛、庚醛、以及环己醛的醛，通过与胺反应而制备。可用于形成醛亚胺的代表性的胺包括乙二胺、亚乙基三胺、丙二胺、四亚甲基二胺、1,6-六亚甲基二胺、双(6-氨基己基)醚、三环癸烷二胺、N,N'-二甲基二乙基三胺、环己基-1,2,4-三胺、环己基-1,2,4,5-四胺、3,4,5-三氨基吡喃、3,4-二氨基咪喃、以及脂环族二胺。

合适的聚天冬氨酸酯通常通过诸如异佛尔酮二胺的二胺类与诸如马来酸二乙酯的马来酸二烷基酯类的反应制备。

上述聚天冬氨酸酯和所选择的醛亚胺由 Bayer Corp. 以商标名 Desmophen<sup>®</sup> 胺共反应剂市售提供。

合适的酮亚胺通常通过酮类与胺类的反应制备。可用于形成酮亚胺的代表性的酮包括丙酮、甲乙酮、甲基异丙基酮、甲基异丁基酮、二乙酮、苄基甲基酮、二异丙基酮、环戊酮、以及环己酮。可用于形成酮亚胺的代表性的胺包括乙二胺、亚乙基三胺、丙二胺、四亚甲基二胺、1,6-六亚甲基二胺、双(6-氨基己基)醚、三环癸烷二胺、N,N'-二甲基二乙基三胺、环己基-1,2,4-三胺、环己基-1,2,4,5-四胺、3,4,5-三氨基吡喃、3,4-二氨基咪喃、以及脂环族二胺。制备方法及其它合适的亚胺在美国专利 US6,297,320 中示出。

在另一个具体实施方式中，本发明涉及一种用于涂覆基材的方法，包括在基材上涂覆一层底涂层，在该底涂层上涂覆一层透明涂层，其中，该透明涂层含有一种聚(甲基)丙烯酸酯和至少一种多异氰酸酯化合物，所述聚(甲基)丙烯酸酯包含至少两个被可水解的原酸酯基团封闭的羟基；水解该包含至少两个羟基的聚(甲基)丙烯酸酯的原酸酯基团；并通过与至少一种多异氰酸酯化合物的反应使来自水解步骤的被解除封闭的聚(甲基)丙烯酸酯交联。

该涂料组合物可以以双包装涂料组合物的形式提供。通常，在即将使用前，将可交联组分和交联组分混合，以形成罐装混合物 (pot mix)。该混合可以通过常规混合喷嘴进行或者单独地在容器中进行。在基材上，例如在车体上或已经涂有预涂层 (例如电沉积底漆) 的车体上，施涂一层厚度通常为 15 $\mu$ m-200 $\mu$ m 的该罐装混合物涂层。上述

施涂步骤通常可以通过在基材上喷涂、静电喷涂、辊涂、浸涂、或者刷涂该罐装混合物来完成。施涂后的涂层通常被干燥以降低涂层中的溶剂含量，然后在室温至大约 204℃ 的温度范围内固化。在典型的汽车原装生产厂（“OEM”）涂装中，该组合物的干燥涂层通常可以在大约 60℃ 至大约 160℃ 的提升的温度下、在大约 10 至 60 分钟内固化。优选地，对于汽车整修表面涂装，固化可以在大约室温至大约 60℃ 下进行，而对于重型卡车车体涂装，固化可以在大约 60℃ 至大约 80℃ 下进行。室温条件下的固化在大约 30 分钟至 24 小时内发生，通常在大约 30 分钟至 4 小时内发生，以在基材上形成一层具有所希望的涂层性能的涂层。可以进一步理解，实际固化时间可以取决于所涂覆的涂层的厚度、固化温度、湿度、以及任何额外的机械辅助手段，例如风扇，它有助于被涂基材上方的空气连续流动以加快固化速度。应当理解，实际固化温度将根据催化剂及其用量、被固化的涂层的厚度、以及所用交联组分的量而变化。

