



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106536649 A

(43)申请公布日 2017.03.22

(21)申请号 201580026339.1

(74)专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理
有限责任公司 11258

(22)申请日 2015.04.24

代理人 李剑

(30)优先权数据

62/000,278 2014.05.19 US

62/090,586 2014.12.11 US

(51)Int.Cl.

G09D 171/00(2006.01)

G09D 171/12(2006.01)

C08G 59/22(2006.01)

B32B 15/04(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.11.18

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2015/027466 2015.04.24

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/179064 EN 2015.11.26

(71)申请人 威士伯采购公司

地址 美国明尼苏达州

(72)发明人 班诺特·普鲁沃斯特

塞巴斯蒂安·吉班尼尔

权利要求书5页 说明书23页

(54)发明名称

含非双酚类环状基团的聚醚

(57)摘要

用包含至少两个在聚合物骨架中的醚键的聚醚聚合物涂布金属食品或饮料容器。所述聚合物基本上不含源自双酚A及其环氧化物的链段，并且是以下反应物的反应产物或者可源自以下反应物，所述反应物包括：(i)不源自多羟基酚或缩水甘油酯的含芳基或杂芳基的二环氧化物，和(ii)聚合物骨架扩链剂，其具有两个能够与环氧基团反应的官能团且与二环氧化物反应之后提供至少一个在所述聚合物骨架上的悬挂芳基或悬挂杂芳基，或者提供至少一个在所述聚合物骨架中并通过醚键与所述骨架相连的二价芳基或二价杂芳基。

1. 一种制品,所述制品包括食品或饮料容器或其一部分,其具有金属基材和涂覆在所述金属基材的至少一部分上的食品接触涂层,其中所述涂层是由包含具有聚合物骨架的聚醚聚合物的涂料组合物形成的,其中所述聚合物含有至少两个在所述聚合物骨架中的醚键;所述聚合物基本上不含源自双酚A及其环氧化物的链段;并且是以下反应物的反应产物或者可源自以下反应物,所述反应物包括:(i)不源自多羟基酚或缩水甘油酯的含芳基或杂芳基的二环氧化物,和(ii)聚合物骨架扩链剂,其具有两个能够与环氧基团反应的官能团且与二环氧化物反应之后提供至少一个在所述聚合物骨架上的悬挂芳基或悬挂杂芳基,或者提供至少一个在所述聚合物骨架中并通过醚键与所述骨架相连的二价芳基或二价杂芳基。

2. 任何在前权利要求所述的制品,其中所述二环氧化物提供在所述聚合物骨架上的悬挂芳基或悬挂杂芳基。

3. 任何在前权利要求所述的制品,其中所述二环氧化物提供在所述聚合物骨架中并通过醚键与所述聚合物骨架相连的芳基或杂芳基。

4. 任何在前权利要求所述的制品,其中所述二环氧化物包含一个芳基或杂芳基。

5. 任何在前权利要求所述的制品,其中所述二环氧化物包含一个亚苯基。

6. 权利要求1-3中任一项所述的制品,其中所述二环氧化物包含多个芳基或杂芳基。

7. 任何在前权利要求所述的制品,其中所述芳基或杂芳基是非酚类的。

8. 任何在前权利要求所述的制品,其中所述二环氧化物源自含芳基或杂芳基的二醇。

9. 任何在前权利要求所述的制品,其中所述二环氧化物源自具有一个苯羟基和不是苯羟基的官能团的化合物,其中所述官能团能够与表氯醇反应以提供环氧基团。

10. 权利要求9所述的制品,其中所述官能团是醇基或酸基。

11. 任何在前权利要求所述的制品,其中所述聚合物的数均分子量为至少2000。

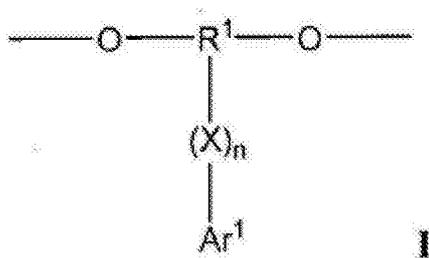
12. 任何在前权利要求所述的制品,其中所述聚合物的数均分子量为至少2500。

13. 任何在前权利要求所述的制品,其中所述聚合物的数均分子量小于20000。

14. 任何在前权利要求所述的制品,其中所述聚合物的T_g为至少30℃。

15. 任何在前权利要求所述的制品,其中所述聚合物的T_g为至少60℃。

16. 任何在前权利要求所述的制品,其中所述二环氧化物包含以下所示的式I的链段:



其中:

式I中每个所示氧原子均存在于醚键中;

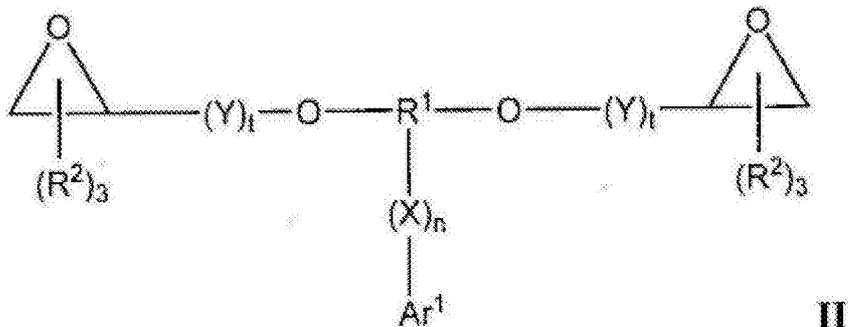
R¹是具有1至约10个碳原子的三价有机基团;

X是具有1至约10个碳原子的二价的有机基团、氧原子、硫原子、或含氮基团;

n为0或1;且

Ar¹为不含双酚单体链段的芳基或杂芳基。

17. 权利要求16所述的制品,其中所述式I的链段源自苯基脂族二醇。
18. 权利要求16所述的制品,其中 R^1 是烷基或环烷基且不包括芳基或杂芳基。
19. 权利要求16所述的制品,其中 n 为0且 R^1 包含2至约6个碳原子。
20. 权利要求16-19中任一项所述的制品,其中所述式I的链段的原子量小于500道尔顿。
21. 任何在前权利要求所述的制品,其中所述聚合物源自以下所示的式II的二环氧化物:



其中:

式II中与 R^1 相连的每个所示氧原子均存在于醚键中;

R^1 是具有1至约10个碳原子的三价有机基团;

X 是具有1至约10个碳原子的二价的有机基团、氧原子、硫原子、或含氮基团;

n 为0或1;

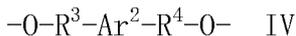
Ar^1 为不含双酚单体链段的芳基或杂芳基;

Y ,若存在的话,为包含至少一个碳原子的二价有机基团;

每个 t 均独立地为0或1;且

每个 R^2 均为氢原子。

22. 任何在前权利要求所述的制品,其中所述二环氧化物包含以下所示的式IV的链段:



其中:

式IV中与 R^3 和 R^4 相连的末端氧原子存在于醚键中;

R^3 和 R^4 各自独立地为具有1至约10个碳原子的二价有机基团;

Ar^2 为二价的非酚类芳基或杂芳基,其不含双酚单体链段。

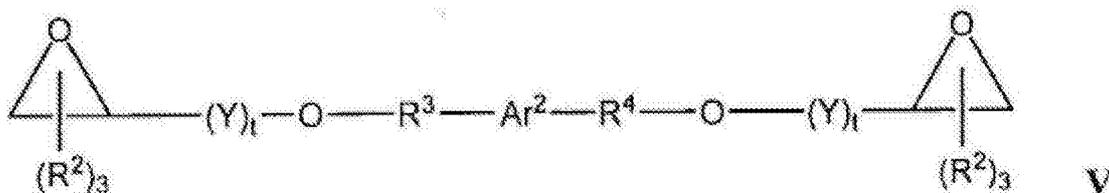
23. 权利要求22所述的制品,其中所述二环氧化物不包含酯键。

24. 权利要求22或23所述的制品,其中所述式IV的链段的原子量小于500道尔顿。

25. 权利要求22-24中任一项所述的制品,其中 R^3 、 R^4 或者 R^3 和 R^4 二者不含与 Ar^2 直接相连的酯键。

26. 权利要求22-24中任一项所述的制品,其中 R^3 、 R^4 或者 R^3 和 R^4 二者不含任何酯键。

27. 任何在前权利要求所述的制品,其中所述聚合物源自以下所示的式V的二环氧化物:



其中：

式V中与R³和R⁴相连的所示氧原子存在于醚键中；

R³和R⁴各自独立地为具有1至约10个碳原子的二价有机基团；

Ar²为二价的非酚类芳基或杂芳基，其不含双酚单体链段；

Y，若存在的话，为包含至少一个碳原子的二价有机基团；

每个t均独立地为0或1；且

每个R²均为氢原子。

28.任何在前权利要求所述的制品，其中所述二环氧化物包括1-苯基-1,2-丙二醇二缩水甘油醚。

29.任何在前权利要求所述的制品，其中所述二环氧化物包括2-苯基-1,2-丙二醇二缩水甘油醚。

30.任何在前权利要求所述的制品，其中所述二环氧化物包括1-苯基-1,3-丙二醇二缩水甘油醚。

31.任何在前权利要求所述的制品，其中所述二环氧化物包括2-苯基-1,3-丙二醇二缩水甘油醚。

32.任何在前权利要求所述的制品，其中所述二环氧化物包括1-苯基-1,2-乙二醇二缩水甘油醚。

33.任何在前权利要求所述的制品，其中所述二环氧化物包括香草醇二缩水甘油醚。

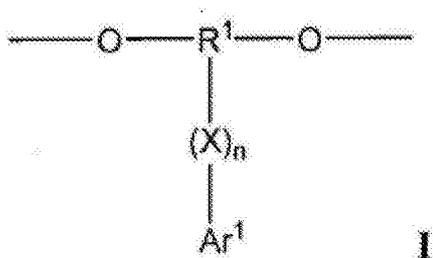
34.任何在前权利要求所述的制品，其中所述二环氧化物包括1,2-苯二甲醇二缩水甘油醚、1,3-苯二甲醇二缩水甘油醚或1,4-苯二甲醇二缩水甘油醚。

