



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105189598 A

(43) 申请公布日 2015. 12. 23

---

(21) 申请号 201480014254. 7 *C09D 5/44*(2006. 01)

(22) 申请日 2014. 03. 11 *C09D 163/00*(2006. 01)

(30) 优先权数据 *C08G 18/58*(2006. 01)

13169100. 8 2013. 05. 24 EP *C09D 201/08*(2006. 01)

61/781, 343 2013. 03. 14 US *C09D 133/06*(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2015. 09. 11

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/EP2014/054624 2014. 03. 11

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02014/139972 EN 2014. 09. 18

(71) 申请人 阿克佐 诺贝尔国际涂料股份有限  
公司  
地址 荷兰阿纳姆

(72) 发明人 G·P·克劳恩

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所  
11247  
代理人 王丹丹 刘金辉

(51) Int. Cl.  
*C08G 18/80*(2006. 01)

权利要求书1页 说明书4页

---

(54) 发明名称

使用混合交联剂体系制备的微凝胶以及具有  
由此制备的微凝胶的涂料组合物

(57) 摘要

本发明包括具有微凝胶的涂料组合物, 其中  
微凝胶由羧基官能聚合物和混合交联剂体系制  
备, 其中混合交联剂体系具有含有环氧树脂的第  
一交联剂和含有热活性交联剂的第二交联剂。

1. 包含微凝胶的涂料组合物,其中微凝胶由羧基官能聚合物和混合交联剂体系制备,其中混合交联剂体系包含:

- a) 包含环氧树脂的第一交联剂;和
- b) 包含热活性交联剂的第二交联剂。

2. 根据权利要求 1 的涂料组合物,其中微凝胶的平均粒度小于 1 微米。

3. 根据权利要求 1 的涂料组合物,其中混合交联剂体系使羧基官能聚合物交联。

4. 根据权利要求 1 的涂料组合物,其中羧基官能聚合物以微凝胶的约 20-95 重量%的量存在。

5. 根据权利要求 1 的涂料组合物,其中第一交联剂以微凝胶的约 0.5-50 重量%的量存在。

6. 根据权利要求 1 的涂料组合物,其中第二交联剂以微凝胶的约 1-80 重量%的量存在。

7. 根据权利要求 1 的涂料组合物,其中第二交联剂包括酚类化合物,脲醛树脂,噁唑啉化合物,封闭的异氰酸酯,三聚氰胺化合物,或前述物质的混合物。

8. 根据权利要求 1 的涂料组合物,其中羧基官能聚合物具有约 40-400mg KOH/g 酸值。

9. 用权利要求 1 的涂料组合物涂覆的基材。

## 使用混合交联剂体系制备的微凝胶以及具有由此制备的微凝胶的涂料组合物

### [0001] 发明背景

#### 1. 发明领域

[0002] 本发明涉及微凝胶,具有微凝胶的涂料组合物,用涂料组合物涂覆基材的方法以及用涂料组合物涂覆的基材。

#### [0003] 2. 相关技术描述

[0004] 工业涂料为施加至基材的表面保护性涂料,且通常固化或交联以形成用于装饰和保护连续膜。保护性涂料通常包含有机聚合物粘合剂,颜料和各种添加剂,其中所述聚合物粘合剂用作颜料的流体载体并赋予涂料流变性能。在固化或交联时,聚合物粘合剂硬化并用作颜料的粘合剂,并提供干燥膜与基材的粘合性。

[0005] 特别希望的是环氧树脂作为聚合物粘合剂用于保护性涂料中。环氧树脂有利地为所得涂料组合物提供刚度、弹性、粘合性和耐化学性。非常希望的是,含有环氧树脂的水分散涂料组合物作为包装涂料组合物用于食品和饮料基材,以及特别用于这类基材的内表面。

[0006] 共同拥有的美国专利号 5, 508, 325 描述了具有通过使羧基官能聚合物与环氧树脂交联制备的微凝胶的涂料组合物。共同拥有的美国专利 5, 733, 239 和 5, 877, 239 还涉及微凝胶技术。本文将这三个专利的全部内容作为参考引入。

#### [0007] 发明概述

[0008] 由环氧树脂形成的涂料组合物已经用于涂敷食品和饮料用包装和容器。尽管由美国、加拿大、欧洲和日本的主要全球食品安全法规署所解释的科学证据重要性表明消费者因当前市售的环氧基涂料所暴露的双酚 A 含量是安全的,但一些消费者和品牌拥有者继续表达了关切并且需要一种不含双酚 A 或任何其他内分泌干扰剂的涂料。