涂覆该涂料组合物的合适基材包括车体；汽车子供应商生产和涂装的任何及所有部件；框架围栏；市售卡车和卡车车体，包括但不限于饮料物品、通用物品、现混混凝土运输车体、垃圾拖运车体、以及火警和应急车体，以及这类卡车车体任何可能的附加装置或组件、公共汽车、农用车、以及施工设备；卡车罩盖；商用拖车；生活用拖车；周末旅游汽车，包括但不限于房车、野营车、转换有篷货车、有篷货车类、游览车、游览手工雪地机动车、所有的地面运动车辆、私人船只、摩托车、艇、以及飞行器。基材进一步包括工业和商用新建筑及其维护；水泥和木质地板；商用和居民建筑物的墙壁，例如办公楼和居民楼的墙壁；游乐园设施；混凝土表面，例如停车场和行车路线；沥青和混凝土路面；木材表面；船舶表面；户外结构，例如桥梁；塔；线圈涂层；有轨电车；印刷的电路板；机械；OEM 工具；信号设备；玻璃纤维结构；运动工具；以及运动装备。

### 实施例

下列实施例中对本发明作了进一步限定。应该理解的是，这些实施例尽管指示出了本发明的优选实施方式，但仅仅作为举例说明。通过上述讨论和这些实施例，本领域技术人员能够确定本发明的优选特

征, 并在不偏离其主旨和范围的情况下, 能够对本发明作出各种调整和改进行, 以使其适应各种不同的用途和条件。

缩略语的含意如下所示: “hr.”表示小时, “min.”表示分钟, “sec.”表示秒, “d.”表示天, “ml”表示毫升, “cm”表示厘米, “mm”表示毫米, “g”表示克, “N”表示牛顿, “HEMA”表示 2-羟乙基-甲基丙烯酸酯, “IBOA”表示丙烯酸异冰片酯, “MMA”表示甲基丙烯酸甲酯, “ $M_n$ ”表示数均分子量, “ $M_w$ ”表示重均分子量, “cps”表示厘泊。

### 实施例 1

#### 原酸酯组合物 A

将 200ml HEMA/IBOA 共聚物 (HEMA/IBOA=37/63;  $M_n=1,700$ ;  $M_w=2,450$ ) 的 55%芳香烃溶液加入到装有磁力搅拌器、热电偶、和向下冷凝器的 0.5 L 烧瓶中。用氮气吹扫烧瓶, 并加入 100ml 的 2-乙氧基-1,3-二氧戊环(dioxalane)。将烧瓶置入 150℃的油浴中 1.5 小时。然后于 140℃下在油浴中施加 15 托的真空度以除去所有挥发性的组分。1 小时后, 用氮气充满烧瓶, 并加入 30ml 干醋酸丁酯以调节粘度。将聚合物溶液冷却到室温并将其倒入密封容器中。混合物的 IR 光谱显示, 在羟基的 3,100~3,300 $\text{cm}^{-1}$  区域中没有明显的吸收。

### 实施例 2

#### 原酸酯组合物 B

将 1700ml HEMA/MMA/IBOA 共聚物 (HEMA/MMA/IBOA=22/15/63;  $M_n=1,490$ ;  $M_w=2,330$ ) 的 55%芳香烃溶液加入到装有机械搅拌器、热电偶、和向下冷凝器的 2 L 烧瓶中。用氮气吹扫烧瓶, 并加入 350ml 的 2-乙氧基-1,3-二氧戊环(dioxalane)。将烧瓶置入 150℃的油浴中 1 小时。然后于 140℃下在油浴中施加 15 托的真空度以除去所有挥发性的组分。1 小时后, 用氮气充满烧瓶, 并加入 100ml 干醋酸乙酯以调节粘度。将聚合物溶液冷却到室温并将其倒入密封容器中。混合物的 IR 光谱显示, 在羟基的 3,100~3,300 $\text{cm}^{-1}$  区域中没有明显的吸收。

### 实施例 3

#### 原酸酯组合物 C

将 400ml HEMA/IBOA 共聚物 (HEMA/IBOA=37/63;  $M_n=1,700$ ;  $M_w=2,450$ ) 的 55%芳香烃溶液加入到装有磁力搅拌器、热电偶、和向

下冷凝器的 1 L 烧瓶中。用氮气吹扫烧瓶，并加入 400ml 的原甲酸三乙酯。将烧瓶置入 150-170℃ 的油浴中 1.5 小时。然后于 70℃ 下在油浴中施加 15 托的真空度以除去所有挥发性的组分。1 小时后，用氮气充满烧瓶，并加入 30ml 干醋酸乙酯以调节粘度。将聚合物溶液冷却到室温并将其倒入密封容器中。混合物的 IR 光谱显示，在羟基的  $3,100\sim 3,300\text{cm}^{-1}$  区域中没有明显的吸收。