35.任何在前权利要求所述的制品，其中所述二环氧化物包括2,5-呋喃二甲醇二缩水甘油醚。

36.任何在前权利要求所述的制品，其中所述扩链剂提供在所述聚合物骨架上的悬挂芳基或悬挂杂芳基。

37.任何在前权利要求所述的制品，其中所述扩链剂提供在所述聚合物骨架中并通过醚键与所述聚合物骨架相连的芳基或杂芳基。

38.任何在前权利要求所述的制品，其中所述扩链剂包含以下所示的式I的链段：



其中：

式I中每个所示氧原子均存在于醚键中；

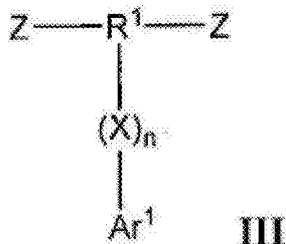
R¹是具有1至约10个碳原子的三价有机基团；

X是具有1至约10个碳原子的二价的有机基团、氧原子、硫原子、或含氮基团；

n为0或1；且

Ar¹为不含双酚单体链段的芳基或杂芳基。

39.任何在前权利要求所述的制品，其中所述聚合物源自以下所示的式III的扩链剂：



其中：

R¹是具有1至约10个碳原子的三价有机基团；

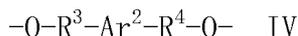
X是具有1至约10个碳原子的二价的有机基团、氧原子、硫原子、或含氮基团；

n为0或1；

Ar¹为不含双酚单体链段的芳基或杂芳基；且

每个Z独立地为环氧化物反应性官能团，或者两个Z片段可与R¹一起形成酸酐。

40.任何在前权利要求所述的制品，其中所述扩链剂包含以下所示的式IV的链段：



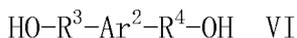
其中：

式IV中与R³和R⁴相连的末端氧原子存在于醚键中；

R³和R⁴各自独立地为具有1至约10个碳原子的二价有机基团；

Ar²为二价的非酚类芳基或杂芳基，其不含双酚单体链段。

41.任何在前权利要求所述的制品，其中所述聚合物源自以下所示的式VI的扩链剂：



其中：

式IV中与R³和R⁴相连的末端氧原子存在于醚键中；

R³和R⁴各自独立地为具有1至约10个碳原子的二价有机基团；

Ar²为二价的非酚类芳基或杂芳基，其不含源自双酚单体的链段。

42.任何在前权利要求所述的制品，其中所述扩链剂是二羟基酚。

43.任何在前权利要求所述的制品，其中所述扩链剂是分子量为约100道尔顿至约400道尔顿的二羟基酚。

44.任何在前权利要求所述的制品，其中所述扩链剂是对苯二酚、邻苯二酚、间苯二酚、或其取代变体。

45.任何在前权利要求所述的制品，其中所述聚合物包含至少25重量%的芳基或杂芳基。

46.任何在前权利要求所述的制品，其中所述聚合物包含至少45重量%的芳基或杂芳基。

47.权利要求40或41所述的制品，其中所述芳基或杂芳基是亚苯基。

48.权利要求40或41所述的制品，其中所述杂芳基是亚呋喃基。

49. 任何在前权利要求所述的制品,其中所述聚醚聚合物的多分散指数为约2至约5。
50. 任何在前权利要求所述的制品,其中所述聚醚聚合物基本上不含源自双酚单体或双酚单体的环氧化物的链段。
51. 任何在前权利要求所述的制品,其中所述聚醚聚合物本质上不含雌激素活性高于或等于双酚S及其环氧化物的雌激素活性的结合的多羟基酚。
52. 任何在前权利要求所述的制品,其中所述聚醚聚合物不含卤原子。
53. 任何在前权利要求所述的制品,其中所述聚醚聚合物不含硫原子。
54. 任何在前权利要求所述的制品,其中所述聚醚聚合物的骨架不含酯键。
55. 任何在前权利要求所述的制品,其中所述涂料组合物包含液态载体。
56. 任何在前权利要求所述的制品,其中所述涂料组合物是溶剂基的且包含至少20重量%的非挥发性组分,所述重量%基于总树脂固体。
57. 任何在前权利要求所述的制品,其中所述涂料组合物是水基的且包含至少50重量%的水。
58. 任何在前权利要求所述的制品,其中所述涂料组合物包含交联剂。
59. 任何在前权利要求所述的制品,其中所述聚合物源自包括香草醇的二缩水甘油醚的成分。
60. 任何在前权利要求所述的制品,其中所述聚合物源自包括2,5-呋喃二甲醇的二缩水甘油醚的成分。
61. 任何在前权利要求所述的制品,其中所述聚合物源自以下成分,所述成分包括1,2-苯二甲醇的二缩水甘油醚、1,3-苯二甲醇的二缩水甘油醚、1,4-苯二甲醇的二缩水甘油醚、1,4-苯二乙醇的二缩水甘油醚、1,3-苯二丙醇的二缩水甘油醚、1,4-苯二丙醇的二缩水甘油醚、2-(4-羟苯基)乙醇的二缩水甘油醚、4,4'-(1,4-亚苯基)双(4-甲基-2-戊醇)的二缩水甘油醚、2-(3-羟苯基)乙醇的二缩水甘油醚、2-羟基苯乙醇的二缩水甘油醚、2-羟基苯乙酸的二缩水甘油醚、或4-羟基-3,5-二甲氧基苯甲酸的二缩水甘油醚中的一种或多种。

含非双酚类环状基团的聚醚

技术领域

[0001] 本发明涉及容器涂料和经涂布的容器。

[0002] 发明背景

[0003] 双酚A已被用于制备具有各种性能和用途的聚合物。例如，双酚A可与表氯醇反应以提供可用于包装涂料中的聚合物。期望在容器涂料(尤其是涉及与食品或饮料接触的那些)中减少使用或消除使用某些源自双酚A的聚合物。虽然已经提出了若干不利用双酚A制造的替代涂料组合物,但一些替代组合物已展示出不足的涂层性能例如在金属基材上不足的耐腐蚀性、不足的柔韧性或不足的韧性。当涂层将接触可与基材反应的食品或饮料(例如,酸性食品或饮料)时,耐腐蚀性特别重要。

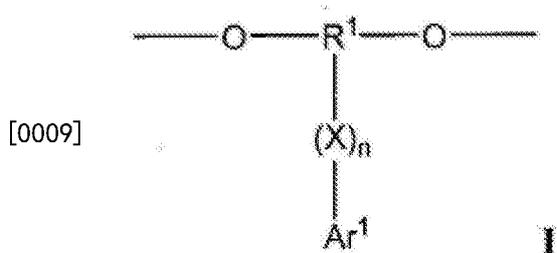
[0004] 因此,应该意识到本领域需要的是经改良的涂料组合物,其是在不有意使用双酚A的条件下制造的,但在金属基材上具有充足的耐腐蚀性以允许在食品接触应用中使用这种涂料组合物。

[0005] 概述

[0006] 基于源自双酚A的聚合物的包装涂料中的芳族成分可帮助提高这种聚合物的玻璃化转变温度(“Tg”),且还可帮助提高涂有基于这种聚合物的涂料组合物的金属基材的耐腐蚀性。对于不利用双酚单体制造的涂料组合物,可通过由包含芳族基团的一种或多种脂族二醇(或一种或多种这种二醇的二缩水甘油醚)形成聚合物来改善耐腐蚀性,其中所述芳族基团不源自或不可源自双酚单体。芳族基团可从最终聚合物骨架上垂下。芳族基团可还是或者相反是最终聚合物骨架的一部分并通过醚键与骨架相连。二醇的羟基基团可在相同或不同的碳原子上。聚合物可以是聚醚聚合物,或者含有多个醚键和其它键的共聚物。在一些实施方式中,聚醚化合物具有不含酯键的聚合物骨架。

[0007] 因此,一方面,本发明提供一种制品,所述制品包括食品或饮料容器或其一部分,并具有金属基材和涂覆在所述金属基材的至少一部分上的适合食品接触的涂层,其中所述涂层是由包含聚醚聚合物的涂料组合物形成的,所述聚醚聚合物具有聚合物骨架和优选地至少2000的数均分子量和至少30°C的玻璃化转变温度;其中所述聚合物含有至少两个在聚合物骨架中的醚键;所述聚合物基本上不含源自双酚A及其环氧化物的链段(且优选地基本上不含源自双酚单体或双酚单体的环氧化物的链段);并且是以下反应物的反应产物或者可源自以下反应物,所述反应物包括:(i)不源自多羟基酚或缩水甘油酯的含芳基或杂芳基的二环氧化物,和(ii)聚合物骨架扩链剂,其具有两个能够与环氧基团反应的官能团且与二环氧化物反应之后提供至少一个在聚合物骨架上的悬挂芳基或悬挂杂芳基,或者提供至少一个在聚合物骨架中并通过醚键与骨架相连的二价芳基或二价杂芳基。

[0008] 在一种实施方式中,二环氧化物或扩链剂包含以下所示的式I的链段:



[0010] 其中：

[0011] 式I中每个所示氧原子优选地存在于醚键中；

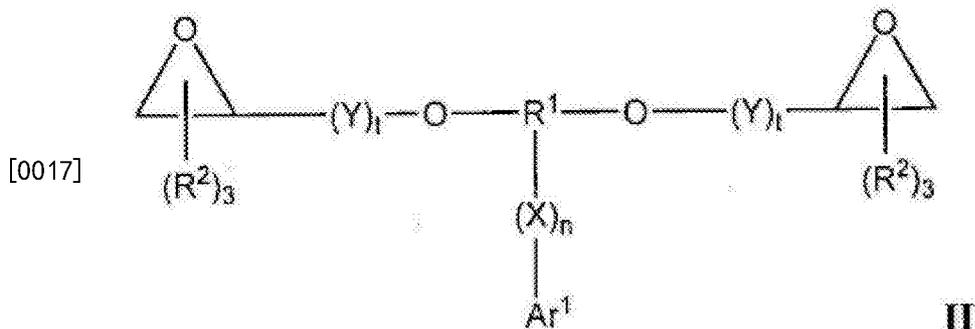
[0012] R^1 是具有1至约10个碳原子、例如2至约10个碳原子、2至约8个碳原子、2至约6个碳原子或3至约6个碳原子的三价有机基团(优选地是烷基或环烷基基团,其优选地不含芳基或杂芳基)；

[0013] X 是二价基团(例如,含碳基团、杂原子例如氧原子或硫原子、或含氮基团),优选具有1至约10个碳原子、例如1至约8个碳原子、1至约6个碳原子或2至约6个碳原子的二价有机基团；

[0014] n 为0或1;且

[0015] Ar^1 为芳基或杂芳基,其不含双酚单体链段,且优选地具有5、6、或最多约20个环碳原子。

[0016] 在一种实施方式中,二环氧化物具有以下所示的式II的结构：



[0018] 其中：

[0019] 式II中与 R^1 相连的每个所示氧原子优选地存在于醚键中；

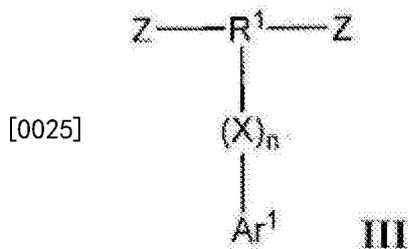
[0020] R^1 、 X 、 n 和 Ar^1 如式I中所限定；

[0021] Y ,若存在的话,独立地为包含至少一个碳原子、优选地2至约10个碳原子的二价有机基团；

[0022] 每个 t 均独立地为0或1;且

[0023] 每个 R^2 均独立地为氢原子或者可包含一个或多个杂原子的烃基,且优选地每个 R^2 均为氢原子。

[0024] 在一种实施方式中,扩链剂具有以下所示的式III的结构：



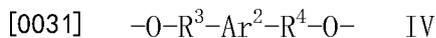
[0026] 其中：

[0027] R^1 、 X 、 n 和 Ar^1 如式I中所限定；且

[0028] 每个 Z 均独立地为环氧化物反应性官能团（例如，羟基或酸基团），或者两个 Z 片段可与 R^1 一起形成酸酐。

[0029] 在各种实施方式中，式I的链段、式II的二环氧化物或式III的扩链剂的原子量小于约500道尔顿。

[0030] 在另一种实施方式中，二环氧化物或扩链剂包含以下所示的式IV的链段：



[0032] 其中：

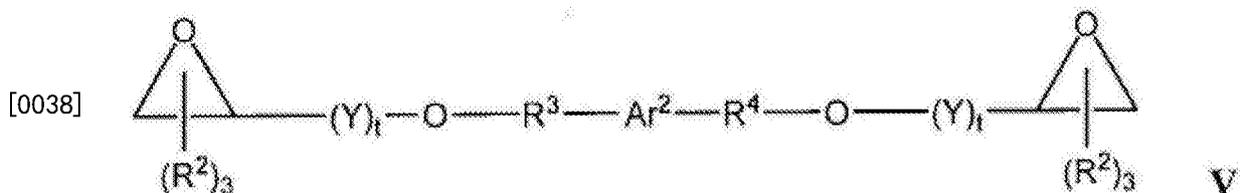
[0033] 式IV中与 R^3 和 R^4 相连的末端氧原子优选地存在于醚键中；