[0009] 现在已经发现的是,具有高的固体含量以及微量或不含凝胶的涂料组合物可由由羧基官能聚合物和混合交联剂体系制备的微凝胶制备,其中所述混合交联剂体系包含:a) 包含环氧树脂的第一交联剂,和 b) 包含热活性交联剂的第二交联剂。第一交联剂可用于使羧基官能聚合物交联。第一交联剂和第二交联剂可用于在金属上热固化期间使微凝胶交联。微凝胶为悬浮在水中的小粒度的交联凝胶颗粒。

[0010] 微凝胶可在双酚 A 存在或不存在下形成。本发明涉及这类微凝胶,具有微凝胶的涂料组合物,用该涂料组合物涂覆基材的方法,以及用该涂料组合物涂覆的基材。本发明的微凝胶可用于制备尤其适合作为保护性涂料的涂料组合物,包括用于食品和饮料包装和容器的包装涂料。

#### [0011] 发明详述

[0012] 如本公开内容的上述实施方案和其他实施方案和本文所述权利要求中所使用的那样,下列术语通常具有所示含义,但这些含义不用来限制本发明范围,若本发明益处通过将更宽含义推断给下列术语而实现的话。

[0013] 本发明包括本发明包括至少部分涂有本发明涂料组合物的基材和涂敷基材的方法。本文所用术语“基材”包括但不限于用于容留、触及或接触任何类型食品或饮料的罐、金属罐、包装、容器、储槽或其任何部分。还有，术语“基材”、“食品罐”、“食品容器”等包括作为非限制性实例的“罐端”，其可以由罐端料冲压成型并用于饮料包装中。

[0014] 现在已经发现的是，具有高的固体含量以及微量或不含凝胶的涂料组合物可由微凝胶制备。重要的是，高固体含量有助于获得合适的膜厚。本发明微凝胶可由羧基官能聚合物和混合交联剂体系制备，其中所述混合交联剂体系包含：a) 包含环氧树脂的第一交联剂，和 b) 包含热活性交联剂的第二交联剂。第二交联剂的热活性交联剂不被激活，直至涂料组合物被加热。在加热期间，溶剂蒸发且微凝胶固化并与热活性交联剂反应。然而，因为热活性交联剂存在且第一交联剂将羧基官能聚合物转化为微凝胶，其存在有助于提供较高的固体含量。

[0015] 混合交联剂体系可使微凝胶与羧基官能聚合物交联。在一些实施方案中，羧基官能聚合物可通过使烯属不饱和单体聚合而制备。烯属不饱和单体可含有碳碳双键不饱和且可没有限制地包括乙烯基单体，苯乙烯单体，丙烯酸系单体，烯丙基单体，丙烯酰胺单体，羧基官能单体，或其混合物。乙烯基单体可没有限制地包括乙烯酯，如乙酸乙烯酯，丙酸乙烯酯和相似的乙烯基低级烷基酯，乙烯基卤化物，乙烯基芳烃，如苯乙烯和取代苯乙烯，乙烯基脂族单体，如  $\alpha$ -烯炔和共轭二烯炔，以及乙烯基烷基醚，如甲基乙烯基醚和相似的乙烯基低级烷基醚。丙烯酸系单体可没有限制地包括具有 1-12 个碳原子的烷基酯链的丙烯酸或甲基丙烯酸的低级烷基酯，以及丙烯酸和甲基丙烯酸的芳族衍生物。丙烯酸系单体可没有限制地包括丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸甲酯，丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸乙酯，丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸丁酯，以及丙烯酸丙酯和甲基丙烯酸丙酯，丙烯酸 2-乙基己基酯和甲基丙烯酸 2-乙基己基酯，丙烯酸环己基酯和甲基丙烯酸环己基酯，丙烯酸癸基酯和甲基丙烯酸癸基酯，丙烯酸异癸基酯和甲基丙烯酸异癸基酯，以及相似的各种丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。羧基官能单体可没有限制地包括丙烯酸和甲基丙烯酸，以及不饱和的二羧酸，如马来酸和富马酸，(甲基)丙烯酸羟乙酯。烯属不饱和单体组分也可没有限制地包括酰胺单体，如丙烯酰胺，N-羟甲基单体，如 N-羟甲基丙烯酰胺。羧基官能团可用作辅助在水中分散的手段。