#### 实施例 4

制备三种涂层组合物。第一，涂料 A，既不含未被保护的 HEMA/MMA/IBOA 也不含被原酸酯保护的 HEMA/MMA/IBOA。第二，涂料 B，含有被保护的 HEMA/MMA/IBOA（以原酸酯组合物 B 的形式）。第三，涂料 C，含有未被保护的 HEMA/MMA/IBOA。将表 2 中的各组分混合以制备涂料组合物。所有三种涂料都含有共同未决、共有的序列号为 No.60/261,450 的申请的实验 2 中所描述的螺环原碳酸酯组分（3,9-二丁基-3,9-二乙基-1,5,7,11-四氧杂螺环[5,5]十一烷），其中用 2-乙基-1,3-己二醇代替 2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇。

表 2

说明	涂料 A	涂料 B	涂料 C
HEMA/MMA/IBOA (22/15/63)	0	0	21.7
螺环原碳酸酯(来自序列号为 No.60/261,450 的实验 2)	16.1	12.1	11.9
原酸酯组合物 B (来自实施例 2)	0	17.6	0
丙二醇单甲基醚醋酸酯	1.63	2.19	0
2%二丁基锡二月桂酸酯的 醋酸乙酯溶液	5.69	5.69	5.45
10%BYK <sup>®</sup> 306 <sup>1</sup> 的二甲苯溶 液	1.16	1.16	1.11
合计	24.6	38.8	40.3

<sup>1</sup> Byk-Chemie 提供的聚醚改性的二甲基聚硅氧烷

将表 3 中的各组分混合。

表 3

说明	涂料 A	涂料 B	涂料 C
Desmodur <sup>®</sup> Z 4470 BA <sup>1</sup>	4.21	0	0
Desmodur <sup>®</sup> N 3300A <sup>2</sup>	26.4	21.1	19.7
丙二醇单甲基醚醋酸酯	4.74	0	0
合计	35.4	21.1	19.7

<sup>1</sup> Bayer Corp.提供的异佛尔酮二异氰酸酯的异氰酸酯三聚体

<sup>2</sup> Bayer Corp.提供的六亚甲基二异氰酸酯的异氰酸酯三聚体

将表 3 各涂料的混合物加入到表 2 各涂料的混合物中并搅拌。将 Nacure<sup>®</sup> XP-221 加入到这些混合物中。将三种涂料组合物的最终体积列于表 4 中。

表 4

部分	涂料 A	涂料 B	涂料 C
表 1 混合物	24.6	38.8	40.3
表 2 混合物	35.4	21.1	19.7
Nacure <sup>®</sup> XP-221 <sup>1</sup>	0.65	0.65	0.62
合计	60.7	60.6	60.6

<sup>1</sup>70%的十二烷基苯磺酸的异丙醇溶液；King Industries, Norwalk, Conn.

测定这三种涂料组合物的 Gardner-Holt 粘度、棉粘合释放时间、BK3 时间、和水渍级别。

根据 ASTM 测试 D 1545 测定 Gardner-Holt 粘度。

为了测定棉粘合释放时间，将被涂的面板干燥一段设定的时间（例如，30 分钟）。将一个棉球从 2.5cm 的高度掉落到面板的表面，并将棉球在表面停留一段设定的时间间隔（例如，30 分钟的间隔）。然后将面板倒置。重复这些步骤直到棉球在倒置中从面板掉落（即，棉粘合释放时间）。