[0034] R^3 和 R^4 各自独立地为具有1至约10个碳原子的二价有机基团；

[0035] Ar^2 为二价的非酚类芳基或杂芳基，其不含源自双酚单体的链段，且优选地具有5、6、或最多约10个环碳原子。

[0036] 在式IV的扩链剂链段的一些实施方式中， R^3 、 R^4 或者 R^3 和 R^4 二者不含与 Ar^2 直接相连的酯键，且在一些实施方式中， R^3 、 R^4 或者 R^3 和 R^4 二者不含任何醚键。

[0037] 在一种实施方式中，二环氧化物具有以下所示的式V：



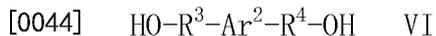
[0039] 其中：

[0040] 式V中与 R^3 和 R^4 相连的所示氧原子优选地存在于醚键中；

[0041] R^3 、 R^4 和 Ar^2 如式IV中所限定；且

[0042] Y 、 t 和 R^2 如式II中所限定。

[0043] 在一种实施方式中，扩链剂具有以下所示的式VI：



[0045] 其中：

[0046] R^3 、 R^4 和 Ar^2 如式IV中所限定；且

[0047] 前提条件是：式VI中的 $-\text{R}^3\text{OH}$ 和 $-\text{R}^4\text{OH}$ 基团是羟基（即，不是羧基）。

[0048] 在一些实施方式中，扩链剂是非双酚的酚类化合物，更优选地是二羟基单酚，所述二羟基单酚选自对苯二酚、间苯二酚、邻苯二酚、或者其单取代变体、二取代变体、三取代变体或四取代变体中的一种或多种。在一些这样的实施方式中，使扩链剂与具有式I链段的二环氧化物、式II的二环氧化物、具有式IV链段的二环氧化物、式V的二环氧化物、或其组合反

应。

[0049] 在各种实施方式中,式IV的链段、式V的二环氧化物或者式VI的扩链剂的原子量小于约500道尔顿。

[0050] 聚合物含有至少2个且优选地许多在聚合物骨架中的醚键,和至少1个且优选地许多在聚合物骨架上的悬挂芳基或悬挂杂芳基,或者至少1个且优选地许多在聚合物骨架中的二价芳基或二价杂芳基。不想受限于理论,所述芳基或杂芳基的存在可有助于提高聚合物T_g和改善在金属基材上的耐腐蚀性,并可提供其他期望的涂层性能。

[0051] 详细说明

[0052] 在本文中使用时,不使用数量词、“至少一种”以及“一种或多种”可互换使用。因此,比如,含稳定剂的涂料组合物可被解释为表示该涂料组合物包含“一种或多种”稳定剂。

[0053] 关于聚合物使用时,术语“骨架”表示一系列连续的共价结合原子,它们共同形成聚合物中的链(通常是最长链)。

[0054] 术语“双酚单体”是指具有两个亚苯基基团的多羟基多酚,所述亚苯基基团各自包括六元碳环和附接到环的碳原子的羟基基团,其中两个亚苯基基团的环通过长度为至多10个原子(通常是碳原子)的链相连且不共享任何共有的原子。术语“双酚单体”不包含二羟基单酚与连接化合物的加合物,所述连接化合物例如为不含源自双酚单体的任何结构单元的二酸或二环氧化物。因此,例如,通过以下成分的反应而形成的聚醚聚合物不含源自双酚单体的结构单元:(i)式II或V的双环氧化物,和(ii)2当量对苯二酚与1当量1,4-环己烷二甲醇二缩水甘油醚(“CHDMDGE”)反应的加合物。

[0055] 在说明书和权利要求中出现术语“包含”、“包括”及其变体时,这些术语不具有限定含义。

[0056] 术语“交联剂”是指能够在共聚物之间(例如,聚合物之间)或相同共聚物的两个不同区域之间形成共价连接的分子。

[0057] 术语“易开启端”是指罐端部(通常为食品或饮料容器的端部),其包括(i)易碎开口部分(对于一些饮料罐端部而言该开口部分用作饮用喷管),和(ii)用于使拉片附接于其上的铆接部分,以便于打开易碎开口部分来获取容纳在罐或容器内的产品。

[0058] 术语“雌激素活性”或“雌激素激动活性”指的是化合物通过与内源雌激素受体(通常是内源人类雌激素受体)相互作用来模拟类激素活性的能力。

[0059] 关于表面或涂层使用时,术语“食品接触”是指与食品或饮料产品接触或者适于与食品或饮料产品长期接触的制品(如,食品或饮料容器)的暴露表面(例如,未涂布的基材或基材上的涂层)。

[0060] 关于聚合物使用时,术语“官能团”是指能够(例如与另一种聚合物的分子、交联剂或盐)反应并从而改变聚合物性能的基团,所述性能包括例如分子量、溶解度、表面能、另外的反应性等的性能。

[0061] 关于涂料组合物或者涂有这种组合物的经涂布制品中的聚合物使用时,术语“玻璃化转变温度”或“T_g”是指在这种涂料组合物的任何固化之前获得的测量的T_g,且可如下所述利用差示扫描量热法(“DSC”)来测量。

[0062] 关于涂料组合物中的化合物使用时,术语“活动的”表示:当涂层(通常约为1mg/cm²)暴露于测试介质经过某一限定组的条件时(取决于最终用途),该化合物能够从涂料组

合物中提取出。这些测试条件的实例包括：在25℃下，将固化涂层暴露至HPLC-级乙腈24小时。其它实例包括：将固化涂层暴露至3重量%的乙酸(含水的酸性食品的模拟物)、10体积%的乙醇(含多达10%醇类的醇性食品的模拟物)、50体积%的乙醇(乳状食品的模拟物)、精馏过的橄榄油、或者橄榄油替代物例如95体积%的乙醇、异辛烷或改性聚苯醚(MMPO)。欧盟委员会指令82/711/EEC、93/8/EEC和97/48/EC中以及21CFR节175.300,第(d)和(e)段中陈述了示例性程序和限制。

[0063] 关于聚合物使用时,术语“非双酚类”表示:该聚合物基本上不含源自或可源自双酚单体的链段。

[0064] 关于聚合物使用时,术语“非酚类”表示:该聚合物基本上不含源自或可源自酚的链段。

[0065] 在“涂覆在表面或基材上的涂层”的语境中使用,术语“在……上”包括涂层直接地或间接地涂覆到表面或基材上。因此,例如,涂层涂覆到基材上的底漆层上构成涂覆在基材上的涂层。

[0066] 术语“有机基团”是指烃基基团(具有除了碳和氢之外的任选元素,例如氧、氮、硫和硅),其可被进一步归类为脂族基团、环状基团(例如,芳族基团和脂环族基团)、或脂族基团和环状基团的组合(例如,烷芳基和芳烷基基团)。术语“脂族基团”表示饱和或不饱和的线性或支化的烃基基团。该术语用于包括例如烷基、烯基和炔基基团。术语“烷基”表示饱和的线性或支化的烃基(例如,正丙基、异丙基)。术语“烯基”表示具有一个或多个碳碳双键的不饱和的线性或支化的烃基(例如,乙烯基)。术语“环状基团”表示闭环烃基,其被归类为脂环族基团或芳族基团,这二者均可包含杂原子。术语“脂环族基团”表示性能与脂族基团的那些性能类似的环状烃基基团。可以与其它基团相同或不同的基团可被称为“独立地”某物。考虑了在本发明所述化合物的有机基团上的取代。术语“基团”和“片段”被用来区分允许取代或可经取代的化学物质和不允许或不能被如此取代的那些。术语“基团”旨在描述所述特定片段以及描述包括所述片段的更广泛种类的被取代和未经取代的结构二者。因此,当使用术语“基团”来描述化学取代基时,所述化学物质包括未经取代的基团和下述基团,所述基团例如在链中具有O、N、Si或S原子(如在烷氧基中)以及具有羰基或其它常规取代。当使用术语“片段”来描述化合物或化学取代基时,仅旨在包括未经取代的化学物质。例如,短语“烷基基团”旨在不仅包括纯开链饱和烃烷基取代基(例如甲基、乙基、异丙基、叔丁基、庚基、十二烷基、十八烷基、戊基、2-乙基己基等),而且包括还带有本领域已知的其它取代基(例如羟基、烷氧基、烷基磺酰基、卤原子、氰基、硝基、氨基、羧基等)的烷基取代基。因此,“烷基基团”包括醚基、卤代烷基、硝基烷基、羧基烷基、羟基烷基、磺基烷基等。另一方面,短语“烷基片段”仅限于包括纯开链饱和烃烷基取代基(例如甲基、乙基、异丙基、叔丁基、庚基、十二烷基、十八烷基、戊基、2-乙基己基等)。

[0067] 关于聚合物使用时,术语“悬挂基团”是指在位于聚合物骨架的末端原子之间的一个或多个原子处附接到聚合物的基团(即,侧基)。通常,悬挂基团可以是官能团或非官能团。

[0068] 术语“多酚”是指具有至少两个亚苯基基团的多羟基物质,所述亚苯基基团各自包含六元碳环和至少一个附接到环的碳原子上的羟基基团,其中亚苯基基团的环不共享任何共有的原子。

[0069] 术语“优选的”和“优选地”是指在某些情况下可提供某些益处的本发明实施方式。然而,在相同或其它情况下,其它实施方式也可能是优选的。此外,一个或更多个优选的实施方式的叙述不意味着其它实施方式是无用的,也不旨在将其它实施方式排除在本发明范围外。

[0070] 关于可含有特定活动化合物的涂料组合物使用时,术语“基本上不含”表示:所述涂料组合物含有少于百万分之(ppm)1000份所列举的活动化合物。关于可含有特定活动化合物的涂料组合物使用时,术语“本质上不含”表示:所述涂料组合物含有少于百万分之(ppm)100份所列举的活动化合物。关于可含有特定活动化合物的涂料组合物使用时,术语“本质上完全不含”表示:所述涂料组合物含有少于百万分之(ppm)5份所列举的活动化合物。关于可含有特定活动化合物的涂料组合物使用时,术语“完全不含”表示:所述涂料组合物含有少于十亿分之20份(ppb)所列举的活动化合物。如果使用上述短语时不带有术语“活动的”(例如“基本上不含BPA化合物”),则本发明所述组合物含有少于上述量的化合物,无论所述化合物在涂料中是活动的或者与涂料的成分结合均是如此。当在本文中使用时,短语“不含”(在上述短语的语境之外)、“不含任何”诸如此类时,这种短语不旨在排除微量相关结构或化合物的存在,它们可作为环境污染物存在或者由于环境污染而存在。

[0071] 关于聚合物使用时,术语“末端基团”是指在聚合物骨架的一个或多个末端原子处附接到聚合物的基团。通常,末端基团将是官能团。

[0072] 此外在本文中,通过端点对数值范围的陈述包括该范围内包含的所有数字(例如1-5,包括1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5等)

[0073] 详细说明

[0074] 所公开的聚合物优选地是聚醚聚合物。所公开的聚合物通常通过使以下反应物一起反应来制备,所述反应物包括:(i)不源自多羟基酚的含芳基或杂芳基的二环氧化物,和(ii)聚合物骨架扩链剂,其具有两个能够与环氧基团反应的官能团。聚合物基本上不含源自双酚A及其环氧化物的链段。在一些实施方式中,聚醚聚合物还基本上不含源自双酚F、双酚S及其环氧化物中的任何或者所有的链段。在一些实施方式中,聚醚聚合物基本上不含源自双酚单体及其环氧化物的链段。在一些实施方式中,聚醚聚合物本质上不含雌激素活性高于或等于双酚S及其环氧化物的雌激素活性的结合的多羟基酚。在优选的实施方式中,聚合物、二环氧化物和扩链剂是非双酚类。在一些实施方式中,聚醚聚合物中的芳基或杂芳基是亚苯基。在一些实施方式中,聚醚聚合物中的杂芳基是亚呋喃基(furanyl)。