[0016] 羧基官能聚合物可通过在引发剂存在下烯属不饱和单体的聚合而制备。合适的引发剂包括作为非限制性实例的偶氮化合物，如作为非限制性实例的 2, 2'-偶氮-二(异丁腈)，2, 2'-偶氮-二(2, 4-二甲基戊腈) 和 1-叔丁基-偶氮氧基环己烷)，氢过氧化物，如作为非限制性实例的氢过氧化叔丁基和氢过氧化枯烯，过氧化物，如作为非限制性实例的过氧化苯甲酰，过氧化辛酰，过氧化二叔丁基，3, 3'-二(叔丁基过氧)丁酸乙酯，3, 3'-二(叔戊基过氧)丁酸乙酯，过氧-2-乙基己酸叔戊酯，过氧-2-乙基己酸 1, 1, 3, 3-四甲基丁基酯和过氧新戊酸叔丁酯，过酸酯，如作为非限制性实例的过乙酸叔丁酯，过邻苯二甲酸叔丁酯和过苯甲酸叔丁酯，以及过碳酸酯，如作为非限制性实例的过氧碳酸二(1-氰基-1-甲基乙基)酯，过磷酸酯，过辛酸叔丁酯等及其组合。在一些实施方案中，该引发剂基于用于形成羧基官能聚合物的该单体混合物的重量以约 0.1-15%，或者约 1-5% 的量存在。

[0017] 羧基官能聚合物可通过烯属不饱和单体在溶剂中的非水相聚合而制备。适合的溶剂例如为二甲苯、苯、乙苯、甲苯、烷氧基链烷醇、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇等，乙二醇单丁基醚，乙二醇单己基醚，乙二醇单丁基醚乙酸酯等，己烷，矿物精油 (mineral spirit) 等。为

在水中分散,溶剂应至少部分是水溶性的。

[0018] 烯属不饱和单体可通过在约 30-200°C 的反应温度下,在引发剂存在下加热单体混合物而聚合形成羧基官能聚合物,但是温度可在较宽范围内调节以适应混合物的反应性。在加入单体形成羧基官能聚合物之后,反应混合物通常在反应温度下保持至多 3 小时以使单体转化完全。羧基官能聚合物可基于单体总重量含有至少约 5% 聚合的酸单体。

[0019] 在某些实施方案中,涂料组合物可包含约 20-95 重量%微凝胶。存在于羧基官能聚合物中的羧基官能单体可包含约 3-40 重量%羧基官能聚合物。羧基官能聚合物可具有约 30-400mg KOH/g 酸值。微凝胶可含有约 0.5-50 重量%第一交联剂以及约 1-80 重量%第二交联剂。

[0020] 第一交联剂可包含一种或多种环氧树脂。第一交联剂通过与羧基官能聚合物中的羧基反应而形成微凝胶。环氧树脂可为本领域中使用的常规环氧树脂,没有限制地例如脂族或芳族环氧树脂,如 1,2- 环氧基当量为约 1.3-2 以及环氧基当量为约 150-500 的双酚 A 的聚缩水甘油醚;脂族环氧树脂,如诸如以下的材料的二缩水甘油醚或聚缩水甘油醚: 1,4- 丁二醇、1,4- 环己烷二甲醇、山梨糖醇、聚丙二醇、丙二醇、二丙二醇、乙二醇、二甘醇、聚乙二醇、脂肪醇、甘醇、二聚二醇等,以及环氧酯如二缩水甘油醚与二酸的反应产物等,以及其混合物。在一些实施方案中,环氧树脂的数均分子量为约 150-2,000。

[0021] 第二交联剂可包含热活性交联剂,非热活性交联剂,或其混合物。热活性交联剂可有助于加热期间使薄膜交联。热活性交联剂可没有限制地包括酚类化合物,如酚或取代酚与甲醛的反应产物;脲醛树脂;咪唑啉化合物,如 1,3- 亚苯基 - 二咪唑啉等;封闭的异氰酸酯,如异佛尔酮二异氰酸酯(作为单体或聚合物)与己内酰胺的反应产物;三聚氰胺化合物,如六甲氧基甲基三聚氰胺;苯并胍胺化合物;任何其它热活性交联剂,或前述物质的混合物。第二交联剂可为热活性交联剂的混合物。热活性交联剂将在约 120-275°C 的加热(烘烤)温度下使涂料交联。