根据 ASTM 测试 D 5895 测定组合物涂覆层的干燥时间作为 BK3 表面干燥时间。

水渍级别是测定在涂料组合物的固定早期中涂料组合物交联的好坏。涂料组合物上的水渍破坏表明固定不完全，而且在涂料组合物可以被湿砂磨、磨面、或从喷柜中移走之前，涂料组合物需要进一步固定。按照下面的方法进行水渍级别的测定。将用试验涂料组合物涂覆的面板放置在一个平坦的表面上，并以 1 小时的间隔用吸液管滴加去离子水。将直径约为 1.25cm 的水滴置于面板上并使其蒸发。检查面板上的水渍以确定是否变形和变色。用去离子水润湿的粗棉布轻轻擦拭面板，接着用布轻轻擦干面板。然后按照 1~10 级评价面板。10 级是最好-没有明显的斑点或变色或变形；9 级-几乎检查不到；8 级-轻微的环境；7 级-很轻微的变色或轻微变形；6 级-轻微失去光泽或轻微变色；5 级-失去一定光泽或变色；4 级-轻微侵蚀或一定的变形；3 级-轻微隆起，严重侵蚀，或变色；2 级-一定隆起；1 级-涂料组合物溶解。

表 5 显示，涂料 B 中发现固化有所改进，因为与涂料 A 相比加入了原酸酯基团（原酸酯组合物 B），对适用期基本上无损害。涂料 C 与涂料 B 的对比是未被保护的材料（C）与被保护的材料（B）的对比。涂料 B 在较高固含量（75%对 72%）下具有较好的适用期，固化性能相似。

表 5

试验	涂料 A	涂料 B	涂料 C
固含量，%	75	75	72
WT 固体	45	45	43.2
NCO/OH	1.40	1.03	1.03
Gardner-Holt 0 小时	A	A	A
Gardner-Holt 1 小时	C	H	H
Gardner-Holt 2 小时	D	I	M
棉粘合释放时间（以小时计）	>8	5	4
BK3（以分钟计）	621	170	156
4 小时后水渍级别	7	10	9

### 实施例 5

对于每一种涂料组合物 D-H，将部分 1、2 和 3 混合到一起形成如



表 6 中所示的涂料组合物。涂料 G 和 H 含有共同未决、共有的序列号为 No.60/509,885 的申请的实施例 4 中所描述的酰胺乙缩醛化合物。用刮刀将每种涂料组合物涂覆在一个单独的磷酸盐化的冷压钢板上, 该钢板预先涂覆有一层干涂层厚度为 50 $\mu$ m 的 PPG, Pittsburgh, Pa.提供的 PowerCron<sup>®</sup> Primer 底漆。涂料组合物 D-F 在室温条件下风干, 第二组板在 60 $^{\circ}$ C 下烘烤 20 分钟。涂料组合物 G 和 H 在 60 $^{\circ}$ C 下烘烤 20 分钟。

表 6

说明	涂料 D	涂料 E	涂料 F	涂料 G	涂料 H
部分 1					
IBOA/HEMA 丙烯酸- 未被保护的羟基	30	0	0	0	0
原酸酯组合物 C(来自实 施例 3)	0	26.36	39.51	4.0	4.0
酰胺乙缩醛化合物(来 自序列号 No.60/509,885 中的实施例 4)	0	0	0	15.0	15.0
醋酸丁酯	11.94	11.11	14.72	0	0
二异丁基酮	0	0	0	2.41	1.42
流平剂 <sup>1</sup>	0.3	0.35	0.47	0.42	0.42
催化剂溶液 <sup>2,3</sup>	1.5	5.32	7.18	1.51	1.51
部分 2					
Tolonate <sup>®</sup> HDT <sup>4</sup>	10.74	10.74	10.74	0	0
Desmodur <sup>®</sup> Z 4470 BA <sup>5</sup>	0	0	0	10.39	10.39
Desmodur <sup>®</sup> XP 2410 <sup>6</sup>	0	0	0	16.96	16.96
二异丁基酮	0	0	0	2.05	2.05
部分 3					
25%磷酸 <sup>7</sup> 的异丙醇溶液	0	0.77	1.04	0	1.44
乙酸	0	0	0	0.14	0