[0075] 通常,二环氧化物和扩链剂二者将各自为单体。相较于起始二环氧化物和扩链剂,所产生的聚醚聚合物将具有增加的分子量,多个醚键和在聚合物骨架上的至少一个悬挂芳基或杂芳基,或者在聚合物骨架中并通过醚键与聚合物骨架相连的至少一个芳基或杂芳基。在一些实施方式中,二环氧化物或扩链剂中的一种提供在聚合物骨架上的悬挂芳基或杂芳基且二环氧化物或扩链剂中的另一种提供在聚合物骨架中并通过醚键与聚合物骨架相连的芳基或杂芳基。在一些实施方式中,二环氧化物包含一个芳基或杂芳基,而在其它实施方式中,二环氧化物包含多个芳基或杂芳基。在一些实施方式中,聚合物包含至少25重量%或至少45重量%的芳基或杂芳基。在一些实施方式中,聚醚聚合物是酚类,而在其它实施方式中,聚醚聚合物是非酚类。在一些实施方式中,二环氧化物、扩链剂或二环氧化物和扩链剂二者是非酚类。在一些实施方式中,扩链剂是酚类,而二环氧化物是非酚类。在一些

实施方式中,二环氧化物是由含骨架或悬挂芳基或杂芳基的二醇形成的。

[0076] 合适的二环氧化物可从各种来源获得,并且可例如包括上文所示的式II和V的二环氧化物以及含上文所示的式I或IV的链段的二环氧化物。在一些实施方式中,二环氧化物是由含骨架或悬挂芳基或杂芳基的非双酚二醇形成的。可通过以下方法来制备一种特别方便的二环氧化物:使大量过量的表氯醇与一种或多种本文所公开的聚合物骨架扩链剂反应以提供具有末端氧杂环丙烷基团的二环氧化物。然后可使二环氧化物与同样的或另外的一种或多种本文所公开的聚合物骨架扩链剂进一步反应以提供所公开的聚醚聚合物。在许多情况下,合适的二环氧化物也可以商业获得。示例性的二环氧化物包括:表氯醇与含式I或IV的链段的化合物的反应产物,表氯醇与上文所示的式VI的化合物的反应产物,表氯醇与下文所述的聚合物骨架扩链剂的反应产物;香草醇的二缩水甘油醚;2,5-呋喃二甲醇的二缩水甘油醚;以及如公开的国际申请No. WO 2013/090702A2中所述的1,2-苯二甲醇二缩水甘油醚、1,3-苯二甲醇二缩水甘油醚、1,4-苯二甲醇二缩水甘油醚、1-苯基-1,2-乙二醇二缩水甘油醚和2-苯基-1,2-丙二醇二缩水甘油醚。虽然二缩水甘油醚形式的二环氧化物是优选的,但还预期可以使用二缩水甘油酯化合物(例如,通过表氯醇与下文所述的二酸扩链剂的反应形成的二环氧化物)。

[0077] 可以利用本领域普通技术人员熟知的技术进行聚合物骨架扩链剂和二环氧化物之间的反应。反应优选在碱性介质中进行。可通过向表氯醇中添加碱性物质(例如氢氧化钠或氢氧化钾,优选地处于化学计量过量)来获得期望的碱度。反应优选地在约50°C-150°C的温度下进行。加热优选地持续几个小时以完成反应,然后洗涤产物以不含盐和碱并纯化以除去副产物(例如,含氯物质和三官能副产物或更多官能的副产物)。例如美国专利号2,633,458中公开了这种反应的程序。

[0078] 所公开的聚合物骨架扩链剂包含两个能够与环氧基团反应的官能团。示例性的这种基团包括羟基、胺基、酸基、氯化酰基和酸酐基团,其中羟基、胺基和酸基是优选的且羟基是特别优选地。与芳基或杂芳基直接相连的羟基(例如,酚羟基)是优选的扩链剂羟基种类。示例性的扩链剂包括多羟基酚类(例如,以下所示的式VII的二羟基酚,例如邻苯二酚、对苯二酚、间苯二酚及其取代变体)、酚酸类、多羟基酚酯类(例如,通过二醇(例如乙二醇)与羟基苯甲酸(例如对-羟基苯甲酸)的反应获得的多羟基酚酯)、酚胺类、酰胺基二酚类、含上文所示的式I或IV的链段的扩链剂和具有上文所示的式VI的扩链剂。与二环氧化物反应后能够提供至少一个在聚合物骨架上的悬挂芳基或悬挂杂芳基的含羟基聚合物骨架扩链剂包括1-苯基-1,2-乙二醇(CAS No.93-56-1)、2-苯基-1,2-丙二醇(CAS No.4216-66-7)、2-苯基-1,3-丙二醇(CAS No.1570-95-2)、1-苯基-1,2-丙二醇(CAS No.1855-09-0)、1-苯基-1,3-丙二醇(CAS No.4850-49-1)、美国专利申请公开号US 2011/0178239 A1中所示的二醇、其对映体、其取代变体、其同系物、其取代变体、及其混合物。与二环氧化物反应后能够提供至少一个在聚合物骨架上的悬挂芳基或悬挂杂芳基的含胺基聚合物骨架扩链剂包括1-苯基乙二胺、1-苯基-1,3-丙二胺、2-苯基-1,3-丙二胺、其同系物、其取代变体、及其混合物。与二环氧化物反应后能够提供至少一个在聚合物骨架上的悬挂芳基或悬挂杂芳基的含酸基聚合物骨架扩链剂包括2-苯基戊二酸、3-苯基戊二酸、4-苯基戊二酸、其同系物、其取代变体、其酸性氯化物、其酸酐、及其混合物。

[0079] 能够提供至少一个在聚合物骨架中且通过醚键与聚合物骨架相连的二价芳基或

二价杂芳基的聚合物骨架扩链剂包括1,2-苯二甲醇 (CAS No.612-14-6)、1,3-苯二甲醇 (CAS No.626-18-6)、1,4-苯二甲醇 (CAS No.589-27-7)、1,4-苯二乙醇 (CAS No.5140-3-4)、1,3-苯二丙醇 (CAS NO.41009-85-2)、1,4-苯二丙醇 (CAS NO.19417-58-4)、2-(4-羟苯基)乙醇 (CAS No.510-94-0)、4,4'-(1,4-亚苯基)双(4-甲基-2-戊醇)、香草醇 (CAS No.498-00-0)、2,5-呋喃二甲醇 (CAS No.1883-75-6)、其对映体、及其混合物。

[0080] 不是二酚但包含或者能够提供可与环氧基团反应的酚羟基的聚合物骨架扩链剂包括2-(3-羟苯基)乙醇 (CAS No.13398-94-2)、2-羟基苯乙醇 (CAS No.7768-28-7)、2-羟基苯乙酸 (CAS No.614-75-5)、4-羟基-3,5-二甲氧基苯甲酸(丁香酸, CAS No.530-57-4)、香豆素 (CAS No.91-64-5)、上文提到的多羟基酚酯类、及其混合物。

[0081] 聚合物骨架扩链剂可以以其获得形式被使用,或者可在使用前被纯化。示例性纯化方法将取决于以下因素,包括所选择的扩链剂及其在所选择的与二环氧化物反应的温度下的物理状态(例如,固态或液态)。示例性纯化方法是本领域普通技术人员所熟知的,其包括用溶剂洗涤、溶剂提取、浮选、过滤、离心、蒸发、结晶、重结晶、分馏、电解、升华、吸附、蒸馏以及生物学方法(包括发酵、微生物和酶)。

[0082] 可以利用本领域普通技术人员熟知的技术进行聚合物骨架扩链剂和二环氧化物之间的反应。反应优选在如上文关于表氯醇反应所讨论的条件下进行。

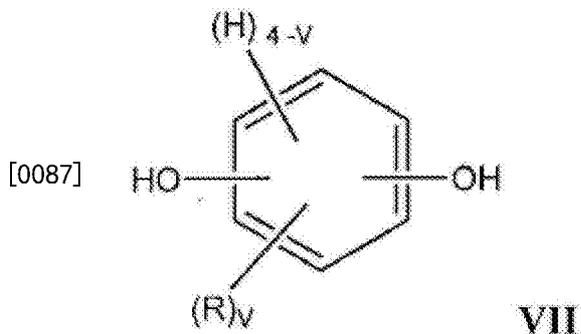
[0083] 聚醚聚合物可例如包含至少2个、至少4个、至少6个或至少8个且至多10个、至多12个或至多15个在聚合物骨架中的醚键。醚键的数目可影响性能例如聚合物极性。期望地,聚合物具有充足的极性以展示出在金属基材上良好的粘附性和润湿性。在一些实施方式中,聚醚聚合物具有低粘度。在其它实施方式中,聚醚聚合物具有高粘度并通过将聚合物溶解在合适的涂料溶剂中从而将其涂覆到期望的金属基材。

[0084] 聚醚聚合物优选地具有至少2000的数均分子量(Mn),并可例如具有至少约2500、至少约3000或至少约4000的Mn。聚醚聚合物分子量的上限一般取决于以下考虑,例如聚合物在所选择的涂料溶剂中的溶解极限,并且可例如为小于约20000、小于约10000、小于约8000或小于约6000的Mn值。在一种实施方式中,聚醚聚合物的Mn值与可商业获得的BPA-基环氧树脂材料(例如,能够例如从德克萨斯州休斯顿的Resolution Performance Products以商品名EPON 828、1001、1007和1009获得的那些)的Mn值相同或相似,因为这么做可简化产品重新配制和BPA物质去除。在一些实施方式中,聚醚聚合物的多分散指数为约2至约5。

[0085] 聚醚聚合物的Tg通常为至少30°C,优选地为至少60°C、至少70°C或至少80°C。Tg可例如还小于150°C、小于130°C或小于110°C。虽然不想受到任何理论的限制,但发明人认为:在于高温下蒸煮加工(retort processing)期间(例如,在处于或者高于约100°C的温度下,且有时伴随压力超过大气压)涂料组合物将接触食品或饮料产品的应用中,选择合适的Tg值可能特别重要,当蒸煮产品本质上更容易化学腐蚀时尤其如此(例如酸性食品或饮料)。

[0086] 如果期望,一种或多种共聚单体或共-低聚物还可以与用来产生所公开的聚醚聚合物(或者在聚醚聚合物初步形成后添加到其中)的反应物一起被包含以提升聚醚聚合物的分子量。例如,可利用各种二醇来建立分子量。二羟基酚是一种这类扩链剂且,如上所述,可被替代(或额外)用作与二环氧化物(例如,式I、II、IV或V的二环氧化物)组分反应中的“初级(primary)”扩链剂以建立分子量。在一些实施方式中,二羟基酚的分子量为约100道尔顿至约400道尔顿。示例性二羟基酚包括受阻二酚(例如,4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基

酚),如美国申请序列号13/570,743(Niederst等人‘743)中所述);具有低雌激素活性性的非取代二酚(例如,4,4’-(1,4-亚苯基双(丙烷-2,2-二基))二酚和2,2’亚甲基双(酚)),同样如Niederst等人‘743中所述;二酚,例如美国专利8,129,495 B2(Evans等人‘495)中所述的那些(例如,环己烷二甲醇的双-4-羟苯甲酸酯);和以下所示的式VII的二羟基化合物:



[0088] 其中:

[0089] 每个R,若存在的话,优选独立地为原子量优选地为至少15道尔顿的原子或基团,其优选地基本上与环氧基团不反应;

[0090] v为0-4;且

[0091] 两个或更多个R基团可任选地连接形成一个或多个环状基团。

[0092] 式VII的示例性二羟基化合物包括邻苯二酚和经取代的邻苯二酚(例如,3-甲基邻苯二酚、4-甲基邻苯二酚、4-叔丁基邻苯二酚等等);对苯二酚和经取代的对苯二酚(例如,甲基对苯二酚、2,5-二甲基对苯二酚、三甲基对苯二酚、四甲基对苯二酚、乙基对苯二酚、2,5-二乙基对苯二酚、三乙基对苯二酚、四乙基对苯二酚、叔丁基对苯二酚、2,5-二叔丁基对苯二酚等等);间苯二酚和经取代的间苯二酚(例如,2-甲基间苯二酚、4-甲基间苯二酚、2,5-二甲基间苯二酚、4-乙基间苯二酚、4-丁基间苯二酚、4,6-二叔丁基间苯二酚、2,4,6-三叔丁基间苯二酚等等);及其变体和混合物。另外的合适二羟基化合物在美国专利申请公布No.US 2013/0206756 A1(Niederst等人‘756)和国际申请No.WO 2013/119686 A1(Niederst等人‘686)中被公开。在一些实施方式中,双酚单体可被用作扩链剂。在这些实施方式中,所使用的任何双酚单体优选地具有低雌激素活性。示例性的这种双酚单体包括4,4’-亚甲基双(2,6-二-叔丁基苯酚)、2,2’-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、4,4’-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚)、4,4’亚丁基双(2-叔丁基-5-甲基苯酚)、螺二茛烷(spirobiindane)、双-(羟苯基)-N-苯基异吡啶啉酮、及其混合物。

[0093] 可用于提升聚醚聚合物分子量(且可用作“初级”扩链剂)的其它共聚单体或共-低聚物的非限制性实例包括二酸,例如己二酸、壬二酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、其酸酐、及其混合物;和二胺,例如环己烷二胺、异佛尔酮二胺、六亚甲基二胺、及其混合物。缩水甘油酯化合物也可用于提升聚醚聚合物分子量。然而,使用缩水甘油酯化合物可促进与高腐蚀性食品接触的涂层的水解,因此制造聚醚聚合物时,优选避免使用缩水甘油酯化合物和源自缩水甘油酯化合物的链段。

[0094] 也可通过以足以促进期望反应的量使用合适催化剂来增强分子量提升。示例性催化剂包括胺类、氢氧化物(例如,氢氧化钾)、磷盐等。目前优选的催化剂是磷催化剂。

[0095] 取决于具体实施方式,所产生的聚醚聚合物可以是无定形的或者至少半结晶的。如果期望,聚醚聚合物可包含分支。但在优选的实施方式中,聚醚聚合物是线性或基本上线

性的聚合物。

[0096] 取决于化学计量学和添加顺序,聚醚聚合物可具有源自二环氧化物的末端环氧基团;源自聚合物骨架扩链剂的末端羟基;或者源自其它共聚单体或共-低聚物(若使用的话)的末端基团。可使各种末端基团与多种其它反应性物质反应以形成期望的产物。例如,可以使环氧封端的聚醚聚合物与多胺或者其它环氧化物-反应性交联剂反应以形成热固性组合物;与脂肪酸反应以形成具有不饱和的(例如,可空气氧化的)反应性基团的可固化聚合物;与丙烯酸或甲基丙烯酸反应以形成可自由基固化的聚合物;或者与磷酸或磷酸反应以形成磷酸酯。反应物的类型和量以及这种反应的条件是本领域普通技术人员所熟知的。

[0097] 所公开的聚醚聚合物(或者由这种聚合物获得的反应产物)可以作为液体涂料组合物或者作为“固体”涂料组合物(例如,粉末基涂料组合物、挤出涂料组合物或层压涂料组合物)涂覆到多种基材上。液体涂料组合物(通常包含聚合物和液态载体)对于许多最终用途而言可为优选的,特别是对于用在热敏基材上或对于期望特别薄涂层的基材为优选的。示例性液态载体包括水、有机溶剂以及液态载体的混合物。示例性有机溶剂包括二醇醚、醇类、芳族烃或脂族烃、二元酯类、酮类、酯类等等。优选地,对此类载体进行选择以提供聚合物的分散体或溶液,可将额外添加剂与所述分散体或溶液合并以提供最终涂料配制物。在一种实施方式中,所公开的液体涂料组合物为溶剂基体系,所述体系包含不超过最低量的水(例如,少于2重量%的水)。所公开的溶剂基液体涂料组合物可例如包含至少20重量%的非挥发性组分(即,“固体”),并且更优选至少25重量%的非挥发性组分。所公开的溶剂基液体涂料组合物还可例如包含不多于50重量%的非挥发性组分,且更优选地不多于40重量%的非挥发性组分。对于这种有机溶剂基组合物,非挥发性成膜组分优选地包含至少50重量%的所公开聚醚聚合物、更优选地至少55重量%的所述聚合物、甚至更优选地至少60重量%的所述聚合物。对于这种有机溶剂基组合物,非挥发性成膜组分优选地包含不多于95重量%的所公开聚醚聚合物、更优选地不多于85重量%的所述聚合物。

[0098] 可例如如美国专利号3,943,187、4,076,676、4,212,781、4,247,439、4,285,847、4,413,015、4,446,258、4,517,322、4,963,602、5,296,525、5,527,840、5,830,952、5,922,817、7,189,787和8,092,876中以及美国专利申请公开号US 2005/0196629 A1中所述制备水基体系。水基涂料体系可任选地包含一种或多种有机溶剂,通常选择能混溶于水的有机溶剂。水基涂料组合物的液态载体体系将典型地包括至少50重量%,更典型地至少75重量%的水,在一些实施方式中包括多于90重量%或多于95重量%的水。可使用任何合适的技术使所公开的聚合物混溶于水。例如,聚合物可包括合适量的盐基团例如离子盐基团或阳离子盐基团(或能够形成这种盐基团的基团)以使聚合物混溶于水。被中和的酸性基团或碱性基团是优选的盐基团。例如,可通过在胺类或其它合适的碱(更优选地是叔胺)存在的情况下,组合环氧封端聚合物和酸官能聚合物来形成水分散性聚合物。如果期望,可在酸官能聚合物与环氧封端聚合物反应之前,将酸官能聚合物与胺类(例如,叔胺)或其它合适的碱组合以至少部分中和聚合物。在另一种实施方式中,可通过下述方法形成水分散性可自由基聚合的聚合物:使环氧封端聚合物与烯属不饱和酸性单体反应以形成酸官能聚合物,然后利用例如胺类(优选叔胺)或其它合适的碱中和酸官能聚合物。如果期望,可以使用酸酐代替酸性单体。这将还提供酸官能团(functionality),当将所述酸官能团与胺类或其它合适的碱组合以至少部分中和所述酸官能团时,将使得产物具有水分散性。

[0099] 所公开的水基组合物可例如包含至少15重量%的非挥发性组分。所公开的水基组合物还可例如包含不多于50重量%的非挥发性组分,且更优选地不多于40重量%的非挥发性组分。对于这种水基组合物,非挥发性成膜组分优选地包含至少5重量%的所公开聚醚聚合物、更优选地至少25重量%的所述聚合物、甚至更优选地至少30重量%的所述聚合物、最佳地至少40重量%的所述聚合物。对于这种水基组合物,非挥发性成膜组分优选地包含不多于70重量%的所公开聚醚聚合物、更优选地不多于60重量%的所述聚合物。

[0100] 所公开的聚合物可用作所公开的涂料组合物中的粘合剂聚合物。粘合剂聚合物的量可取决于多种考虑因素而有很大变化,所述考虑因素包括涂覆方法、其他成膜材料的存在、涂料组合物为水基体系还是溶剂基体系等等。对于液体基涂料组合物而言,基于涂料组合物中树脂固体的总重量,粘合剂聚合物将典型地构成至少10重量%、更典型地至少30重量%、甚至更典型地至少50重量%的涂料组合物。对于此类液体基涂料组合物而言,基于涂料组合物中树脂固体的总重量,粘合剂聚合物将典型地构成少于约90重量%、更典型地少于约85重量%并且甚至更典型地少于约70重量%的涂料组合物。

[0101] 优选的涂料组合物基本上不含活动的BPA和活动的双酚A二缩水甘油基醚(BADGE)、活动的双酚S(BPS)和活动的BPS二缩水甘油基醚(BADGE)、活动的双酚F(BPF)和活动的BPF二缩水甘油基醚,更优选地本质上不含这些化合物,且最优选地完全不含这些化合物。所公开的涂料组合物(且更优选地,其中所含的每种聚合物和任选成分)还优选地基本上不含结合的BPA、结合的BADGE、结合的BPS、结合的BPS二缩水甘油基醚、结合的BPF和结合的BPF二缩水甘油基醚,更优选地本质上不含这些化合物,且最优选地完全不含这些化合物。

[0102] 如上所述,在一些实施方式中,聚合物(更优选地涂料组合物)不含源自双酚单体的任何结构单元。通过避免在用于制造优选的本发明聚合物的物质中包含双酚单体,任何残余的未反应双酚单体不可能存在于含聚醚聚合物的组合物中或者从由这种组合物形成的涂层迁移。

[0103] 双酚单体的分子量典型地小于500道尔顿、更典型地小于400道尔顿、仍然更典型地小于350道尔顿。双酚单体的实例包括双酚A、双酚AP、双酚AF、双酚B、双酚BP、双酚C、双酚E、双酚F、双酚G、双酚I、双酚M、双酚P、双酚PH、双酚S、双酚TMC、双酚Z、4,4'-(丙烷-2,2-二基)双(2,6-二溴苯酚)、2,2-双(4-羟苯基)丙酸等。通常通过酚类化合物与酮类(例如,甲醛、乙醛、丙酮、环己酮、苯乙酮等)的反应来合成双酚单体。例如,可通过2当量苯酚与1当量丙酮的反应来合成双酚A。

[0104] 在一些实施方式中,涂料组合物包含丙烯酸组分,所述丙烯酸组分可任选地与聚醚聚合物共价连接。在一些实施方式中,丙烯酸组分可作为与聚醚聚合物共混的单独聚合物存在(除了可任选地与聚醚聚合物共价连接的任何丙烯酸组分之外)。在其中丙烯酸组分中的至少一些与聚醚聚合物共价连接的某些水基实施方式中,用于形成丙烯酸组分的丙烯酸单体的至少一部分优选地能够使聚醚聚合物可分散在水中。在这些实施方式中,丙烯酸组分优选地由包含一种或多种 α, β -不饱和羧酸的烯属不饱和单体混合物形成。

[0105] 涂料组合物可包含适合产生期望的膜或涂层性能的任意量的丙烯酸组分。在一些含丙烯酸组分的实施方式中,涂料组合物含量为至少约5重量%、更优选地至少约10重量%、甚至更优选地至少约15重量%的丙烯酸组分,这是基于用来制备丙烯酸组分的单体

混合物的重量相对于涂料体系中树脂固体的总重量而测定的。在这些实施方式中,涂料组合物优选地包含少于约95重量%、更优选地少于约75重量%、甚至更优选地少于约30-40重量%的丙烯酸组分。