[0022] 在某些实施方案中,第一交联剂以约 0.5-50 重量%微凝胶或约 2-10 重量%微凝胶的量存在。在某些实施方案中,第二交联剂以约 1-80 重量%微凝胶或约 5-40 重量%微凝胶的量存在。

[0023] 本发明微凝胶可通过使羧基官能聚合物与混合交联剂体系混合并将混合物反转入水中而制备。可使用直接或反向程序将混合物反转入水中。氨、二甲基乙醇胺、三乙胺、叔胺或其组合可用作转化碱。

[0024] 在一些实施方案中,微凝胶的平均粒度小于 1 微米。

[0025] 对于喷雾等,涂料组合物可以含有约 10-30 重量%聚合物固体,相对于约 70-90% 水和其它挥发物。对于除了喷雾等的应用而言,微凝胶聚合物可以含有约 10-40 重量%聚合物固体。有机溶剂可用于促进喷雾或其他施用方法。本发明涂料组合物可以用已知颜料和不透明剂着色和 / 或不透明化。涂料组合物可以通过涂料领域已知的常规方法施涂,如喷涂、辊涂、浸涂和流涂。在施涂于基材上之后,可以在约 120-275°C 的温度下将涂料组合物热固化足以实现完全固化以及任何其中的临时组分挥发的时间。

[0026] 对于意欲作为饮料容器的基材,在一些实施方案中将该涂料组合物以约 0.5-15 毫克聚合物涂料 / 平方英寸暴露的基材表面的比例施用。在一些实施方案中,水分散性涂料以约 1-25 微米的厚度施用。

## 实施例

[0027] 本发明通过参考下列非限制性实施例进一步说明。应理解的是本领域熟练技术人员在不背离本发明要旨和范围下可以对这些实施例作出变化和改变。

### [0028] 实施例 1

[0029] 聚合物通过将 120g 丁基溶纤剂和 280g 正丁醇加热至 120°C 而制备。经 2 小时加入下列化合物: 8g 在 75% 水中的过氧化苯甲酰, 100g 甲基丙烯酸, 140g 甲基丙烯酸正丁酯和 160g 甲基丙烯酸甲酯。接着, 加入 8ml 过辛酸叔丁酯并将在 120°C 下将混合物保持 1 小时, 以产生聚合物混合物。将混合物冷却。

[0030] 接着, 使 100g 聚合物混合物与 35.5g 酚醛树脂和 5g 山梨糖醇环氧树脂混合。将混合物搅拌并加热至 60°C。接着, 加入 9g 在 20g 水中的二甲基乙醇胺。将所得混合物搅拌 2 分钟, 随后加入 146g 水。将所得混合物加热至 90°C 并保留 1 小时, 以产生具有 25.4% 固体的微凝胶。

[0031] 将微凝胶用 #7 绕线棒取下, 置于 80# 电镀锡钢上, 并在 200°C 下烘烤 10 分钟。产生透明, 光滑且微黄色的薄膜。薄膜具有 100% 粘合层 (剥离胶带), 在 100MEK 双擦后没有损伤, 2H 铅笔硬度, 在 60 磅向前或反向冲击后没有破损, 且在沸水中 1 小时后没有发白。

### [0032] 实施例 2- 仅含第一交联剂的比较例

[0033] 将 100g 来自实施例 1 的聚合物与 5.0g 山梨糖醇环氧树脂组合并加热至 60°C。加入 9.0g 在 20g 水中的二甲基乙醇胺, 然后加入 82.5g 水。将所得混合物加热至 90°C 并保持。混合物在 40 分钟后凝胶。混合物的固体含量为 25.4%, 正如实施例 1。

### [0034] 实施例 3:

[0035] 将 100g 来自实施例 1 的聚合物与 5.0g 山梨糖醇环氧树脂和 41.4g 封闭的异氰酸酯交联剂 (60% 固体, Bayer VP-2078/2) 组合并加热至 60°C。加入 9.0g 在 20g 水中的二甲基乙醇胺, 然后加入 140g 水。将所得混合物加热至 90°C 并保持 1 小时。所得产物为固体含量为 25.4% 的稳定的微凝胶。