<sup>1</sup> BYK-Chemie 提供的 20% 的 BYK<sup>®</sup> 301 流平剂的丙二醇单甲醚醋酸酯溶液

<sup>2</sup> 涂料组合物 D-F: Elf-Atochem North America 提供的 1% 的二丁基锡二月桂酸酯的醋酸乙酯溶液

<sup>3</sup> 涂料组合物 G-H: Elf-Atochem North America 提供的 10% 的二丁基锡二月桂酸酯的醋酸乙酯溶液

<sup>4</sup> Rhodia, Inc. (Cranbury, N.J.)提供的六亚甲基二异氰酸酯的异氰酸酯三聚体

<sup>5</sup> Bayer Corp.提供的异佛尔酮二异氰酸酯的异氰酸酯三聚体

<sup>6</sup> Bayer Corp.提供的六亚甲基二异氰酸酯的异氰酸酯三聚体

<sup>7</sup> 芳香族磺酸: King Industries 提供的 Nacure® XP-221 的异丙醇溶液

测定涂料组合物的 BK3 时间、BK4 时间、棉粘合释放时间、水渍级别、膨胀率、Persoz 硬度、Fischer 硬度、耐 MEK 溶剂性能、凝胶部分、粘度、胶凝化时间、以及固含量。

如实施例 5 中所述进行棉粘合释放时间、BK3 时间和水渍级别的测试。

根据 ASTM 试验 D5895 测定组合物涂层的干燥时间作为 BK4 表面干燥时间。

通过将膜在二氯甲烷中膨胀来测定自由膜(从 TPO-热塑性烯烃片上取下)的膨胀率。将该自由膜置于两层铝箔之间,并使用 LADD 冲压床从膜上冲出直径约为 3.5mm 的圆盘并将铝箔从薄膜上移走。使用带有 10 倍放大倍数和带细丝透镜的显微镜测定未膨胀膜的直径(“D<sub>0</sub>”)。将 4 滴二氯甲烷滴加到膜表面并让膜膨胀几秒钟,然后将玻璃片放到膜上并测定膨胀的膜直径(“D<sub>s</sub>”)。然后按照下列的计算式: 膨胀率 = (D<sub>s</sub>)<sup>2</sup> / (D<sub>0</sub>)<sup>2</sup> 计算膨胀率。

通过使用 Byk-Mallinckrodt, Wallingford, Conn.提供的型号为 No.5854 (ASTM D4366) 的 Persoz 硬度计测定涂层膜硬度(Persoz 硬度)随时间的变化。记录变化的数据(称为 Persoz 数据)。

使用 Fischerscope® 硬度计测定 Fischer 硬度(测定以 N/mm<sup>2</sup> 计量)。

通过使用摩擦机,用浸泡了 MEK(甲乙酮)的布在被涂的板上摩擦(100 次)而进行耐 MEK 溶剂性能的测定,并将多余的 MEK 擦去。

然后将板分为 1-10 级。10 级表示涂层没有明显的破坏，9 级表示有 1 到 3 个明显的擦痕，8 级表示有 4 到 6 个明显的擦痕，7 级表示有 7 到 10 个明显的擦痕，6 级表示有 10 到 15 个明显的擦痕并有轻微的蚀损斑或轻微的掉色，5 级表示有 15 到 20 个明显的擦痕并有轻微到中等的蚀损斑或中等的掉色，4 级表示擦痕开始互相混合，3 级表示在混合的擦痕之间只有少量未破坏的区域，2 表示没有明显未受破坏的迹象，1 表示完全破坏，即，显现出裸露的斑点。通过将摩擦数乘以级数得到最终的评价。

根据美国专利 No.6,221,494 的第 8 栏、第 56 行到第 9 栏、第 2 行中给出的方法测定凝胶部分，该方法在此并入作为参考。

使用 ICI 圆锥&盘粘度计在  $10,000\text{sec}^{-1}$  剪切速度下以厘泊为单位，和/或使用 Zahn #2 杯粘度计以秒为单位测定粘度。