[0106] 在一些实施方式中,聚合物是包含一种或多种聚醚部分和一种或多种丙烯酸部分二者的水分散性共聚物。例如,可形成具有结构E-L-A的水分散性聚合物,其中E是由本文所述聚醚聚合物形成的聚合物的环氧部分,A是聚合物的经聚合丙烯酸部分,且L是共价连接E和A的聚合物的连接部分。这种聚合物可例如由以下物质制备:(a) 优选地具有约2个环氧基团的本文所述聚醚聚合物,(b) 不饱和连接化合物,其优选地具有(i) 非芳族碳碳双键、非芳族共轭碳碳双键或碳碳三键和(ii) 能够与环氧基团反应的官能团(例如,羧基、羟基、氨基、酰胺基、巯基、或本领域普通技术人员熟知的其它环氧反应性基团)。优选的连接化合物包含12个或更少碳原子,其中山梨酸是优选的这种连接化合物的实例。丙烯酸部分优选地包含一个或多个盐基团或成盐基团(例如,酸基,例如存在于 α , β -烯属不饱和羧酸单体中)。可例如使用本发明的聚醚聚合物连同美国专利号5,830,952(Pedersen等人)或美国专利申请公开号2010/0068433 A1(Gibanel等人)中所公开的材料和技术来形成这种E-L-A聚合物。

[0107] 当所公开的涂料组合物包含具有合适反应性基团(例如,环氧基团、苯氧基基团或烯属不饱和基团)的聚合物时,优选地还使用一种或多种任选的固化剂(例如交联树脂,有时被称为“交联剂”)配制所述涂料组合物。特定交联剂的选择通常取决于要配制的特定产品。例如,一些涂料组合物被高度着色(例如金色涂料)。通常可使用本身倾向于具有淡黄色的交联剂配制这些涂料。与此相反,通常使用非黄色或不发黄的交联剂或仅使用少量黄色或泛黄的交联剂配制白色涂料。与含环氧基团的聚合物一起使用的这种固化剂的合适实例包括羟基-反应性固化树脂,例如酚醛塑料、氨基塑料、封闭或未封闭的异氰酸酯或它们的混合物。

[0108] 示例性酚醛塑料树脂包括醛类与酚类的缩合产物。甲醛和乙醛是优选的醛类。可使用多种酚类,包括苯酚、甲酚、对苯基苯酚、对叔丁基苯酚、对叔戊基苯酚和环戊基苯酚。

[0109] 示例性氨基塑料树脂是醛类(例如甲醛、乙醛、丁烯醛和苯甲醛)与含氨基或酰胺基基团的物质(例如尿素、三聚氰胺和苯并胍胺)的缩合产物。合适的氨基塑料交联树脂的实例包括但不限于苯并胍胺-甲醛树脂、三聚氰胺-甲醛树脂、醚化的三聚氰胺-甲醛和尿素-甲醛树脂。

[0110] 示例性的其它通常合适的固化剂包括封闭或未封闭的脂族、脂环族或芳香族的二价、三价或多价异氰酸酯,例如六亚甲基二异氰酸酯、环己基-1,4-二异氰酸酯等。通常合适的封闭异氰酸酯的其它非限制性实例包括异佛尔酮二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、亚苯基二异氰酸酯、四甲基二甲苯二异氰酸酯、亚二甲苯二异氰酸酯的异构体和它们的混合物。在一些实施方式中,可以使用Mn为至少约300、更优选地至少约650、甚至更优选地至少约1000的封闭异氰酸酯。聚合性封闭异氰酸酯在某些实施方式中是有用的。

[0111] 所用固化剂(即,交联剂)的水平将通常取决于固化剂的类型、烘烤时间和温度和粘合剂聚合物的分子量。如果使用交联剂,那么其存在量典型地为至多50重量%,优选地至多30重量%,更优选地至多15重量%,所述百分比基于涂料组合物中树脂固体的总重量。如果使用交联剂,那么其存在量优选地为至少0.1重量%,更优选地至少1重量%,甚至更优选

地至少1.5重量%，所述重量百分比基于全部树脂固体的重量。

[0112] 所公开的涂料组合物还可包括不会对涂料组合物或其固化涂层造成负面影响的其它任选聚合物。这种任选聚合物通常作为不反应的填充材料被包含，但它们也可作为反应性交联剂被包含，或者它们可以被包含以提供其它期望性能。这种任选的不反应的填料聚合物包括，例如聚酯、丙烯酸类、聚酰胺、聚醚和线性酚醛树脂 (novalacs)。或者，这种额外的聚合物材料或单体可与组合物的其它组分 (例如酸-官能或不饱和聚合物) 反应。如果期望，可将反应性聚合物并入所公开的组合物中，例如，用于为多种目的 (包括交联) 提供额外的官能团或以辅助将所公开的聚醚聚合物分散于水中。这种反应性聚合物的实例包括，例如官能化的聚酯、丙烯酸类、聚酰胺和聚醚。

[0113] 另一种优选的任选成分是增加固化速率的催化剂。催化剂的实例包括但不限于强酸包括磷酸、十二烷基苯磺酸 (DDBSA, 能够从Cytec以CYCAT 600形式获得)、甲磺酸 (MSA)、对甲苯磺酸 (pTSA)、二壬基萘二磺酸 (DNNSA) 和三氟甲磺酸；季铵化合物；含磷化合物；和锡、钛和锌化合物。具体实例包括但不限于四烷基卤化铵、四烷基或四芳基碘化磷或乙酸磷、辛酸锡、辛酸锌、三苯基膦和本领域普通技术人员已知的类似催化剂。如果使用催化剂，那么基于涂料组合物中非挥发性材料的重量，催化剂的存在量优选地为至少0.01重量%，更优选地至少0.1重量%。如果使用催化剂，那么基于涂料组合物中非挥发性材料的重量，催化剂的存在量优选地为不高于3重量%，更优选地不高于1重量%。

[0114] 另一种有用的任选成分是润滑剂 (例如蜡)，其通过赋予被涂覆的金属基材片润滑性而为制造装配式金属制品 (例如容器封闭物和食品或饮料罐端) 提供便利。合适润滑剂的非限制性实例包括，例如天然蜡 (例如巴西棕榈蜡或羊毛脂蜡)、聚四氟乙烯 (PTFE) 和聚乙烯型润滑剂。如果使用润滑剂，那么基于涂料组合物中非挥发性材料的总重量，润滑剂的存在量优选地为至少0.1重量%，且优选地为不高于2重量%，更优选地不高于1重量%。

[0115] 另一种有用的任选成分是颜料，例如二氧化钛。如果使用颜料，那么基于所公开涂料组合物中固体的总重量，所公开涂料组合物中颜料的存在量不高于70重量%，更优选地不高于50重量%，甚至更优选地不高于40重量%。

[0116] 表面活性剂可被任选地加入到所公开的涂料组合物中以帮助流动和润湿基材。表面活性剂的实例包括但不限于壬基酚聚醚和盐以及本领域普通技术人员已知的类似表面活性剂。如果使用表面活性剂，那么基于树脂固体的重量，表面活性剂的存在量优选地为至少0.01重量%，更优选地至少0.1重量%。如果使用表面活性剂，那么基于树脂固体的重量，表面活性剂的存在量优选地为不高于10重量%，更优选地不高于5重量%。

[0117] 所公开的涂料组合物还可包含不会对涂料组合物或其固化涂层造成负面影响的其它任选成分。这种任选成分通常包含在涂料组合物中以增强组合物美学效果；有利于制造、加工、处理或涂覆组合物；或者进一步改善涂料组合物或者其固化涂层的特定功能特性。例如，所公开的涂料组合物可根据需要任选包含不同于已提及那些的填料、染料、着色剂、调色剂、聚结剂、扩链剂、防腐蚀剂、流动控制剂、触变剂、分散剂、抗氧化剂、除氧材料、粘附促进剂、光稳定剂以及它们的混合物，以提供期望的膜特性。包括的每种任选成分的量优选足以起到其预期目的，但所述量不会对涂料组合物或者其固化涂层造成负面影响。

[0118] 所公开的聚醚聚合物和涂料组合物优选地基本上不含，本质上不含，本质上完全不含或完全不含卤原子、硫原子 (例如，硫化物)、铬酸盐或者其它物质，所述其它物质可赋

予食品或饮料异味、引起危险的或潜在危险的添加剂迁移到食品或饮料中、或者以其它方式使所公开的涂料组合物不适合用于包装食品和饮料。

[0119] 所公开的涂料组合物可作为单层涂层体系的层或者多层涂层体系的一层或多层存在。涂料组合物可被用作底部涂层、中间涂层、顶部涂层或它们的组合。特定层和整个涂层体系的涂层厚度将根据所用的涂布材料、基材、涂层涂覆方法和被涂覆制品的最终用途而变化。包括由所公开的涂料组合物形成的一层或多层的单层或多层涂层体系可具有任何合适的整体涂层厚度,但典型地将具有约1 μm 至约60 μm ,更典型地约2 μm 至约15 μm 的整体平均干涂层厚度。典型地,对于刚性金属食品或饮料罐应用来说,平均总涂层厚度将为约3 μm 至约10 μm 。用在食品或饮料容器的封闭物(例如,拧开金属封闭物)上的涂层体系可具有至多约15 μm 的平均总涂层厚度。在某些实施方式中,其中涂料组合物被用作鼓状容器(drum)(例如,用于食品或饮料产品的鼓状容器)上的内涂层,总涂层厚度可以为约25 μm 。

[0120] 用于形成刚性食品或饮料罐或其部分的金属基材的厚度通常在约125 μm 至约635 μm 的范围内。电镀锡钢、冷轧钢和铝通常被用作食品或饮料罐或其部分的金属基材。在利用金属箔基材形成例如包装制品的实施方式中,金属箔基材的厚度可甚至薄于上述厚度。

[0121] 可在基材形成制品(例如食品或饮料容器或其部分)之前或之后,将所公开的涂料组合物涂覆在基材上。在一种实施方式中,提供了形成食品或饮料罐的方法,该方法包括:将本文所述的涂料组合物涂覆在金属基材上(例如将组合物涂覆在平面卷材或片形式的金属基材上),硬化组合物,以及使基材形成(例如通过冲压)包装容器或其部分(例如食品或饮料罐或其部分)。例如,可在这种方法中形成表面具有所公开涂料组合物的固化涂层的两件式罐或三件式罐或其部分,例如铆接饮料罐端部(例如,苏打罐或啤酒罐)。在另一种实施方式中,提供了形成食品或饮料罐的方法,该方法包括:使金属基材形成(例如,通过冲压)包装容器或其部分(例如食品或饮料罐或其部分),将本文所述的涂料组合物涂覆在此类包装容器或者其部分的内侧、外侧或者内侧和外侧两个部分,以及使组合物硬化。所公开的聚醚聚合物特别适于用在此类食品或饮料容器的内侧或内部部分上,以及用于涉及食品或饮料与金属基材长期接触的其他应用。示例性的此类应用包括两件式拉伸食品罐、三件式食品罐、食品罐端部、变薄拉伸食品或饮料罐、饮料罐端部、易拉罐端部、拧开闭合结构盖等等。

[0122] 在将涂料组合物涂覆到基材上之后,可以利用各种工艺对组合物进行固化,所述工艺包括例如通过常规或对流方法的烘箱烘烤,或者提供适合固化涂层的高温的任意其他方法。固化过程可以以分离的步骤进行或以组合的步骤进行。例如,可以在环境温度下干燥基材以使涂料组合物保留大部分未交联的状态。然后,可加热被涂基材以使组合物完全固化。在某些情况下,可以在一个步骤中干燥并固化所公开的涂料组合物。

[0123] 固化条件将因涂覆方法和预期的最终用途而异。固化工艺可以在任何适当的温度下进行,包括例如在约100 $^{\circ}\text{C}$ 至约300 $^{\circ}\text{C}$ 、更典型地约177 $^{\circ}\text{C}$ 至约250 $^{\circ}\text{C}$ 范围内的烘箱温度。如果金属卷材是要涂布的基材,那么被涂涂料组合物的固化可以例如通过如下进行:经合适的时间加热被涂金属基材至优选地高于约177 $^{\circ}\text{C}$ 的峰值金属温度("PMT")。更优选地,经合适的时间(例如,约5-900秒)加热被涂金属卷材至至少约218 $^{\circ}\text{C}$ 的PMT。

[0124] 提供如下实施例以帮助理解本发明,其不应被解释为限制本发明的范围。除非另有声明,所有份和百分比都以重量计。可利用各种测试评估聚合物例如实施例中所述那些

聚合物,所述测试包括:

[0125] 差示扫描量热

[0126] 通过首先将包含感兴趣聚合物的液体树脂组合物涂覆到铝片材板上来制备用于差示扫描量热(DSC)测试的样品。然后,将该板在Fisher ISOTEMP™电烘箱中149℃下烘烤20分钟来去除挥发性材料。在冷却至室温之后,从该板上刮下样品,称重到标准样品盘中,并利用标准DSC加热-冷却-加热方法进行分析,其中将样品在-60℃下进行平衡,然后以每分钟20℃的速度加热至200℃,冷却至-60℃,然后再次以每分钟20℃加热至200℃。由最后热循环的热谱计算T_g值,其中在转变的拐点处测量T_g。

[0127] 耐溶剂性

[0128] 涂层的“固化”或交联的程度可被测量为对溶剂的抵抗力,所述溶剂诸如甲基乙基酮(MEK)或异丙醇(IPA)。该测试如ASTM D5402-93中所述执行。记录往复擦洗(即,一次来回运动)的次数。

[0129] 全局提取

[0130] 全局提取测试被设计为对可潜在迁移出涂层并且进入封装在经涂布罐中的食品内的活动材料的总量进行评估。通常使经涂布的基材在多种条件下经受水或溶剂共混物来模拟给定的最终用途。

[0131] 可使用采用欧盟委员会指令82/711/EEC、93/8/EEC和97/48/EC中所述程序,并使用3%乙酸(重量/体积)作为含水的酸性食品的模拟物,并且10体积%、50体积%和95体积%的乙醇溶液分别作为醇性食品、乳状食品和脂肪食品的模拟物,来评估提取。将经涂布的板切成2x12.5cm的条。将条对折并放在125mL玻璃广口瓶中。对于每个测试,评估至少两个样品。用100mL食品模拟溶液填充广口瓶,然后用聚四氟乙烯膜覆盖并用塑料盖密封。将上述广口瓶和重量相似的对照广口瓶放置在烘箱或高压釜中持续指令中规定的时间,然后移除并冷却,上述对照广口瓶中含有食品模拟溶液但不含经涂布板的条。将模拟溶液转移到干净、经称重的125mL玻璃广口瓶中,然后蒸发溶液至干燥。从关于测试样品测量的残余物中减去关于对照溶液测量的残余物并计算迁移(以mg/dm²涂层计)。

[0132] 提取也可使用21CFR节175.300,第(e)(4)(xv)段中所述的程序进行评估,但具有按照用于制备食品接触通知的FDA公开“Guidelines for Industry”(行业指南)的修改以确保最坏情形下的性能:1)将醇含量增大至10重量%并且2)将填充的容器在37.8℃下保持10天的平衡周期。用10重量%含水乙醇填充经涂布饮料罐并且使该饮料罐经受巴氏灭菌条件(65.6℃)2小时,然后在37.8℃下保持10天平衡周期。提取物量的确定如21CFR节175.300,第(e)(5)段中所述来确定,并且基于具有355毫升(ml)体积的283.9cm²的罐(无端部)的表面积来计算ppm值。优选涂层给出小于50ppm的全局提取结果,更优选小于10ppm的结果,并且甚至更优选小于1ppm的结果。最优选地,全局提取结果最佳地为不可检测的。

[0133] 粘附性

[0134] 可进行粘附性测试来评估涂层是否粘附至经涂布的基材。粘附力测试使用SCOTCH™ 610条带(可得自明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Company of Saint Paul, Minnesota))根据ASTM D3359的测试方法B来进行。粘附性通常以0-10的标度进行评级,其中等级“10”指示没有粘附失效,等级“9”指示90%的涂层保持粘附,等级“8”指示80%的涂层保持粘附,以此类推。10的粘附等级通常为商业性可行涂层所需的。

[0135] 抗发白性

[0136] 抗发白性测量涂层抵抗各种溶液攻击的能力。通常,通过被吸收到经涂布膜上的水量来测量发白。当膜吸收水时,其通常变得浑浊或看上去为白色的。发白通常使用0-10的标度在视觉上测量,其中等级“10”指示不发白并且等级“0”指示膜完全白化。至少7的发白等级通常为商业上可行涂层所需的并且最佳地为9或更高。

[0137] 耐加工性或耐蒸煮性

[0138] 这是在将经涂布的基材与液体如水一起暴露在热和压力下之后其涂层完整性的量度。蒸煮性能并非对所有食品和饮料涂层都是必需的,但对于在蒸煮条件下封装的一些产品类型来说是所需的。测试通过使经涂布的基材经受从105°C至130°C范围内的热以及从0.7kg/cm²至1.05kg/cm²范围内的压力并保持15分钟至90分钟的时间而实现。对于本发明的评价而言,可将经涂布的基材浸入去离子水中并且经受121°C的热和1.05kg/cm²的压力并保持90分钟的时间。随后可如上所述对经涂布的基材进行粘附性和发白测试。在需要蒸煮性能的食品或饮料应用中,10的粘附性等级和至少7的发白等级通常为商业上可行涂层所需的。

[0139] 耐开裂-反向冲击性

[0140] 耐反向冲击性测量经涂布的基材经受在受到具有半球状头部的钢冲压机冲击时遇到的变形的能力。对于本发明的评价而言,可使用BYK-GARDNER™“overall”弯曲和冲击测试仪(可得自毕克-加特纳公司(Byk-Gardner, Inc.))使经涂布的基材经受6.35N-m的力并且在视觉上对其进行微开裂或微压裂(通常称为开裂)的评级。将试样在未经涂布侧或反面侧上进行冲击。等级10指示未出现裂纹而表明有足够的柔性和固化。等级0指示完全失效。商业上可行的涂层优选对反向冲击测试显示出轻微裂纹或无裂纹。

[0141] 206端部制造

[0142] 该测试为涂层制造能力的量度。标准206规格罐端部由经涂布的钢板成型于压机中。对各端部进行初始失效评价。随后将各端部浸入包含69份去离子水、20份无水硫酸铜、10份浓盐酸和1份DOWFAX™ 2A1表面活性剂(可得自陶氏化学公司(Dow Chemical Company))的硫酸铜溶液中保持10分钟。记录未腐蚀的端部周长的百分比。

[0143] 食品模拟物测试

[0144] 由经涂布板形成的冲压标准202规格端部的耐受性通过在121°C和1.05kg/cm²下将其在三种食品模拟物中处理(蒸煮)60分钟进行评价。三种食品模拟物为去离子水、在去离子水中的1重量%乳酸溶液以及在去离子水中的2重量%氯化钠和3重量%乙酸的溶液。在121°C和1.05kg/cm²下对附加模拟物,即去离子水中2%的氯化钠,进行处理保持90分钟。如上所述执行粘附性测试。在视觉上对发白和腐蚀进行评级。

[0145] 实施例1

[0146] 二环氧化物与聚合物骨架扩链剂的反应

[0147] 在一系列试验中,可以使下表I中所示的二缩水甘油醚(“DGE”)化合物与聚合物骨架扩链剂反应以提供具有至少一个在聚合物骨架上的悬挂芳基或悬挂杂芳基的聚醚聚合物:

[0148] 表1

[0149]

样本编号	缩水甘油醚	聚合物骨架扩链剂
1-1	1-苯基-1,2-乙醇二缩水甘油醚	1-苯基-1,2-乙二醇
1-2	1-苯基-1,2-乙醇二缩水甘油醚	对苯二酚
1-3	1-苯基-1,2-乙醇二缩水甘油醚	4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚)
1-4	2-苯基-1,2-丙醇二缩水甘油醚	2-苯基-1,2-丙二醇
1-5	2-苯基-1,2-丙醇二缩水甘油醚	对苯二酚
1-6	2-苯基-1,2-丙醇二缩水甘油醚	4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚)
1-7	2-苯基-1,3-丙醇二缩水甘油醚	2-苯基-1,3-丙二醇
1-8	2-苯基-1,3-丙醇二缩水甘油醚	对苯二酚
1-9	2-苯基-1,3-丙醇二缩水甘油醚	4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚)
1-10	1-苯基-1,2-丙醇二缩水甘油醚	1-苯基-1,2-丙二醇
1-11	1-苯基-1,2-丙醇二缩水甘油醚	对苯二酚
1-12	1-苯基-1,2-丙醇二缩水甘油醚	4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚)
1-13	1-苯基-1,3-丙醇二缩水甘油醚	1-苯基-1,3-丙二醇
1-14	1-苯基-1,3-丙醇二缩水甘油醚	对苯二酚
1-15	1-苯基-1,3-丙醇二缩水甘油醚	4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚)

[0150] 实施例2

[0151] 二环氧化物与聚合物骨架扩链剂的额外反应

[0152] 在一系列试验中,可以使下表II中所示的DGE化合物与聚合物骨架扩链剂反应以提供具有至少一个在聚合物骨架中并通过醚键与骨架相连的芳基或杂芳基的聚醚:

[0153] 表2

[0154]

样本编号	二缩水甘油醚	聚合物骨架扩链剂
2-1	1,2-苯二甲醇二缩水甘油醚	1,2-苯二甲醇
2-2	1,2-苯二甲醇二缩水甘油醚	对苯二酚
2-3	1,2-苯二甲醇二缩水甘油醚	4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚)
2-4	1,3-苯二甲醇二缩水甘油醚	1,3-苯二甲醇
2-5	1,3-苯二甲醇二缩水甘油醚	对苯二酚
2-6	1,3-苯二甲醇二缩水甘油醚	4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚)
2-7	1,4-苯二甲醇二缩水甘油醚	1,4-苯二甲醇
2-8	1,4-苯二甲醇二缩水甘油醚	对苯二酚
2-9	1,4-苯二甲醇二缩水甘油醚	4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚)
2-10	1,4-苯二乙醇二缩水甘油醚	1,4-苯二乙醇
2-11	1,4-苯二乙醇二缩水甘油醚	对苯二酚
2-12	1,4-苯二乙醇二缩水甘油醚	4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚)
2-13	1,3-苯二丙醇二缩水甘油醚	1,3-苯二丙醇
2-14	1,3-苯二丙醇二缩水甘油醚	对苯二酚
2-15	1,3-苯二丙醇二缩水甘油醚	4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚)
2-16	1,4-苯二丙醇二缩水甘油醚	1,4-苯二丙醇
2-17	1,4-苯二丙醇二缩水甘油醚	对苯二酚
2-18	1,4-苯二丙醇二缩水甘油醚	4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚)
2-19	2-(4-羟苯基)乙醇二缩水甘油醚	2-(4-羟苯基)乙醇
2-20	2-(4-羟苯基)乙醇二缩水甘油醚	对苯二酚
2-21	2-(4-羟苯基)乙醇二缩水甘油醚	4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚)
2-22	2-(3-羟苯基)乙烷二缩水甘油醚	2-(3-羟苯基)乙醇
2-23	2-(3-羟苯基)乙烷二缩水甘油醚	对苯二酚
2-24	2-(3-羟苯基)乙烷二缩水甘油醚	4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚)
2-25	2-羟基苯乙醇二缩水甘油醚	2-羟基苯乙醇
2-26	2-羟基苯乙醇二缩水甘油醚	对苯二酚