胶凝化时间是指液态涂料变为凝胶所需的时间。

使用预称重的铝碟测定固含量。

1) 将 2-4 ml 来自 ExxonMobile Chemical Company(Houston, Tex.) 的芳香族 100 溶剂加入铝碟中；

2) 将 0.2-0.4g 试验材料称入含有溶剂的碟中；

3) 将该多组分透明涂料在室温下放置 60 分钟；

4) 然后将样品置于  $110\pm 5^\circ\text{C}$  的烘箱中 60 分钟。

5) 将样品从烘箱中取出，使其冷却到室温，并称重；

6) 按下式计算固含量：

$$\text{固含量} = \frac{\text{烘干后铝碟中样品重}}{\text{试验样品的初始重量}} \times 100$$

测试结果如表 7 中所示：

表 7

测试	涂料 D	涂料 E	涂料 F	涂料 G	涂料 H
固含量 (理论)	55	---	---	---	---
固含量 (实测)	---	53.6	55.4	83	85
ICI 粘度 (cps)	30	35	40	---	---
胶凝化时间	157min.	>5.5hr.	>6hr.	>24hr.	>24hr.
BK3 时间 (min.)	203	66.1	87.3	---	---
BK4 时间 (min.)	484	212	441	---	---
棉粘合释放时间 (min.)	235	180	225	---	---
APP-湿	好	好	好	好	好
APP/透明-干	好	好	好	好	好
4 小时后水渍级别	7	8	8	---	---
1 天后水渍级别	7	8	8	---	---
60℃ 下烘焙的水渍 级别-初始	8	8	8	10	10
60℃ 烘焙+1 天后室 温下的水渍级别	8	8.5	8	10	10
室温下 4 小时后 MEK 摩擦	700	800	750	---	---
室温下 1 天后 MEK 摩擦	800	800	800	---	---
60℃ 下烘焙的 MEK 摩擦-初始	750	800	800	650	700
60℃ 烘焙+1 天后室 温下的 MEK 摩擦	800	800	800	800	750
室温下 30 天后的 MEK 摩擦	700	800	700	---	---
60℃ 烘焙+30 天后 室温下 MEK 摩擦	700	800	700	800	750
室温下 1 天后的膨	1.86	1.75	1.88	---	---

胀率					
室温下 7 天后的膨胀率	1.61	1.66	1.84	---	---
室温下 30 天后的膨胀率	1.63	1.67	1.82	---	---
60℃烘焙的膨胀率-初始	2.06	1.88	2.04	1.85	2.31
60℃烘焙+1 天后室温下的膨胀率	1.75	1.74	1.86	1.81	2.18
60℃烘焙+7 天后室温下的膨胀率	1.68	1.67	1.82	2.1	2.15
60℃烘焙+30 天后室温下的膨胀率	1.63	1.67	1.82	2.1	2.16
室温下 30 天后的胶凝化部分	92.49	93.29	91.09	---	---
60℃烘焙+30 天后室温下的胶凝部分	94.29	93.8	92.27	92.37	91.79
室温下 4 小时后的 Persoz 硬度	23	55	61	---	---
室温下 1 天后的 Persoz 硬度	128	163	159	---	---
60℃烘焙的 Persoz 硬度-初始	135	166	159	79	145
60℃烘焙+1 天后室温下 Persoz 硬度	216	206	180	86	130
室温下 1 天后的 Fischer 硬度	33.6	62	57.5	---	---
室温下 7 天后的 Fischer 硬度	106	79	89	---	---
室温下 30 天后的 Fischer 硬度	118	122	114	---	---

60℃烘焙的 Fischer 硬度-初始	54.4	54	51	23	43.1
60℃烘焙+1天后室 温下 Fischer 硬度	99	83	68	27	31.3
60℃烘焙+7天后室 温下 Fischer 硬度	162	145	81.6	49	59
60℃烘焙+30天后 室温下 Fischer 硬度	154	126	111	73	81
Zahn #2 (秒为计) 初始	---	---	---	21.06	20.19
Zahn #2-1 小时	---	---	---	27.61	45.56
Zahn #2-2 小时	---	---	---	33.15	64.06
Zahn #2-3 小时	---	---	---	36.88	71.75
Zahn #2-4 小时	---	---	---	38.54	75.59
Zahn #2-5 小时	---	---	---	41.03	79.31
Zahn #2-6 小时	---	---	---	42.23	85.68

涂料 E 和 F 与涂料 D 相比表明，涂料中使用带有被保护羟基的聚合物明显优于使用更多带有羟基的常规丙烯酸。涂料 E 和 F 具有明显优于涂料 D 的胶凝化时间和早期固化，这可以从改进了的 BK3 时间和较高的 4 小时和 1 天室温硬度中看出。

涂料 G 和 H 表明，使用带有被保护羟基的聚合物的涂料可以在很高固含量（83-85%）和低 VOC（<2.1 磅/加仑）下制备，同时保持很好的固化和适用期（>24 小时的胶凝化时间，并且最多 6 小时粘度加倍）。