[0155]

样本编号	二缩水甘油醚	聚合物骨架扩链剂
2-27	2-羟基苯乙醇二缩水甘油醚	4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚)
2-28	2-羟基苯乙酸二缩水甘油醚	2-羟基苯乙酸
2-29	2-羟基苯乙酸二缩水甘油醚	对苯二酚
2-30	2-羟基苯乙酸二缩水甘油醚	4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚)
2-31	2-羟基苯乙酸二缩水甘油醚	香豆素
2-32	4-羟基-3,5-二甲氧基苯甲酸二缩水甘油醚	4-羟基-3,5-二甲氧基苯甲酸
2-33	4-羟基-3,5-二甲氧基苯甲酸二缩水甘油醚	对苯二酚
2-34	4-羟基-3,5-二甲氧基苯甲酸二缩水甘油醚	4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚)
2-35	4,4'-(1,4-亚苯基)双(4-甲基-2-戊烷)二缩水甘油醚	4,4'-(1,4-亚苯基)双(4-甲基-2-戊醇)
2-36	4,4'-(1,4-亚苯基)双(4-甲基-2-戊烷)二缩水甘油醚	对苯二酚
2-37	4,4'-(1,4-亚苯基)双(4-甲基-2-戊烷)二缩水甘油醚	4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚)

[0156] 实施例3

[0157] 涂料组合物

[0158] 为了生产实施例3的涂料组合物,利用重量比为1:1的环己烷和AROMATIC 150™溶剂的混合物将实施例1样本编号1至6和实施例2样本编号1至13中的每种聚醚聚合物减至非挥发性含量为35%。然后加入20% (固体/固体)的来自Cytec Surface Specialties的PHENODUR™ PR 612交联剂,随后加入0.1% (固体/固体)H₃PO₄,作为在丁醇中的10%溶液加入。所产生的酸催化的80/20聚醚/酚配制物可被涂布在金属基材上,例如,0.25标准规格75#马口铁(“ETP”)和75#无锡钢(“TFS”)。可使用尺寸合适的线绕型刮棒涂布机进行涂布以提供干燥后将具有约7-7.8gm/m²的干膜厚度的涂层。可例如在烧燃气的压力通风箱式烘炉中在403°F(~206°C)下烘烤涂料组合物12分钟以固化涂层。

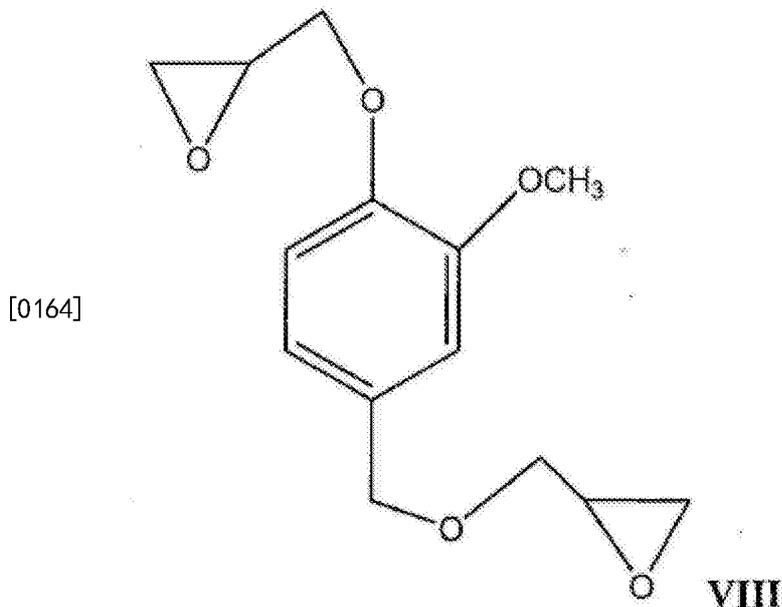
[0159] No. 202卫生食品罐端部可由经涂布的板形成。可给予每个罐端部1.6N-m(14英寸-磅)反向冲击试验,其中使用0.9Kg(2磅)重量从恰当高度落到端盖未涂布侧的中心。还可以将端盖浸在初始温度为180°F(82°C)的腐蚀性食品中并在120°F(~49°C)下储存2周。2周后,可将端盖从食品中移出,然后用水清洗,并评估粘附性、腐蚀、污点和发白。

[0160] 实施例4

[0161] 合成香草醇的二缩水甘油醚

[0162] 将下列成分装入配备有完全冷凝器和搅拌器的烧瓶中:75g (0.48651摩尔) 香草醇 (CAS No.498-00-0)、450.12g (4.865摩尔) 表氯醇 (CAS No.106-89-8) 和11.08g (0.04865摩尔) 苄基三乙基氯化铵 (CAS No.56-37-1)。在室温下搅拌混合物4小时。使产物温度降至0℃并在强烈搅拌下加入在583.8g水中的291.9g (7.298摩尔) NaOH的溶液。在强烈搅拌的同时,将温度维持在0℃持续1小时,然后维持在15-20℃持续8小时。

[0163] 为了分离和洗涤有机相,加入200ml水和500ml三氯甲烷。分离后除去水。通过添加200ml水再次洗涤有机溶液。分离后,利用无水硫酸钠干燥有机相。过滤后,蒸发溶剂,然后以94.5%产率获得了122g黄色粘性液体产物。通过核磁共振 (NMR) 波谱法鉴定产物,并通过质谱法证实产物为香草醇的二缩水甘油醚,且具有以下所示的式VIII:



[0165] 可以使这种二缩水甘油醚与表1中所示的任何聚合物骨架扩链剂反应以提供可用于配制如例如实施例3中所述的涂料组合物的聚醚聚合物。

[0166] 实施例5

[0167] 合成1,4-苯二甲醇的二缩水甘油醚

[0168] 利用Hu等人, Synthesis and Characterization of Thermosetting Furan-Based Epoxy Systems, Macromolecules 2014, 47, 3332-3342, 3335 (2014年5月9日) 中所述的程序制备1,4-苯二甲醇的缩水甘油醚 (样本编号为2-7)。产物具有以下所示的式IX:

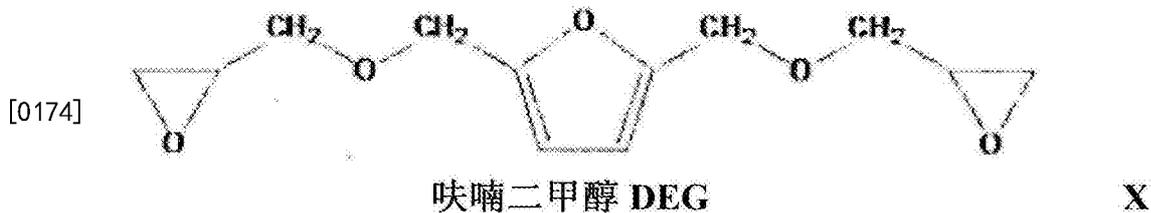


[0170] 可以使这种二缩水甘油醚与表1中所示的任何聚合物骨架扩链剂反应以提供可用于配制如例如实施例3中所述的涂料组合物的聚醚聚合物。

[0171] 实施例6

[0172] 合成2,5-呋喃二甲醇的二缩水甘油醚

[0173] 利用Hu等人(同上)在3335中所述的程序制备2,5-呋喃二甲醇的二缩水甘油醚。产物具有以下所示的式X:



[0175] 可以使这种缩水甘油醚与表1中所示的任何聚合物骨架扩链剂反应以提供可用于配制例如如实施例3中所述的涂料组合物的聚醚聚合物。

[0176] 实施例7

[0177] 香草醇的缩水甘油醚与聚合物骨架扩链剂的反应

[0178] 在配备有搅拌器、完全冷凝器和氮气流0.25升玻璃反应器中,装载下表3中列出的成分并在搅拌条件下在氮气中在140℃下加热。在140℃下,加入催化剂。使温度缓慢升高至170℃。放热后,温度升高至180℃。使产物维持在该温度直至环氧当量达到下文所示的理论值。冷却后,加入稀释剂。

[0179] 表3

[0180]

	对比样本(份)	样本1(份)
香草醇的缩水甘油醚(实施例4)	50	50
双酚A	38.2	0
4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚)	0	42.7
磷催化剂	0.04	0
胺催化剂	0	0.3
理论环氧当量,g	3,508	3,430
测量的环氧当量,g	3,650	4,012

[0181] 实施例8

[0182] 具有悬挂芳基的二环氧化物与聚合物骨架扩链剂的反应

[0183] 在配备有搅拌器、完全冷凝器和氮气流0.25升玻璃反应器中,装载下表4中列出的成分并在搅拌条件下在氮气中在140℃下加热。在140℃下,加入催化剂。使温度缓慢升高至170℃。放热后,温度升高至190℃。使产物聚醚聚合物维持在该温度直至环氧当量达到下文所示的理论值。冷却至160℃后,加入稀释剂。

[0184] 表4

[0185]

	样本1(份)
具有悬挂芳基的二环氧化物	50
4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚)	38.6

胺催化剂	0.18
SOLVESSO™ 150溶剂 (ExxonMobil)	59.2
甲氧基乙酸丙酯 (DOWANOL™ PMA, Dow Chemical Co.)	29.6
理论环氧当量	3,463
测量的环氧当量	3,549
粘度 (落球) -25℃	12.6P
非挥发物含量 (1g, 30分钟, 180℃)	49.7%

[0186] 实施例9

[0187] 涂料组合物

[0188] 使用下表5中列出的成分制备涂料组合物。在搅拌的同时，向实施例8的聚醚聚合物中加入催化剂预混合物。均化后，加入酚树脂。搅动15分钟后，利用溶剂混合物将粘度调节至80-100秒Afnor 4 (20℃)。24小时后，将产生的清漆涂布在马口铁基材 (2,8/2,8) 上并将经涂布的基材放置在200℃的电通风炉中10分钟以产生具有5-7g/m²的平均干膜厚度的经固化涂层。

[0189] 表5

	样本 1 (份)	样本 2 (份)
[0190] 实施例 8 的聚醚聚合物	68.2	68.2
甲阶酚醛树脂交联剂	23	11.35
在丙二醇甲基醚中 10%的	6.5/3/0.75	6.5/3/0.75
[0191] 二甲苯/丁醇/H ₃ PO ₄		
二甲苯/丁醇	7.1/3.5	6.8/3.2

[0192] 然后使实施例9的经固化涂层经受各种涂层性能测试，测试结果报告于下表6中。

[0193] 表6

[0194]

	样本 1 的涂层	样本 2 的涂层
MEK 耐溶剂性(往复擦洗次数)	95	87
楔形弯曲(未断裂涂层%)	85.6%	86
蒸煮前的孔隙度	32 毫安	22 毫安
水蒸煮后的孔隙度	45 毫安	34 毫安
在 3%乙酸水溶液中蒸煮后的孔隙度	43 毫安	28 毫安
在 1% NaCl 水溶液中蒸煮后的孔隙度	49 毫安	26 毫安

[0195] 如此描述本发明的优选实施方式后,本领域技术人员容易意识到,在本文中找到教导可适用于在所附权利要求范围内的其它实施方式。所有列出专利、专利文件和出版物的全部公开内容(包括实施例中所使用的成分和原材料的产品说明手册、技术数据表以及材料安全数据表)均通过引用并入本文犹如单独并入一样。